



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CAIO LUIS SANTOS SILVA**

**“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA  
SUPOORTADA EM MATERIAIS CARBONÁCEOS PARA A  
REAÇÃO DE WGS”**

Salvador - Bahia  
Fevereiro / 2018

CAIO LUIS SANTOS SILVA

**“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA  
SUPPORTADA EM MATERIAIS CARBONÁCEOS PARA A  
REAÇÃO DE WGS”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Professora Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela

Salvador - Bahia  
Fevereiro / 2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

SANTOS SILVA, CAIO LUIS  
DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA  
SUPPORTADA EM MATERIAIS CARBONÁCEOS PARA A REAÇÃO DE  
WGS / CAIO LUIS SANTOS SILVA. -- SALVADOR, 2018.  
121 f. : il

Orientadora: MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA.  
Tese (Doutorado - QUÍMICA) -- Universidade Federal  
da Bahia, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2018.

1. hidrogênio. 2. platina. 3. materiais  
carbonáceos. 4. WGSR. I. RANGEL SANTOS VARELA, MARIA  
DO CARMO. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

CAIO LUIS SANTOS SILVA

“Desenvolvimento de catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos para a reação de WGS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel Santos Varela *Maria do Carmo Rangel*  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lilian Maria Tosta Simplício *Liliana Tosta*  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Tereza Simone Mascarenhas Santos *Tereza S. M. Santos*  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens *C. F. das Virgens*  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Robert Newton Silva Henriques Magalhães *R. N. S. Magalhães*  
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Instituto Federal da Bahia

Salvador, 28 de fevereiro de 2018.

## AGRADECIMENTOS

À toda minha família, em especial aos meus pais Reinilton e Ana Nelma, minha irmã Ana Katharyna e meu sobrinho Yago, por todo amor, carinho e confiança que depositaram em mim.

À minha companheira Tamires Milhazes, pelo amor, compreensão e incentivo durante a realização desse trabalho.

À profa. Maria do Carmo Rangel, pela grande amizade e pelos ensinamentos para o meu crescimento profissional e pessoal durante toda a minha trajetória na pós-graduação.

Ao Prof. Fabio Ribeiro da *Purdue Univeristy* (West Lafayette-IN, EUA), por todo o carinho e zelo que teve comigo no período em que estive residindo nos Estados Unidos.

Aos membros e ex-membros do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT), que colaboraram de forma direta e indireta na realização deste trabalho, que são: André, Camila, Cláudio Taranto, Erlan, Geciane, Haroldo, Hilma, Ivoneide, Jadson, Leonardo Brito, Lílian, Lindaura, Márcia, Maria Luiza, Olívia, Peterson e Saulo. Em especial, a Sarah, Sirlene e João Victor pela grande ajuda e amizade.

Aos membros do *Purdue Catalysis Center*, em especial a Yanran Cui, Jonatan Albarracin, Juan Quintana e Viktor Cybulskis.

Aos professores que participaram da banca examinadora.

Ao prof. José Roque por ter cedido o laboratório 108 do IQ para a preparação dos suportes e catalisadores.

Ao Prof. Luiz Pontes, por todo o ensinamento durante a organização do 18° CBCat e pelas análises de difração de raios X.

Ao LAMUNE pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, em especial ao técnico Tenilson.

A todos os docentes do Instituto de Química da UFBA que contribuíram para minha formação, em especial, ao prof. Lafaiete Cardoso e aos colegas do DFQ.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente, Bira, Claudio, Michel, Luciana, Conceição, Uchôa, Eunice, Suzi, Braulio (*in memoriam*) e Tiago.

Aos meus queridos ex-alunos de QUIA16, QUI012 e QUIA30, por todo o incentivo, carinho e por acreditarem no meu trabalho enquanto professor.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro nas bolsas de doutorado concedidas.

Meu muito obrigado a todos por possibilitarem essa experiência enriquecedora e gratificante, da maior importância para meu crescimento como ser humano e profissional.

*“You can get it if you really want  
You can get it if you really want  
You can get it if you really want  
But you must try, try and try, try and try...  
You'll succeed at last, I know it”  
Jimmy Cliff (1972)*

SILVA, Caio Luis Santos. DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA EM MATERIAIS CARBONÁCEOS PARA A REAÇÃO DE WGS. 121 f. il. 2018. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

## RESUMO

Nos últimos anos, devido à necessidade de garantir o suprimento de energia através de tecnologias de conversão de energia mais limpas e mais eficientes, o interesse pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGS, *water gas shift reaction*) tem aumentado, especialmente devido ao seu papel nas células a combustível. A fim de obter materiais alternativos para essa reação, foram desenvolvidos catalisadores de platina suportada em matrizes carbonáceas funcionalizadas, tais como nanotubos de carbono, carvões ativados e carbono nanoestruturado. As amostras de carvão ativado foram obtidas por meio de ativação química, enquanto o carbono nanoestruturado foi sintetizado pela técnica de moldagem sequencial. Foram empregados nanotubos de carbono comerciais. Esses materiais passaram por etapas de purificação e funcionalização com hidrogênio, dietilamina e ácido acético. A platina foi adicionada aos suportes via impregnação úmida incipiente. Os catalisadores foram avaliados na WGS a 1 atm e foram determinadas as velocidades de reação, as energias de ativação e as ordens de reação utilizando uma mistura de processo contendo 6,8% CO, 8,5% CO<sub>2</sub>, 37,0% H<sub>2</sub>, 22,0 H<sub>2</sub>O, condição que simula um reformador de uma célula a combustível. Concluiu-se que os métodos de purificação e funcionalização empregados promoveram: (i) a redução da estabilidade térmica dos sólidos; (ii) a eliminação e/ou redução de impurezas; (iii) a incorporação de grupos funcionais superficiais e (iv) a diminuição do grau de cristalinidade e da área superficial específica dos suportes. Estes resultados se devem, principalmente, à criação de defeitos nos materiais em decorrência da inserção dos grupos superficiais e/ou ao colapso parcial/total das estruturas porosas dos sólidos. Todos os catalisadores apresentaram teores de platina próximos aos nominais e foram ativos na reação de WGS. Foi constatado que o tipo do material carbonáceo e as funcionalizações influenciaram a atividade catalítica da platina. Nos catalisadores suportados em nanotubos de carbono, a funcionalização teve uma influência negativa na performance das amostras. Por outro lado, nos carvões ativados e nos carbonos nanoestruturados houve um aumento da atividade catalítica devido aos processos de purificação e funcionalização.

**Palavras-chave:** hidrogênio, platina, materiais carbonáceos, WGS

SILVA, Caio Luis Santos. DEVELOPMENT OF CARBON-SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS FOR WGSR. 121 p. il. 2018. PhD Thesis – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

## ABSTRACT

In the last years, the interest for the water gas shift reaction (WGSR) have increased especially due to the need of supplying energy through technologies cleaner and more efficient, and to its role in fuel cells. In order to obtain alternative materials for this reaction, catalysts made of platinum supported on functionalized carbon matrices, such as carbon nanotubes, activated carbons and nanostructured carbon were studied in this work. Activated carbon was obtained by chemical activation, while nanostructured carbon was synthesized by the sequential template technique and commercial carbon nanotubes were employed. These different carbonaceous materials were purified and functionalized with hydrogen, diethylamine and acetic acid. Platinum was added to the supports via incipient wet impregnation. The catalysts were evaluated in the WGSR at 1 atm and reaction rates, activation energies and reaction orders were determined using a process gas containing 6.8% CO, 8.5% CO<sub>2</sub>, 37.0% H<sub>2</sub>, 22.0 H<sub>2</sub>O, simulating a reformer of a fuel cell. Based on all characterizations carried out in this study, it was concluded that the purification and functionalization methods employed in the work promoted: (i) the reduction of the thermal stability of the solids; (ii) the elimination and/or reduction of impurities; (iii) the incorporation of surface functional groups and (iv) the decrease in the degree of crystallinity and the specific surface area of the supports. These results are mainly due to the creation of defects in materials due to the insertion of the surface groups and/or partial/total collapse of the porous structures. All the catalysts showed platinum contents close to the nominal value and were active in the WGS reaction. It was found that the type of carbonaceous material and the type functionalization substantially influenced the catalytic activity of platinum. In the series of catalysts supported on carbon nanotubes, the functionalization had a negative influence on the performance of the samples. On the other hand, in the series of activated carbons and nanostructured carbons there was an increase in catalytic activity due to purification and functionalization processes.

**Keywords:** hydrogen, platinum, carbon, WGSR



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Temperatura média global e concentração de dióxido de carbono na atmosfera nos últimos anos. — Temperatura e — concentração de dióxido de carbono antes da revolução industrial. ....	22
Figura 2. Projeção do consumo mundial de energia primária .....	23
Figura 3. Representação esquemática do funcionamento da célula a combustível do tipo PEM. ....	25
Figura 4. Fluxograma das principais tecnologias de produção de hidrogênio. ....	27
Figura 5. Esquema da produção de hidrogênio no processo de reforma acoplado com a reação de deslocamento .....	31
Figura 6. Esquema da instalação industrial das duas etapas da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água .....	32
Figura 7. Efeito da temperatura na constante de equilíbrio da reação de deslocamento. ....	32
Figura 8. Efeito da razão vapor d'água/monóxido de carbono (R), na conversão de equilíbrio de CO em função da temperatura. ....	34
Figura 9. Efeito de água condensada no catalisador comercial de Cu/Zn/Al. ....	40
Figura 10. Rendimento a dióxido de carbono, obtido a 300 °C, utilizando uma mistura de reforma (100 mL/min de 10% de CO, 10% de CO <sub>2</sub> , 20% de H <sub>2</sub> O, 30% de H <sub>2</sub> e 30% de Ar) e uma mistura padrão (100 mL/ min de 10% de CO, 20% de H <sub>2</sub> O e 70% de Ar) sobre os catalisadores (100 mg). ....	41
Figura 11. Conversão de monóxido de carbono na reação de deslocamento sobre catalisadores contendo 1 e 2% de platina suportada em céria em função da temperatura. ....	44
Figura 12. Polimorfos de carbono. ....	46
Figura 13. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado. ....	47
Figura 14. Exemplos de possíveis grupos superficiais oxigenados presentes no carvão ativado. ....	48
Figura 15. Esquema ilustrando a síntese de carbono em forma de zeólita (ZTC) juntamente com imagens de microscopia eletrônica de transmissão da zeólita Y e do ZTC. As barras na escala das micrografias eletrônicas de transmissão correspondem a 10 nm. As esferas pretas e vermelhas correspondem aos átomos de carbono e oxigênio, respectivamente. ....	50

Figura 16. Esquema ilustrando a formação de um nanotubo de carbono a partir da folha de grafite. ....	51
Figura 17. Representação esquemática dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e dos nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM). ....	52
Figura 18. Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente de nanotubos de carbono. ....	53
Figura 19. Ilustração do teste catalítico da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Em que: (a) válvulas de seleção; (b) controladores de vazão mássica; (c) fornos; (d) condensadores e (e) bombas de pistão. ....	64
Figura 20. Curvas de termogravimetria dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE). ....	68
Figura 21. Curvas de termogravimetria dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE). ....	70
Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do mesocarpo do coco verde <i>in natura</i> . ....	71
Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura do mesocarpo do coco verde carbonizado (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes. ....	71
Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com hidrogênio (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes. ....	72
Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com dietilamina (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes. ....	72
Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com ácido acético (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes. ....	72
Figura 27. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE). ....	74
Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura do carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) com aumento de 1.000 vezes. ....	75

Figura 29. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).....	76
Figura 30. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).....	77
Figura 31. Espectros de FTIR dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).....	79
Figura 32. Espectros de FTIR dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) e dos catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE). ....	81
Figura 33. Espectros de FTIR dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e dos catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).....	82
Figura 34. Espectros Raman dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).....	84

Figura 35. Espectros Raman dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).....	86
Figura 36. Espectros Raman dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).....	88
Figura 37. Difratoformas de raios X dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE). Os símbolos (○) representam os picos da fase grafite, (▲) os picos da fase $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ e (◇) os picos da fase $Pt(OH)_2(NH_3)_2(H_2O)_2$ .....	89
Figura 38. Difratoformas de raios X dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE). Os símbolos (○) representam os picos da fase grafite, (▲) os picos da fase $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ e (◇) os picos da fase $Pt(OH)_2(NH_3)_2(H_2O)_2$ .....	91
Figura 39. Difratoformas de raios X dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE). Os símbolos (○) representam	

os picos da fase grafite hexagonal, ( $\blacktriangle$ ) os picos da fase $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ e ( $\diamond$ ) os picos da fase $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	92
Figura 40. Isotermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).....	93
Figura 41. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE).....	95
Figura 42. Isotermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).....	96
Figura 43. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).....	97
Figura 44. Isotermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).....	98
Figura 45. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).....	99
Figura 46. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).....	101
Figura 47. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em carbono nanoporoso não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com	

hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).....	102
Figura 48. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).....	103
Figura 49. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).....	106
Figura 50. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE)..	107
Figura 51. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE). .....	108
Figura 52. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).....	109
Figura 53. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).....	110
Figura 54. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE). .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos e características das células a combustível. ....	24
Tabela 2. Energia específica de diversos combustíveis. ....	26
Tabela 3. Produção mundial de hidrogênio de acordo com a procedência. ....	28
Tabela 4. Expressões cinéticas da reação de HT-WGS .....	35
Tabela 5. Expressões cinéticas da reação de LT-WGS .....	35
Tabela 6. Esquema dos mecanismos regenerativo e associativo da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. $\theta$ = sítio ativo desocupado; * indica uma espécie adsorvida. ....	36
Tabela 7. Requisitos do catalisador de deslocamento para aplicações móveis e industriais .....	39
Tabela 8. Pureza e procedência dos reagentes e gases empregados na preparação dos catalisadores. ....	56
Tabela 9. Nomenclatura e descrição das amostras obtidas. ....	60
Tabela 10. Condições utilizadas nos ensaios cinéticos na reação de WGS. ....	65
Tabela 11. Composição elementar dos suportes baseados em carvão ativado. ....	73
Tabela 12. Composição elementar dos suportes baseados em carbono nanoestruturado. ....	75
Tabela 13. Composição elementar dos suportes baseados em nanotubos de carbono. ...	76
Tabela 14. Teor de platina nos catalisadores estudados. ....	78
Tabela 15. Conteúdo dos grupos superficiais oxigenados nas amostras, obtidos pelo método de titulação Boehm. ....	83
Tabela 16. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em carvão ativado. ....	85
Tabela 17. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em carbono nanoestruturado. ....	86
Tabela 18. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em nanotubos de carbono. ....	88
Tabela 19. Propriedades texturais dos suportes baseados em carvão ativado. ....	94
Tabela 20. Propriedades texturais dos suportes baseados em carbono nanoestruturado. ....	96
Tabela 21. Propriedades texturais dos suportes baseados em nanotubos de carbono. ...	99
Tabela 22. Áreas superficiais específicas dos suportes e catalisadores. ....	100

Tabela 23. Parâmetros cinéticos dos catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos na reação de WGS.....	104
---	-----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

CA – Carvão ativado

CO-PROX – *Carbon monoxide preferential oxidation* – reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy* – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HTS – *High Temperature Shift*

IEA – *International Energy Agency*

LTS – *Low Temperature Shift*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFC – *Mass flow controllers* – Controladores de vazão mássica

NOOA – *National Oceanic and Atmospheric Administration*

NTC – Nanotubos de carbono

NTCPM – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTCPS – Nanotubos de carbono de paredes simples

PEMFC ou PEM – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

PFR – *Plug flow reactor* – Reatores de fluxo em pistão

PSA – *Pressure Swing Absorption*

Sg – Área superficial específica

TPR – *Temperature-programmed reduction* – Redução à temperatura programada

WGSR – *Water Gas Shift Reaction* – Reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.3	COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E OS PROBLEMAS AMBIENTAIS.....	22
2.4	TECNOLOGIA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	24
2.5	HIDROGÊNIO: O COMBUSTÍVEL DO FUTURO.....	26
2.6	AS ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	27
<b>2.6.1</b>	<b>Os processos de reforma.....</b>	<b>28</b>
2.7	A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA.....	30
<b>2.7.1</b>	<b>A termodinâmica da reação de deslocamento .....</b>	<b>32</b>
<b>2.7.2</b>	<b>A cinética e os mecanismos da reação de deslocamento.....</b>	<b>34</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Catalisadores empregados industrialmente na reação de deslocamento..</b>	<b>37</b>
<b>2.7.4</b>	<b>Requisitos dos catalisadores de deslocamento para emprego em células a combustível.....</b>	<b>38</b>
<b>2.7.5</b>	<b>Desenvolvimento de catalisadores alternativos contendo metais nobres para a reação de deslocamento.....</b>	<b>40</b>
2.8	CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS .....	46
<b>2.8.1</b>	<b>Características e propriedades dos carvões ativados .....</b>	<b>47</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Características e propriedades dos carbonos nanoestruturados.....</b>	<b>49</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Propriedades e características dos nanotubos de carbono.....</b>	<b>51</b>
2.9	FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS .....	52
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>56</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES BASEADOS EM PLATINA SUPORTADOS EM MATERIAIS CARBONÁCEOS .....	56
<b>3.1.1</b>	<b>Suportes baseados em carvões ativados obtidos a partir da biomassa .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Suportes baseados em carbonos nanoestruturados obtidos por moldagem sequencial .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Suportes baseados em nanotubos de carbono .....</b>	<b>58</b>

3.1.4	Purificação e funcionalização dos materiais carbonáceos.....	58
3.1.5	Catalisadores metálicos suportados em materiais carbonáceos funcionalizados .....	59
3.1.6	Nomenclatura das amostras.....	59
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES .....	60
3.2.1	Termogravimetria.....	60
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva .....	61
3.2.3	Espectrometria de absorção atômica .....	61
3.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	61
3.2.5	Espectroscopia Raman .....	62
3.2.6	Difração de raios X .....	62
3.2.7	Medida de área superficial específica e porosidade.....	62
3.2.8	Método de titulação de Boehm .....	62
3.3	AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	68
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES .....	68
4.1.1	Termogravimetria.....	68
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva .....	70
4.1.3	Espectrometria de absorção atômica .....	78
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	78
4.1.5	Método de titulação Boehm .....	82
4.1.6	Espectroscopia Raman .....	84
4.1.7	Difração de raios X .....	89
4.1.8	Medida de área superficial específica e porosidade.....	93
4.2	AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA....	101
4.2.1	Avaliação da estabilidade dos catalisadores no meio reacional.....	101
4.2.2	Determinação da energia de ativação e das ordens aparentes de reação	103
5	CONCLUSÕES.....	112
6	PERSPECTIVAS.....	113

<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
----------	--------------------------	------------

## 1 INTRODUÇÃO

A grande utilização de combustíveis fósseis, para atender às necessidades globais de energia, tem provocado diversos problemas ambientais em todo o mundo, devido à emissão de diversos poluentes, durante a queima dos combustíveis. Visando a assegurar o abastecimento mundial de energia por meio de tecnologias de conversão mais limpas e mais eficientes, a utilização de hidrogênio obtido a partir de fontes renováveis em células a combustível é uma opção promissora para a redução dos impactos ambientais provocados pelos combustíveis fósseis.

Industrialmente, o hidrogênio é produzido através dos processos de reforma de hidrocarbonetos (por exemplo, metano), álcoois e carvão. Qualquer que seja o processo de reforma empregado (a vapor, parcial, seca ou autotérmica), o efluente do reator contém misturas de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e vapor d'água, além do reagente remanescente. Entretanto, o monóxido de carbono é prejudicial às células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), por envenenar irreversivelmente os eletrodos de platina (FARRAUTO et al., 2003). Dessa forma, é essencial a sua remoção da corrente gasosa, rica em hidrogênio, antes de alimentar as células a combustível.

Uma maneira eficiente e largamente empregada de purificar essa corrente é através da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, WGSR (*Water Gas Shift Reaction*), representada pela Equação 1 (ARAÚJO; RANGEL, 2000; SILVA et al., 2013).



A reação de WGS é reversível, moderadamente exotérmica ( $\Delta H^\circ = -41,1 \text{ kJ/mol}$ ) e termodinamicamente favorável em temperaturas mais baixas, de acordo com o princípio de Le Chatelier (RATNASAMY; WAGNER, 2009). Além disso, é considerada uma etapa importante em muitos processos industriais, tais como a síntese da amônia, síntese de hidrocarbonetos via reação de Fischer-Tropsch e em processos de refino de petróleo (hidrotratamento e hidrocrackeamento) (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005).

Industrialmente, a reação é conduzida em duas etapas, devido às limitações termodinâmicas e cinéticas. No primeiro leito, a reação é realizada em altas temperaturas (*High Temperature Shift*, HTS), na faixa de 300 a 500 °C, sobre um catalisador de óxido

de ferro promovido por óxido de cromo e óxido de cobre. Em seguida, a reação é conduzida em baixas temperaturas (*Low Temperature Shift*, LTS), na faixa de 200 a 300 °C, utilizando catalisadores de óxido de cobre contendo óxido de zinco e óxido de alumínio (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005).

Embora estes catalisadores venham sendo comercializados e empregados com êxito nas indústrias químicas, a ativação prévia, a piroforicidade e a propensão ao envenenamento tornam inviáveis a utilização desses materiais em sistemas de células a combustível (SHORES; DELUGA, 2003). Dessa forma, há a necessidade de novos catalisadores para a WGS, o que tem incentivado muitos pesquisadores em todo o mundo. Por outro lado, o emprego da reação de deslocamento, em células a combustível, tem criado a necessidade de catalisadores mais ativos e seletivos que aqueles usados industrialmente.

Visando a atender essa demanda, diversos catalisadores contendo metais preciosos foram avaliados na reação de deslocamento (LIM; BAE; KIM, 2009; QUERINO; BISPO; RANGEL, 2005; RATNASAMY; WAGNER, 2009; SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010), com o objetivo de obter sistemas com elevada atividade e estabilidade ao ar, operando em temperaturas na faixa de 250 a 400 °C e apresentando alta tolerância a impurezas, principalmente ao enxofre (FARRAUTO et al., 2003).

Neste contexto, os materiais carbonáceos se apresentam como candidatos promissores como suportes, devido à alta área superficial específica, aos poros de tamanho controlável, à fácil funcionalização e à elevada estabilidade térmica e química, proporcionando a elevada dispersão dos sítios ativos (AUER et al., 1998; BORGES; RANGEL, 2013; LIMA et al., 2013; SERP, 2003; SERP; FIGUEIREDO, 2009; VELOSO; RANGEL, 2009; YANG; CHIANG; BURKE, 2011).

Considerando estes aspectos, neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores baseados em platina suportada em materiais carbonáceos funcionalizados, tais como nanotubos de carbono, carvões ativados e carvões nanoestruturados para a geração de hidrogênio, através da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, visando a obter materiais mais ativos e estáveis que aqueles descritos na literatura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos eficientes e não tóxicos destinados à purificação de hidrogênio através da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1. Avaliar o efeito da adição de platina nas propriedades texturais e estruturais de sólidos baseados em materiais carbonáceos funcionalizados.

2.2.2. Estudar o efeito de diferentes materiais carbonáceos funcionalizados como suportes de catalisadores de platina na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR).

2.2.3. Investigar os parâmetros cinéticos de catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.3 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E OS PROBLEMAS AMBIENTAIS

Atualmente, o mundo tem se deparado com diversos problemas ambientais provenientes do aquecimento global, propiciado pelo aumento da concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, tais como metano, óxido nitroso e dióxido de carbono. Como ilustrado na Figura 1, o teor de dióxido de carbono na atmosfera e a temperatura média do planeta apresentam uma forte correlação entre si. Pode-se verificar que a concentração atmosférica de dióxido de carbono em 2016 (401 ppm) ultrapassou, de modo significativo, a faixa natural dos últimos anos. Como consequência, a temperatura média da superfície global aumentou drasticamente durante os últimos vinte anos, com um aumento da temperatura média de 0,9 °C (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA), 2016).

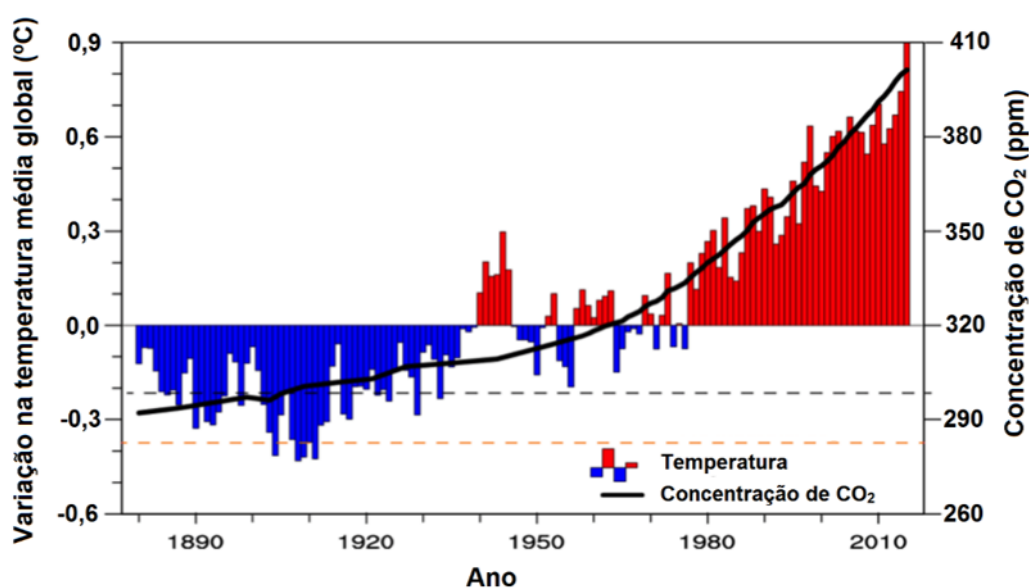


Figura 1. Temperatura média global e concentração de dióxido de carbono na atmosfera nos últimos anos. — Temperatura e — concentração de dióxido de carbono antes da revolução industrial (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA), 2016).

A geração e o uso da energia são os maiores responsáveis pelo aquecimento global, uma vez que a maior parte da energia utilizada é proveniente da queima de combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão). Entretanto, os problemas com a



geração e a utilização de energia não estão relacionados apenas ao aquecimento global, mas também a outras questões ambientais como a poluição do ar, a chuva ácida, a destruição de florestas e a emissão de substâncias radioativas (WHITE, 2015).

Dessa forma, o fornecimento de energia acessível e ambientalmente sustentável apresenta-se como um grande desafio na primeira metade deste século. Isso se deve ao fato de que a população mundial deverá aumentar por um fator de 36%, atingindo aproximadamente 8 bilhões de pessoas em 2040 (GONZALO; MUNOZ; SANTOS, 2013). Além disso, o consumo global de energia primária deverá aumentar em 65%, alcançando 827 quadrilhões de BTU durante o mesmo período, conforme ilustrado na Figura 2. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2013; U.S. ENERGY INFORMATION AGENCY, 2013).

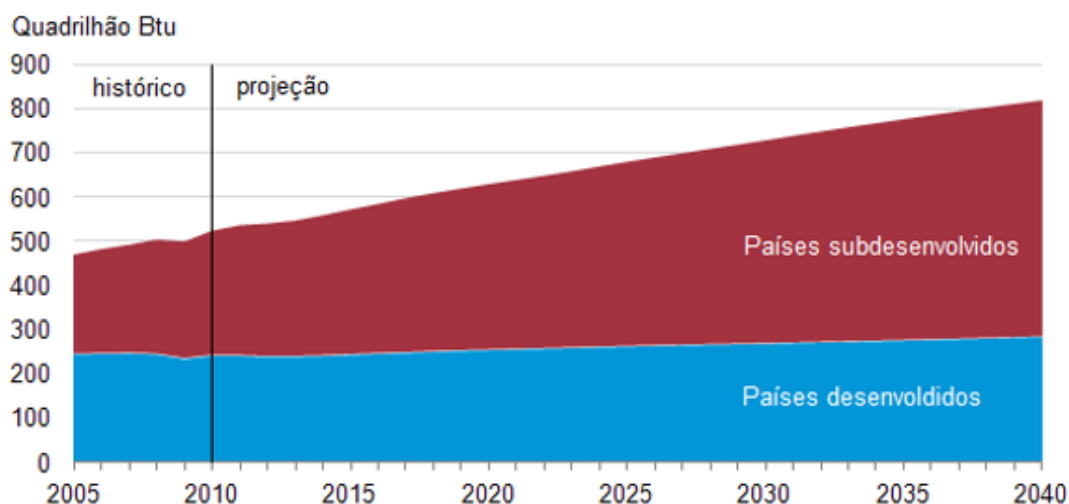


Figura 2. Projeção do consumo mundial de energia primária. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2013).

Estima-se que, com a expectativa da diminuição do fornecimento de petróleo em nível mundial (MOHR et al., 2015), o desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia irá se tornar cada vez mais importante, em 2050. Tendo em vista a necessidade de se garantir o suprimento de energia, através de tecnologias de conversão de energia mais limpas e mais eficientes, que reduzam a emissão de gases causadores do efeito estufa, as células a combustível surgem como uma das alternativas mais promissoras.

## 2.4 TECNOLOGIA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química do combustível (gás ou líquido) em energia elétrica, evitando as limitações mecânicas e termodinâmicas dos tradicionais motores de combustão interna (LUCIA, 2014). Esses dispositivos são fontes limpas e eficientes de energia elétrica para aplicações de pequeno e grande porte, móveis e estacionárias. As células a combustível são consideradas como os motores promissores para aplicações em automóveis e outros equipamentos, por causa da sua maior eficiência, em comparação com os tradicionais motores de combustão interna (65% versus 35%, respectivamente) e por não emitir gases causadores do efeito estufa (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005).

Existe uma variedade de células a combustível, dependendo das aplicações, sendo as principais (LUCIA, 2014): Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC), Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC ou PEM), Célula a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell*, AFC), Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC), e Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC). A Tabela 1 apresenta as características dos principais tipos de células a combustível em desenvolvimento (LUCIA, 2014).

Tabela 1. Tipos e características das células a combustível (LUCIA, 2014).

<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito (espécie transportadora)</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>	<b>Aplicações</b>
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60 – 90	Espaçonaves Aplicações militares
Membrana trocadora de prótons (PEMFC)	Polímero Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 – 90	Veículos automotores Espaçonaves
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 – 200	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW)
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 – 700	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW
Óxido sólido (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 – 900	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW

As características da PEMFC, tais como baixa temperatura de operação, baixo peso e adequação para operações descontínuas, as tornam as mais adequadas para aplicações de energia móveis. Nestes dispositivos, é necessário o emprego de hidrogênio de elevada pureza contendo teores inferiores a 10 ppm de monóxido de carbono, uma vez que ele envenena irreversivelmente os eletrodos de platina (SHORES; DELUGA, 2003). Nesses dispositivos, o hidrogênio é oxidado eletroquimicamente, no ânodo, a íons hidrogênio, que passam através de uma membrana condutora de prótons para o cátodo, onde reagem com o oxigênio do ar formando água. Durante essa reação, os elétrons são transferidos através do circuito externo fornecendo energia, conforme ilustrado na Figura 3.

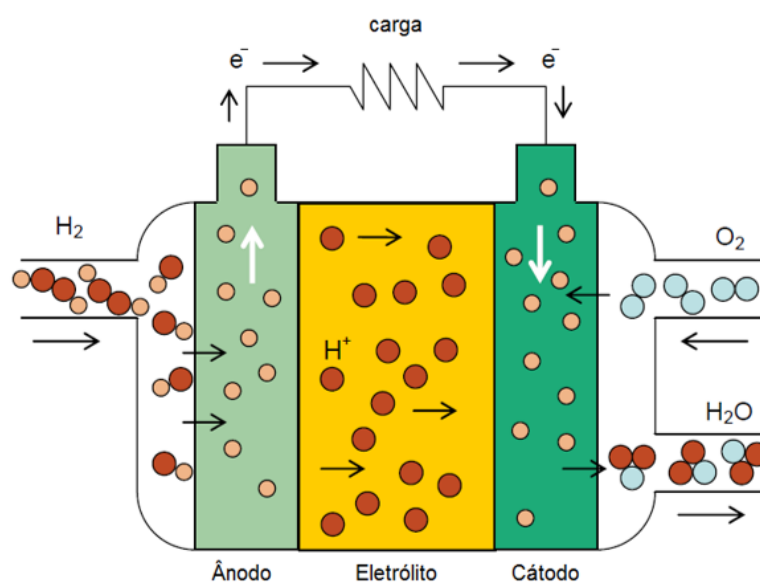


Figura 3. Representação esquemática do funcionamento da célula a combustível do tipo PEM.  
 ● Átomo de oxigênio ● Átomo de hidrogênio ● Elétron

Os recentes avanços na tecnologia das células a combustível têm aumentado as perspectivas de sua utilização na geração de energia elétrica e estima-se que, em breve, esses dispositivos estarão disponíveis para competir com tecnologias convencionais de geração de energia (HO et al., 2014).

Em vista disso, a promessa de uma tecnologia mais eficiente e limpa de geração de energia para aplicações móveis e estacionárias tem impulsionado o desenvolvimento de vários tipos diferentes de células a combustível. Entre elas, as células do tipo de membrana destinadas a aplicações portáteis utilizando hidrogênio como combustível têm

vido apontadas como aquelas em estágio de desenvolvimento mais avançado (LUCIA, 2014).

## 2.5 HIDROGÊNIO: O COMBUSTÍVEL DO FUTURO

O hidrogênio é um dos produtos químicos mais importantes, devido às suas várias aplicações industriais, como por exemplo, na produção de amônia, na síntese de hidrocarbonetos via reação de Fischer-Tropsch e em processos de refino de petróleo (hidrotratamento e hidrocrackeamento) (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005; RAMACHANDRAN; MENON, 1998). Além disso, as características do hidrogênio, como capacidade de produzir energia limpa e possuir mais energia por peso em relação aos combustíveis fósseis (Tabela 2), aliado ao fato das crescentes preocupações ambientais com normas rigorosas de emissão de gases, o tornam o combustível do futuro para aplicações em células a combustível móveis ou estacionárias.

Tabela 2. Energia específica de diversos combustíveis (EDWARDS et al., 2008).

<b>Combustível</b>	<b>Energia específica (kWh/kg)</b>
Hidrogênio líquido	33,3
Hidrogênio (200 bar)	33,3
Gás natural líquido	13,9
Gás natural (200 bar)	13,9
Petróleo	12,8
Diesel	12,6
Carvão	8,2
Metanol	5,5

O interesse pelo hidrogênio, como combustível alternativo, teve seu início por volta dos anos 70, durante a crise do petróleo. Entretanto, a redução dos preços do petróleo, em meados dos anos 80, tornou essa tecnologia inviável diminuindo, de modo significativo, o interesse pela economia do hidrogênio. No entanto, no final dos anos 90, os avanços na tecnologia das células a combustível impulsionaram o ressurgimento do interesse em hidrogênio (BALL; WIETSCHEL, 2009).

Mesmo com esses avanços, atualmente, os veículos protótipos com células a combustível apresentam diversas limitações de armazenamento de hidrogênio, como por exemplo, tamanho e peso do cilindro, além dos requisitos de segurança e alto custo; isto

torna difícil o armazenamento de hidrogênio em quantidades suficientes para utilização em veículos automotores (SHORES; DELUGA, 2003). Portanto, a geração de hidrogênio na célula a combustível, conhecida como geração a bordo, através da reforma de combustíveis, tais como gás natural, gasolina, propano ou metanol, se tornou uma opção prática e viável para solucionar estes problemas.

## 2.6 AS ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis ou de recursos renováveis, tais como o gás natural, água e biomassa, através de métodos biológicos, eletrólise da água ou reações termoquímicas assistidas por energia nuclear, solar ou eólica, conforme ilustrado na Figura 4 (VENERI, 2011).

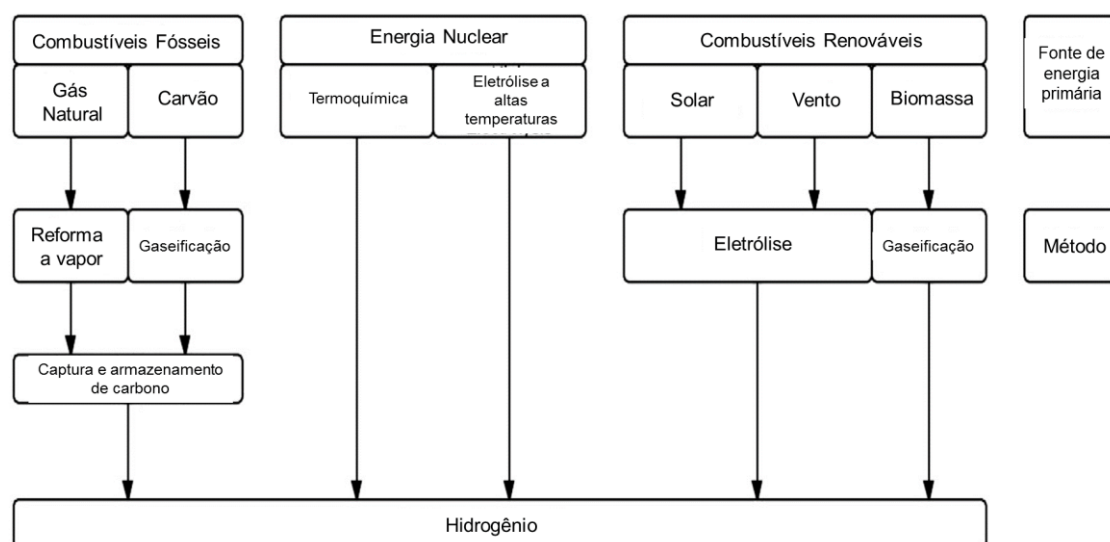


Figura 4. Fluxograma das principais tecnologias de produção de hidrogênio (ACAR; DINCER, 2014).

Na Tabela 3, pode-se observar as percentagens das contribuições das diferentes fontes de produção de hidrogênio em todo o mundo, assim como as tecnologias utilizadas com cada matéria-prima (CORBO; MIGLIARDINI; VENERI, 2011). Quase metade do hidrogênio consumido no mundo inteiro é proveniente da reforma a vapor do gás natural (48%), uma vez que é a rota mais econômica. As outras contribuições na produção de hidrogênio baseiam-se principalmente na oxidação parcial do petróleo (cerca de 30%) e gaseificação de carvão (18%). Uma pequena quantidade de hidrogênio, cerca de 4%, é

produzida por eletrólise da água utilizando energia elétrica. Diferentes fontes de energia como a eólica, solar, geotérmica, nuclear e hidroelétrica podem ser utilizadas para a separação da água em hidrogênio e oxigênio, porém estes processos não são usuais devido a restrições econômicas (CORBO; MIGLIARDINI; VENERI, 2011; ROSEN, 1998).

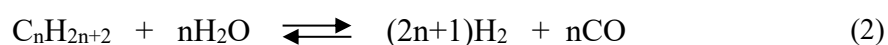
Tabela 3. Produção mundial de hidrogênio de acordo com a procedência (CORBO; MIGLIARDINI; VENERI, 2011).

Material	Tecnologia	Percentagem (%)
Gás natural	Reforma a vapor	48
Petróleo	Oxidação parcial	30
Carvão	Gaseificação	18
Água	Eletrólise	4

### 2.6.1 Os processos de reforma

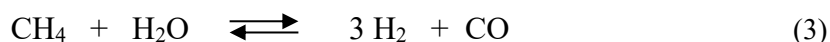
A produção de hidrogênio, a partir do gás natural, pode ser conduzida por diversas vias, mas os processos de reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e reforma autotérmica (combinação da reforma a vapor e oxidação parcial) são os principais deles.

A reforma a vapor (*steam reforming*) de hidrocarbonetos (Equação 2) tem sido empregada durante muitas décadas em processos industriais, sendo o método mais amplamente utilizado na produção de hidrogênio. Além disso, o processo também é usado para obter gás de síntese (uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono), que é empregado na obtenção de outros produtos químicos, como por exemplo, amônia ou metanol (ROSTRUP-NIELSEN; ANDERSON; BOUDART, 1984).

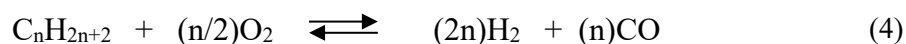


A reforma a vapor do metano (Equação 3) é uma reação altamente endotérmica ( $\Delta H^\circ = + 206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), conduzida em temperaturas entre 750 e 900 °C e pressões entre 30 e 60 atm (SONG; GUO, 2006). Em processos comerciais, o gás natural reage com vapor d'água sobre um catalisador baseado em níquel. Como esses catalisadores são muito ativos na decomposição do metano em carbono e hidrogênio, usa-se vapor d'água em excesso, a fim de evitar a deposição de carbono. A razão molar  $H_2O/CH_4$  típica de

alimentação está na faixa de 2 a 5, dependendo da utilização final do gás obtido (ROSS, 2005; ROSTRUP-NIELSEN; ANDERSON; BOUDART, 1984).



A oxidação parcial (*partial oxidation*) de hidrocarbonetos (Equação 4) é um método atrativo, quando comparado com aquele de reforma a vapor, para produzir gás de síntese. O aspecto mais importante deste processo é a substituição da reforma a vapor altamente endotérmica pelo processo exotérmico de oxidação parcial. Os catalisadores mais utilizados na oxidação parcial são sistemas baseados em ródio (LLOYD, 2011). Comparado com a reforma a vapor, o processo de oxidação é muito mais rápido, energeticamente eficiente, compacto e simples. Entretanto, a elevada temperatura de reação é a sua principal desvantagem. Além disso, o processo de oxidação parcial resulta em uma razão H<sub>2</sub>/CO inferior àquela da reforma a vapor (razão de 2). Outro problema da oxidação parcial do metano é que ele requer a instalação de uma usina de oxigênio, o que torna o processo de custo elevado (TWIGG, 1996).



A reforma a seco do metano (*dry reforming*), mostrada na Equação 5, é uma reação endotérmica ( $\Delta H^\circ = +247 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), que vem despertando um crescente interesse dos pontos de vista industrial e ambiental (REZAEI, 2007). No último caso, o dióxido de carbono e o metano são gases indesejáveis, causadores do efeito estufa, sendo ambos consumidos nesta reação. No entanto, a elevada endotermicidade do processo, somado ao calor necessário para a produção de dióxido de carbono líquido, tornam o processo menos atrativo do ponto de vista industrial. Além disso, a razão H<sub>2</sub>/CO obtida na reforma a seco é mais baixa do que aquela obtida na reforma a vapor, o que torna este processo inadequado à produção de hidrogênio para aplicações em células a combustível (ROSS, 1996).



O processo de reforma autotérmica (*autothermal reforming*) utiliza metano ou hidrocarbonetos líquidos como combustíveis, que irão reagir com ar e vapor d'água em

um único reator. A reação consiste na combinação da oxidação parcial (Equação 4) e da reforma a vapor (Equação 2). O balanço das entalpias de cada reação é uma característica muito importante deste processo, o que o torna energeticamente mais eficiente, uma vez que o calor produzido na oxidação parcial pode ser utilizado diretamente na reforma a vapor. Com as tecnologias de reforma autotérmica, as plantas convencionais de reforma a vapor podem ser otimizadas, reduzindo o tamanho e o peso do reator, assim como os custos de operação (MOULIJN, 2004).

Entretanto, qualquer que seja o processo de reforma empregado, se produz uma mistura de hidrogênio, metano, nitrogênio e monóxido e dióxido de carbono. Devido ao fato do monóxido de carbono ser um poderoso veneno da maioria dos catalisadores metálicos, incluindo os eletrocatalisadores de platina das células a combustível do tipo PEM (FARRAUTO et al., 2003), existe a necessidade de removê-lo da corrente gasosa produzida através das reações de reforma. O processo mais econômico e mais utilizado para purificar essa corrente é através da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), seguida de outra etapa de purificação tais como PSA (*pressure swing absorption*), separação de hidrogênio por membranas de paládio, metanação do monóxido de carbono ou a oxidação preferencial (*carbon monoxide preferential oxidation*, CO-PROX) do monóxido de carbono (LLOYD, 2011).

## 2.7 A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor de água (*water gas shift reaction*, WGSR) foi descoberta pelo físico italiano Felice Fontana, em 1780 (BURNS; PICCARDI; SABBATINI, 2008; HÄRING; AHNER; BELLONI, 2008). Essa reação é uma etapa crucial, no processo de geração de hidrogênio, para maximizar o rendimento de hidrogênio e remover o monóxido de carbono da corrente produzida, após a conversão de hidrocarbonetos de gás de síntese via as reações de reforma (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005).



A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático da reforma de hidrocarbonetos, com a finalidade de produzir hidrogênio de alta pureza. De acordo com esse processo, a corrente de alimentação contendo o hidrocarboneto é, inicialmente, tratada através da dessulfurização, para a remoção de compostos de enxofre, que atuam como venenos da maioria dos catalisadores. Em seguida, a corrente reage com água e o oxigênio do ar, através da reforma autotérmica (combinação da oxidação parcial e da reforma a vapor), seguida das reações de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em duas etapas (HTS e LTS). Devido à necessidade de reduzir o teor de monóxido de carbono a quantidades inferiores a 10 ppm, a corrente é submetida à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO) obtendo-se, assim, hidrogênio de alta pureza (VIELSTICH et al., 2010).

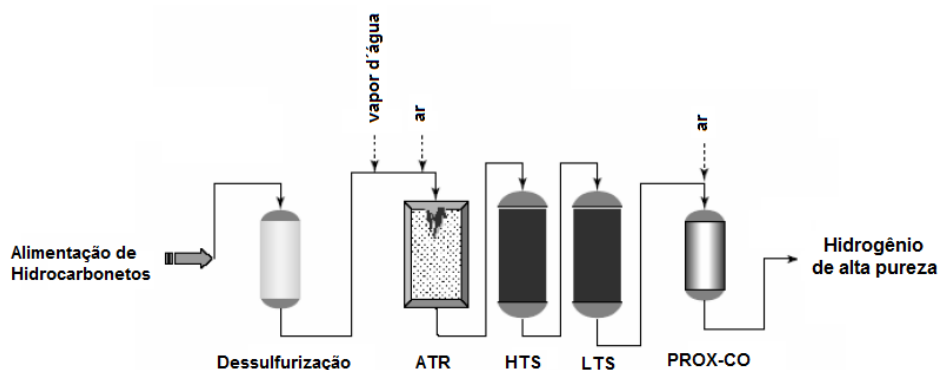


Figura 5. Esquema da produção de hidrogênio no processo de reforma acoplado com a reação de deslocamento (VIELSTICH et al., 2010).

Como a velocidade de reação diminui drasticamente quando ela se aproxima do equilíbrio, então, baixas velocidades espaciais de gás seriam atingidas nas plantas da reação de deslocamento. Este problema termodinâmico é praticamente resolvido usando dois ou mais leitos catalíticos, onde o calor é removido, como ilustrado na Figura 6. No primeiro leito, uma elevada temperatura de reação (HTS, *High Temperature Shift*), cerca de 350-500 °C, reduz o teor de monóxido de carbono para aproximadamente 3% em mol. Em uma segunda etapa, denominada LTS (*Low Temperature Shift*), que opera tipicamente em torno de 200 a 250 °C, o teor de monóxido de carbono é reduzido ainda mais, para um nível de quase equilíbrio (0,3 % em mol). Esta configuração é o resultado de uma otimização de custos em que foram avaliados o teor de monóxido de carbono final

e os volumes dos reatores (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2005; SHORES; DELUGA, 2003).

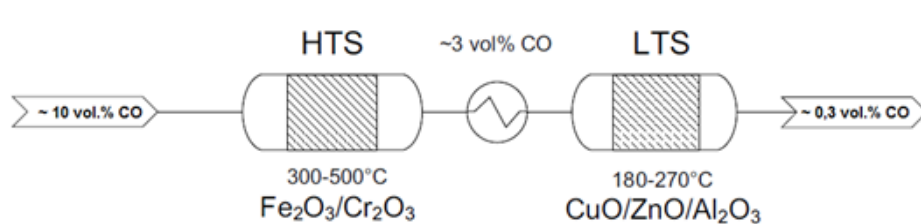


Figura 6. Esquema da instalação industrial das duas etapas da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WERNER, 2011).

### 2.7.1 A termodinâmica da reação de deslocamento

A reação de deslocamento é exotérmica e reversível, levando a conversões mais elevadas em baixas temperaturas. A constante de equilíbrio,  $K_p$  (e, conseqüentemente a conversão de equilíbrio de monóxido de carbono), diminui com o aumento da temperatura, conforme ilustrado pela correlação de Newsome (1980), mostrada na Equação 6, em que  $T$  é a temperatura em Kelvin.

$$K_p = e^{\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right)} \quad (6)$$

A partir da Equação 6, pode-se verificar que o teor de monóxido de carbono, no equilíbrio a 200 °C, é cerca de vinte vezes menor do que a 400 °C. Portanto, temperaturas mais baixas de reação são favoráveis para aumentar a produção de hidrogênio e reduzir o teor de monóxido de carbono (NEWSOME, 1980). O gráfico da variação da constante de equilíbrio em função da temperatura é mostrado na Figura 7.

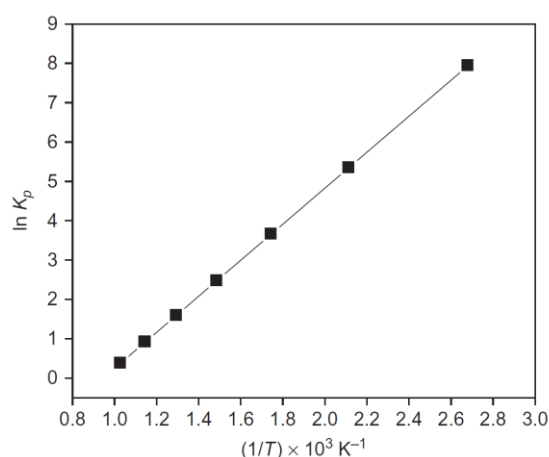


Figura 7. Efeito da temperatura na constante de equilíbrio da reação de deslocamento (SMIRNIOTIS; GUNUGUNURI, 2015).

Na reação de deslocamento, a pressão não afeta as concentrações de equilíbrio dos reagentes e produtos porque não há variação da quantidade de matéria total (NEWSOME, 1980). Entretanto, vários autores observaram (JACOBS; DAVIS, 2007; RATNASAMY; WAGNER, 2009) que, em pressões muito elevadas, a reação de Fischer-Tropsch é favorecida, levando à formação de hidrocarbonetos, principalmente metano. Como essa reação consome hidrogênio o equilíbrio da reação de deslocamento é afetado, de acordo com o princípio de Le Chatelier. Isto afeta negativamente o processo, pela diminuição da produção de hidrogênio e pela produção indesejável de hidrocarbonetos.

Além disso, a razão entre as pressões de vapor d'água e do monóxido de carbono (R) influencia o equilíbrio da reação. A adição de mais quantidade de vapor d'água do que a razão estequiométrica aumenta a conversão de monóxido de carbono, deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos, pelo princípio de Le Chatelier. Especialmente em temperaturas elevadas, este efeito tem um grande impacto sobre o equilíbrio da reação de deslocamento, como mostrado na Figura 8. No entanto, uma elevada razão de vapor d'água e monóxido de carbono é desfavorável, devido aos custos de produção do vapor e a problemas de condensação. Muitas vezes, são necessárias temperaturas mais altas de reação a fim de se manter as velocidades reacionais elevadas. Neste caso, o foco de otimização é a obtenção de um reator com menor volume, de modo que o custo fique minimizado e o rendimento máximo seja alcançado, considerando aspectos de espaço e tempo. Uma condição ideal para a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água seria a utilização de um catalisador ativo o suficiente para operar em baixas temperaturas, de modo que o rendimento espaço-tempo fosse elevado e o equilíbrio favorecido (NEWSOME, 1980). Nesse caso, o catalisador empregado poderia operar em uma única etapa numa faixa de temperatura intermediária, entre 250 e 320 °C, conhecida como MTS (*Medium Temperature Shift*), simplificando assim a complexidade da planta industrial (FUENTES et al., 2011, 2014; GALLETTI et al., 2009).

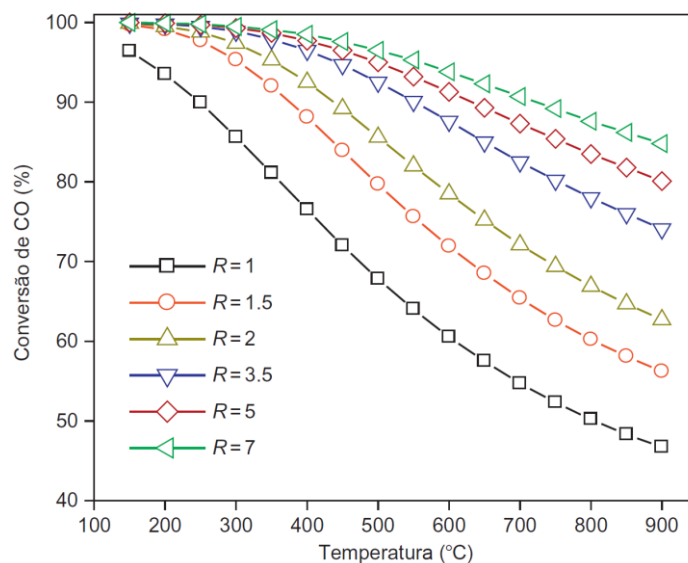


Figura 8. Efeito da razão vapor d'água/monóxido de carbono (R), na conversão de equilíbrio de CO em função da temperatura (SMIRNIOTIS; GUNUGUNURI, 2015).

### 2.7.2 A cinética e os mecanismos da reação de deslocamento

A cinética da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água tem sido estudada amplamente ao longo das últimas décadas e mais de vinte equações cinéticas foram propostas, ao longo dos anos (SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010). Os modelos cinéticos mais utilizados na reação de deslocamento a altas temperaturas (HTS) estão listados na Tabela 4 e a baixas temperaturas (LTS) na Tabela 5 (RATNASAMY; WAGNER, 2009; TWIGG, 1996).

Como pode ser observado, as expressões cinéticas propostas para a reação de deslocamento, tanto em altas como em baixas temperaturas, são semelhantes e os modelos cinéticos mais utilizados são o modelo de Langmuir Hinshelwood e o da Lei das Potências (SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010). As diferenças nas expressões cinéticas são atribuídas à presença de impurezas, às diferentes pressões utilizadas, às limitações de transferência de massa e à utilização do reator integral ao invés do diferencial (LEVENT, 2001).

Tabela 4. Expressões cinéticas da reação de HT-WGS (TWIGG, 1996).

Modelo	Equação cinética
Kodama e colaboradores	$r = \frac{k \left[ [CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2])}$
Hulburt-Vasan	$r = \frac{k[H_2O]}{1 + K[H_2O]/[H_2]}$
Langmuir Hinshelwood	$r = \frac{kK_{CO}K_{H_2O} \left[ [CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2])^2}$
Oxi-redução	$r = \frac{k_1k_2\{[CO][H_2O] - [CO_2][H_2]/K\}}{k_1[CO] + k_2[H_2O] + k_{-1}[CO_2] + k_{-2}[H_2]}$
Bohlboro e colaboradores	$r = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d$

Tabela 5. Expressões cinéticas da reação de LT-WGS (SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

Modelo	Equação cinética
Campbell e colaboradores	$r = k \frac{P_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2} + K_{H_2}P_{H_2})^2}$
Shchibrya e colaboradores	$r = \frac{kP_{H_2O}P_{CO}(1-\beta)}{AP_{H_2O} + P_{CO_2}}$
Moe	$r = kP_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)$
Kulkova e Temkim	$r = kP_{CO} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^{0.5} (1-\beta)$
Goodgidge e Quazi	$r = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d$

Os modelos propostos para descrever o mecanismo da reação de WGS ainda são insatisfatórios, apesar de diversos e extensos estudos cinéticos. Os dois mecanismos que têm sido mais discutidos são o mecanismo regenerativo ou redox e o mecanismo associativo ou de formiato (RATNASAMY; WAGNER, 2009). A maioria dos autores utiliza o mecanismo regenerativo nas suas investigações cinéticas na reação em altas temperaturas (HTS), enquanto que na reação em baixas temperaturas (LTS) ambos os mecanismos são discutidos. Os mecanismos são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Esquema dos mecanismos regenerativo e associativo da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.  $\theta$ = sítio ativo desocupado; \* indica uma espécie adsorvida (RATNASAMY; WAGNER, 2009).

Mecanismo regenerativo (ou redox)	Mecanismo associativo (ou de formiatos)
$\text{CO} + \theta \rightleftharpoons \text{CO}^*$	$\text{CO} + \theta \rightleftharpoons \text{CO}^*$
$\text{H}_2\text{O} + \theta \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{O} + \theta \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* + \theta \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$	$\text{H}_2\text{O}^* + \theta \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$
$\text{OH}^* + \theta \longrightarrow \text{H}^* + \text{O}^*$	$\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + \theta$
$\text{OH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$	$\text{COOH}^* + \theta \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}^*$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \longrightarrow \text{CO}_2^* + \theta$	$\text{COOH}^* + \text{OH}^* \longrightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \theta$	$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \theta$
$\text{H}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2 + 2\theta$	$\text{H}^* + \text{H}^* \longrightarrow \text{H}_2 + 2\theta$

O mecanismo regenerativo envolve a oxidação do monóxido de carbono pela espécie adsorvida  $\text{O}^*$  no catalisador (RATNASAMY; WAGNER, 2009). O oxigênio atômico pode ser obtido por duas etapas ou pela dissociação da água ou por uma dissociação da espécie  $\text{OH}^*$ . Neste caso, a espécie hidróxido adsorvida ( $\text{OH}^*$ ) é formada a partir da água (OVESEN et al., 1992). Atualmente, o mecanismo redox parece ser o mais aceito; entretanto, as medidas espectroscópicas fornecem evidências da existência

de espécies formiato adsorvidas, que não são bem explicadas por este mecanismo (EDWARDS et al., 2002; JACOBS et al., 2004a).

No mecanismo redox, são formadas espécies adsorvidas intermediárias que, em seguida, reagem formando dióxido de carbono e hidrogênio. A natureza exata do composto intermediário ainda está em discussão. Grenoble e colaboradores (1981) propuseram o ácido fórmico como intermediário (GRENOBLE; ESTADT; OLLIS, 1981) enquanto Rhodes e colaboradores identificaram uma espécie formiato de superfície (RHODES; HUTCHINGS; WARD, 1995). Em 1992, Ovesen propôs um modelo cinético redox que posteriormente foi revisado para originar o modelo de formiato (OVESEN et al., 1992); seus estudos cinéticos identificaram a dissociação da água como a etapa determinante da velocidade da reação.

Posteriormente, Gokhale e colaboradores (2008) propuseram que uma espécie formiato de superfície era o composto intermediário desta reação e o chamou de mecanismo de formiato. Neste caso, ocorre a interação entre a molécula de dióxido de carbono e uma espécie formiato de superfície ( $\text{COOH}^*$ ). Acredita-se que esta espécie formiato se desorve independentemente e decompõe-se para formar os produtos da reação. A espécie formiato é gerada pela reação entre o monóxido de carbono e a espécie hidroxila adsorvidos no catalisador (GOKHALE; DUMESIC; MAVRIKAKIS, 2008).

Embora muitos autores concordem com esse mecanismo, ainda não há convergência sobre a natureza do intermediário, permanecendo o debate entre os mecanismos associativo e redox.

### **2.7.3 Catalisadores empregados industrialmente na reação de deslocamento**

Em processos industriais, a reação de HTS é conduzida sobre um catalisador de óxido de ferro (hematita) dopado com óxido de cromo (NEWSOME, 1980; RATNASAMY; WAGNER, 2009). É conhecido (RHODES; HUTCHINGS; WARD, 1995) que o óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) retarda a sinterização do sólido, evitando a perda de sua área superficial específica em altas temperaturas. O catalisador é ativado por um pré-tratamento de redução parcial, durante o qual se transforma em uma fase de espinélio (magnetita). É geralmente aceito (RATNASAMY; WAGNER, 2009; RHODES; HUTCHINGS; WARD, 1995) que a presença de cromo aumenta o tempo de vida do

catalisador agindo como um estabilizador; esse efeito se deve à ação desse dopante impedindo a rápida sinterização das partículas de magnetita (RHODES; HUTCHINGS; WARD, 1995).

Atualmente, a reação de LTS é operada sobre um catalisador de cobre, zinco e alumínio, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os primeiros catalisadores baseados em cobre para a LTS foram utilizados nos EUA, em 1963 (TWIGG, 1996). A invenção desses catalisadores provocou uma revolução na indústria da síntese da amônia, uma vez que, as plantas industriais começaram a produzir até 1000 ton adicionais por dia, o que representou um grande ganho econômico. As principais vantagens do uso desse catalisador são: (i) a diminuição da quantidade de vapor d'água empregada e (ii) a redução dos custos dos equipamentos. Os cristais de cobre metálico são dispersos sobre o óxido de zinco durante a etapa de redução com hidrogênio numa razão de Cu-Zn igual a 1:2. Desde a sua primeira utilização, várias formulações de cobre têm sido empregadas na etapa de LT-WGS. As melhorias na atividade catalítica, estabilidade, bem como a resistência ao envenenamento e sinterização foram baseadas em tais desenvolvimentos (NEWSOME, 1980).

#### **2.7.4 Requisitos dos catalisadores de deslocamento para emprego em células a combustível**

Embora a reação de LTS seja utilizada industrialmente desde 1960, o emprego desse catalisador nas células a combustível é inviável, devido a vários inconvenientes apresentados por esses materiais, tais como: (i) a necessidade de uma longa e cuidadosa etapa de redução *in situ*; (ii) a sensibilidade ao ar (pirofórico) e à água condensada e (iii) a susceptibilidade ao envenenamento por enxofre. Além disso, os requisitos dos catalisadores de deslocamento para produzir hidrogênio em células a combustível são muito diferentes das aplicações industriais tradicionais, conforme ilustrado na Tabela 7.

De acordo com a Tabela 7, pode-se notar que muitos obstáculos devem ser superados para a utilização com sucesso dos catalisadores nas células a combustível móveis. As exigências para aplicações móveis devem competir com as normas estabelecidas pelos motores de combustão interna; portanto, as metas de operabilidade, tamanho, peso e custo são rigorosas (FARRAUTO et al., 2003; RATNASAMY; WAGNER, 2009).



Tabela 7. Requisitos do catalisador de deslocamento para aplicações móveis e industriais (RATNASAMY; WAGNER, 2009).

<b>Característica do catalisador de WGS</b>	<b>Aplicações Móveis</b>	<b>Aplicações industriais</b>
Redução do volume	Crítica	Não é uma dificuldade
Redução do peso	Crítica	Não é uma dificuldade
Custo	Crítica	Não é tão crítica
Resposta rápida	Crítica	Não é tão crítica
Não pirofórico	Importante	Eliminaria a etapa de purga
Resistência ao atrito	Crítica	Não é uma dificuldade
Seletividade	Crítica	Importante
Sem etapa de redução	Crítica	Importante
Tolerante a oxidação	Crítica	Importante
Tolerante a condensação	Importante	Importante
Tolerante ao envenenamento	Desejável	Desejável
Perda de carga	Importante	Importante

Os catalisadores industriais de deslocamento são projetados para operar em condições de estado estacionário, durante meses ou anos sem interrupção. Por outro lado, espera-se que o catalisador utilizado no processamento de combustível seja exposto a muitos ciclos de arranque e desligamento, no qual o catalisador será exposto a ciclos redox e à água condensada. Como mencionado anteriormente, vários cuidados devem ser tomados para evitar tal exposição aos catalisadores industriais da reação de deslocamento. Um catalisador comercial de Cu/Zn/Al foi exposto à água condensada e os resultados dos ensaios de atividade são ilustrados na Figura 9. Nota-se a desativação do catalisador depois de alguns ciclos de condensação, sendo a conversão de monóxido de carbono reduzida a um valor de 40 a 50 % após três ciclos (SHORES; DELUGA, 2003).

Em outro estudo, Xue e colaboradores (XUE; O'KEEFFE; ROSS, 2000) demonstraram que os catalisadores de Cu/Zn/Al também desativam rapidamente quando expostos a uma atmosfera oxidante. Além destes inconvenientes, a atividade do catalisador e a massa por unidade de volume devem ser aumentadas em ordens de magnitude em relação à tecnologia convencional para atender as metas dos veículos automotores.

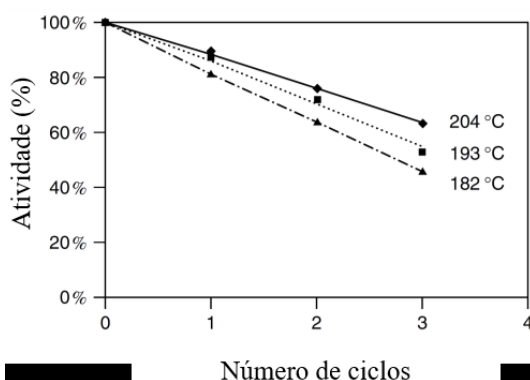


Figura 9. Efeito de água condensada no catalisador comercial de Cu/Zn/Al (SHORES; DELUGA, 2003).

As questões relacionadas com a desativação térmica e o envenenamento dos catalisadores de deslocamento raramente são abordadas na literatura. Sem uma compreensão detalhada destas questões, torna-se muito difícil prever o volume do reator e estimar a vida útil desses materiais, quando empregados em células a combustível. Embora os catalisadores da reação de deslocamento não possam atingir as baixas concentrações de monóxido de carbono necessárias para evitar a desativação das atuais células a combustível do tipo PEM (<10 ppm), eles são capazes de diminuir as concentrações de monóxido de carbono a um nível em que a oxidação preferencial do monóxido de carbono seja efetiva (TWIGG, 1996; VIELSTICH et al., 2010)

Portanto, existe a necessidade da busca por um catalisador alternativo para ser empregado em células a combustível. Em virtude desta motivação, diversos catalisadores contendo metais preciosos suportados foram avaliados na reação de deslocamento (LIM; BAE; KIM, 2009; QUERINO; BISPO; RANGEL, 2005; RATNASAMY; WAGNER, 2009; SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010), principalmente visando a obter sistemas que apresentem estabilidade ao ar e em temperaturas elevadas, assim como alta tolerância a impurezas, tais como enxofre (FARRAUTO et al., 2003).

### 2.7.5 Desenvolvimento de catalisadores alternativos contendo metais nobres para a reação de deslocamento

Embora os catalisadores baseados em metais preciosos sejam de custo mais elevado e apresentem menor capacidade de reutilização, em comparação àqueles baseados em cobre (GRENOBLE; ESTADT; OLLIS, 1981), o recente interesse pelo

desenvolvimento das células a combustível em aplicações residenciais e/ou automotivas tem gerado um significativo aumento no estudo desses catalisadores (HO et al., 2014; LUCIA, 2014).

Assim, muito esforço tem sido empreendido no desenvolvimento de catalisadores baseados em metais nobres destinados à reação de deslocamento em baixas temperaturas. Os catalisadores de metais nobres são ativos em diversas reações, especialmente naquelas que ocorrem na exaustão de veículos automotores (TWIGG, 1996). Entre os muitos catalisadores que têm sido estudados, os materiais contendo platina, ródio, rutênio, ouro e paládio, depositados sobre óxidos parcialmente redutíveis, tais como céria, zircônia, titânia, hematita e óxidos mistos, foram os mais investigados. Conseqüentemente, um grande número de formulações que combina metais preciosos com óxidos tem sido proposto como catalisadores promissores para a reação de deslocamento, conforme ilustrado na Figura 10. Neste caso, Thinon e colaboradores (2008) avaliaram cerca de vinte catalisadores metálicos suportados em óxidos para a reação de deslocamento, nas mesmas condições.

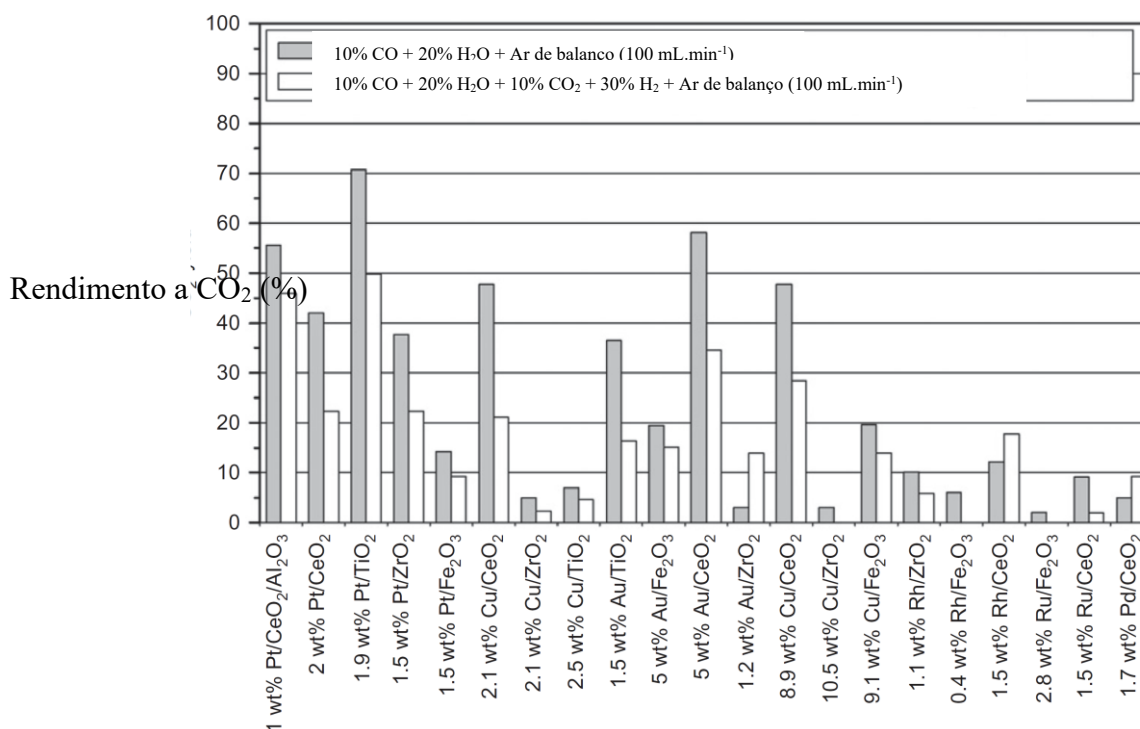


Figura 10. Rendimento a dióxido de carbono, obtido a 300 °C, utilizando uma mistura de reforma (100 mL/min de 10% de CO, 10% de CO<sub>2</sub>, 20% de H<sub>2</sub>O, 30% de H<sub>2</sub> e 30% de Ar) e uma mistura

padrão (100 mL/ min de 10% de CO, 20% de H<sub>2</sub>O e 70% de Ar) sobre os catalisadores (100 mg) (THINON et al., 2008).

Os catalisadores baseados em platina, ouro, cobre, ródio, paládio e rutênio suportados em óxido de cério, alumina, zircônia, óxido de ferro e óxido de titânio foram sintetizados por co-impregnação. Entre os vários catalisadores estudados, aquele de platina suportada em titânia apresentou a atividade mais elevada (THINON et al., 2008).

#### 2.7.5.1 *Catalisadores baseados em platina*

Apesar da elevada atividade dos catalisadores de platina ser conhecida desde meados da década de 70, diversas pesquisas ainda vêm sendo realizadas com o objetivo de otimizar esses sistemas, no que se refere à sua composição, aos tipos de suportes e à resistência ao envenenamento.

Em 1974, os pesquisadores japoneses Masuda e Miyahara publicaram, pela primeira vez, a cinética da reação de deslocamento sobre a platina, que mostrou-se bastante ativa na reação (MASUDA; MIYA HARA, 1974). Posteriormente, Mendelovici e Steinberg (1985) relataram a preparação de catalisadores promissores de platina suportada em céria para as reações de metanação e de deslocamento (MENDELOVICI; STEINBERG, 1985).

Em 1996, Xue e colaboradores (XUE; O'KEEFFE; ROSS, 1996) compararam os catalisadores comerciais de cobre e zinco e o de ferro e cromo com um catalisador de platina suportada em zircônia. Eles investigaram o efeito de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e de baixas razões de vapor d'água e monóxido de carbono (H<sub>2</sub>O/CO) na atividade desses materiais. O catalisador Cu-Zn manteve a sua atividade quando operado sob baixas razões vapor/CO. No entanto, ele perdeu completamente a sua atividade quando o enxofre foi adicionado na corrente de alimentação. Quando operado sob baixa razão de vapor/CO, o catalisador comercial de ferro e cromo tornou-se ativo apenas em temperaturas relativamente altas e foi desativado em presença de enxofre. Por outro lado, o catalisador de platina exibiu uma atividade mais elevada do que os demais. Em presença de enxofre, o catalisador de Pt/ZrO<sub>2</sub> desativou, porém, a atividade remanescente foi mais elevada do que os outros catalisadores testados sob as mesmas condições.

Em outro estudo, Querino e colaboradores (2005) identificaram que a zircônia promovida com céria aumentava a atividade da platina em relação ao catalisador suportado em zircônia pura na reação de deslocamento, em temperaturas superiores a 300 °C. Foi observado que a atividade do catalisador dependia da quantidade de vapor d'água e a conversão mais elevada foi observada quando se empregou maior quantidade de vapor. O catalisador mais ativo foi obtido quando a zircônia foi dopada com céria na razão molar Ce/Zr = 0,1; este sólido apresentou características importantes, por ser não tóxico e apresentar atividade mais elevada, em comparação com o catalisador comercial contendo cromo (QUERINO; BISPO; RANGEL, 2005).

Por outro lado, Hwang e colaboradores (2013) investigaram o efeito da adição de titânio na atividade dos catalisadores de platina suportada em zircônio. A impregnação do titânio elevou a área superficial específica do suporte e a dispersão da platina. A redutibilidade do catalisador também foi aumentada com a impregnação do titânio, possivelmente devido à interface entre zircônia e titânia. A impregnação de titânio levou a uma conversão de monóxido de carbono notavelmente superior, sendo a taxa de reação do catalisador Pt/Ti/ZrO<sub>2</sub> cerca de três vezes mais alta que o catalisador puro (Pt/ZrO<sub>2</sub>) (HWANG et al., 2013).

Em 2004, Bera e colaboradores (2004) prepararam catalisadores de platina suportada em céria pelo método da combustão. As amostras foram sintetizadas utilizando oxalil-dihidrazida como combustível e possuíam teores de platina iguais a 1 e 2%. Os resultados da atividade em função da temperatura são apresentados na Figura 11. Nota-se que, a 200 °C, cerca de 90% do monóxido de carbono foi convertido sobre o catalisador contendo 2% platina sobre céria. Além disso, não foi observada a formação de metano até 200 °C. No entanto, em temperaturas superiores a 225 °C, verificou-se a formação de metano, provavelmente devido à reação entre o monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. A atividade dos catalisadores de platina sobre céria sintetizados pelo método da combustão foi mais alta do que aquela dos catalisadores de ouro suportado em hematita, zircônia e óxido de zinco, relatados por outros grupos (BERA et al., 2004). Provavelmente, este fato está relacionado com as vacâncias de oxigênio criadas na céria, devido à substituição dos íons cério por íons de platina. Foi suposto que as vacâncias criadas passavam a atuar como sítios ativos na adsorção de água via oxigênio.

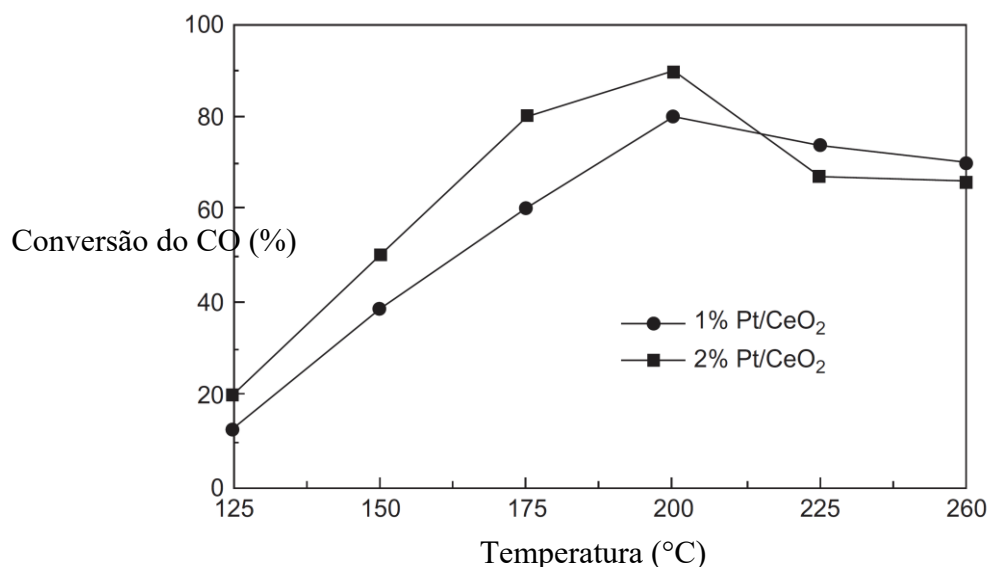


Figura 11. Conversão de monóxido de carbono na reação de deslocamento sobre catalisadores contendo 1 e 2% de platina suportada em céria em função da temperatura (BERA et al., 2004).

No mesmo ano, Jacobs e colaboradores (2004) compararam o catalisador de platina com aqueles de cobre, ouro, níquel, cobalto e ferro suportados em céria. Dentre os vários catalisadores estudados, o de platina exibiu uma atividade muito superior em comparação com os demais, na faixa de 240 a 360 °C (JACOBS et al., 2004b). Da mesma forma, eles compararam o catalisador de platina suportada em céria com o de platina suportada em tória, que exibiu maior atividade em comparação com aquele suportado em céria (JACOBS et al., 2004c).

Em outro estudo, Iida e colaboradores (2006) investigaram o efeito do precursor de platina sobre a atividade de catalisadores suportados em rutila. As atividades catalíticas diminuíram na seguinte ordem, considerando os precursores utilizados:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 > \text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 > \text{cis}-[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ . Além disso, eles encontraram uma relação linear entre a atividade catalítica e a dispersão da platina (IIDA; KONDO; IGARASHI, 2006).

Posteriormente, Panagiotopoulou e Kondarides (2011) examinaram o efeito da adição de um metal alcalino sobre a atividade dos catalisadores de platina suportada em titânia. Observou-se que, com a exceção da amostra contendo óxido de magnésio, todos os metais alcalinos causaram uma mudança da curva de conversão do monóxido de carbono na direção de temperaturas inferiores, em comparação com o não promovido. Esta mudança foi menos acentuada com o catalisador contendo óxido de bário e mais

significativa com a amostra contendo óxido de cálcio, que foi capaz de atingir o equilíbrio de conversão a cerca de 325 °C, uma temperatura consideravelmente mais baixa do que aquela observada com o catalisador sem promotores. Verificou-se que o incremento da carga de cálcio de 0 a 2 % em massa resultou em um aumento progressivo da conversão de monóxido de carbono em temperaturas mais baixas. No entanto, o contínuo aumento no teor do promotor até 4 % apresentou o efeito oposto (PANAGIOTOPOULOU; KONDARIDES, 2011).

Poucos trabalhos na literatura relatam a utilização de outros suportes da platina, além da titânia, céria e zircônia. Por exemplo, Wang e colaboradores (2012) estudaram a platina suportada em sílica-encapsulada e observaram que os catalisadores de Pt@SiO<sub>2</sub> promovidos com sódio apresentaram atividade mais alta, em comparação com os catalisadores suportados em céria ou zircônia (WANG et al., 2012).

Entre os novos sistemas investigados na reação de LTS, Buitrago e colaboradores (2012) estudaram catalisadores de platina promovidos por céria suportada em carvão ativado. Para este fim, a céria foi dispersa em diferentes teores (20, 30 e 40% em massa) sobre um suporte de carvão ativado. Em seguida, a platina foi incorporada por impregnação com diferentes soluções de nitrato de tetraamin-platina II [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostraram que a conversão de monóxido de carbono aumentou com a quantidade de óxido de cério presente no material. O catalisador contendo 40% em massa de óxido de cério foi o mais ativo e apresentou conversões superiores a 70 % a 573 K, não exibindo desativação nesta temperatura durante 120 h. Por outro lado, o catalisador de platina sobre carvão ativado apresentou atividade muito baixa, corroborando o papel determinante da céria nesta reação. Estes resultados indicam que a dispersão de céria no carvão ativado permite a obtenção de catalisadores com desempenho superior àquele empregando apenas óxido de cério como suporte (BUITRAGO et al., 2012).

Em um trabalho posterior, Zugic e colaboradores (2014) relataram que a troca iônica com modificação de sódio em suportes de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, levou a uma notável melhoria da atividade catalítica da platina. Eles observaram que a oxidação dos nanotubos de carbono pelo ácido nítrico permitiu a adição do sódio através de troca iônica e produziu locais de ancoragem para a platina. Além disso, foi mostrado que o estado de platina oxidado é estabilizado pela presença de sódio

e há indícios da existência de um sítio ativo de  $\text{Pt-(OH)}_x$  promovido por sódio, revelado através das análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) dos catalisadores antes e após a reação. A remoção dos grupos superficiais oxigenados e a remoção parcial do sódio pelo tratamento térmico dos nanotubos de carbono a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera inerte, gerou uma superfície, em que a platina é inicialmente muito ativa, porém com baixa estabilidade, devido à ausência de um número suficiente de pontos de ancoragem de sódio. (ZUGIC; BELL; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2014).

Os materiais carbonáceos, tais como carvão ativado, nanotubos de carbono, nanofibras e carbonos nanoestruturados, têm recebido uma atenção especial como suportes de catalisadores de platina devido à elevada área superficial específica, à estrutura de poros, à fácil funcionalização e à elevada estabilidade térmica e química. Devido a essas propriedades, eles têm sido estudados em uma gama de processos, tais como na oxidação avançada de compostos fenólicos, na oxidação seletiva do propano, na redução eletrocatalítica do oxigênio e na reação de WGS, apresentado, em alguns estudos, desempenho e estabilidade superiores em relação aos suportados em óxidos (BUITRAGO et al., 2012; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; SERP; FIGUEIREDO, 2009; WANG et al., 2015; ZUGIC; BELL; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2014).

## 2.8 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS

A extraordinária versatilidade do elemento químico carbono deu origem a uma grande diversidade de formas estruturais de carbono sólido, conhecidas como polimorfos, que são compostos de carbono, cujas estruturas físicas são diferentes. Os materiais carbonáceos podem ser classificados em duas classes distintas, que são carbonos amorfos e cristalinos, conforme ilustrado na Figura 12.

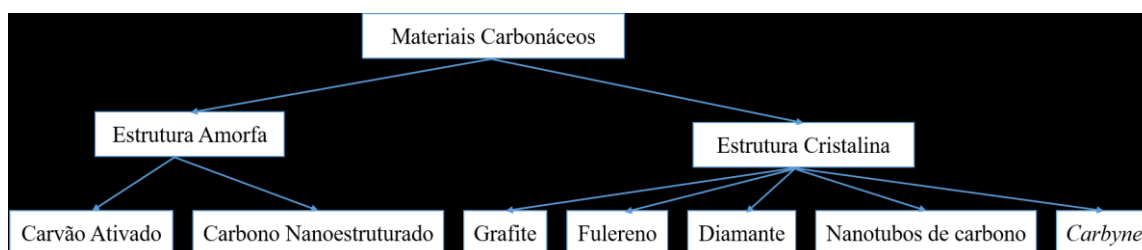


Figura 12. Polimorfos de carbono. Adaptado de: (YANG; CHIANG; BURKE, 2011)



Os materiais carbonáceos têm sido estudados como catalisadores e/ou suportes catalíticos em diversos processos, por apresentarem diversas vantagens em relação aos óxidos metálicos, como por exemplo: (i) elevada área superficial específica; (ii) maior estabilidade em meio ácido ou básico (iii) elevada resistência mecânica; (iv) estrutura macroporosa e mesoporosa; (v) baixo custo; (vi) possibilidade de controlar a química de superfície (vii) baixa densidade e (viii) fácil recuperação dos metais suportados pela queima do catalisador (AUER et al., 1998; SERP, 2003; SERP; FIGUEIREDO, 2009; YANG; CHIANG; BURKE, 2011).

Muitos autores (AUER et al., 1998; BORGES; RANGEL, 2013; CANDELARIA et al., 2012; RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; SERP; FIGUEIREDO, 2009), ao estudarem a atividade catalítica de uma série de materiais carbonáceos, concluíram que a atividade catalítica, desses materiais dependia da área superficial específica, da funcionalidade da superfície e das diferentes distribuições de tamanho de poros. Dentre os candidatos investigados a suportes de catalisadores com grande potencial e aplicação, destacam-se os: carvões ativados, carbonos nanoestruturados e nanotubos de carbono (AUER et al., 1998; BORGES; RANGEL, 2013; CANDELARIA et al., 2012; RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; SERP; FIGUEIREDO, 2009).

### **2.8.1 Características e propriedades dos carvões ativados**

Os carvões ativados apresentam uma estrutura similar à do grafite, porém constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono com espaços entre as camadas, dando origem à porosidade do material amorfo, conforme ilustrado na Figura 13 (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).



Figura 13. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

A estrutura do carvão ativado é bastante complexa devido à sua heterogeneidade, resultante da existência de poros de diferentes formas e tamanhos, além da presença de átomos e/ou grupos funcionais em sua superfície. Dentre os possíveis grupos superficiais presentes no carvão ativado, é bem estabelecido que pode-se ter diversos grupos oxigenados em diferentes quantidades na sua superfície, tais como: carbonilas, éteres, carboxílicos, fenólicos, lactonas, anidridos e quinonas, conforme mostrado na Figura 14 (BOEHM, 2002; MATOS; BERNARDO; FONSECA, 2017).

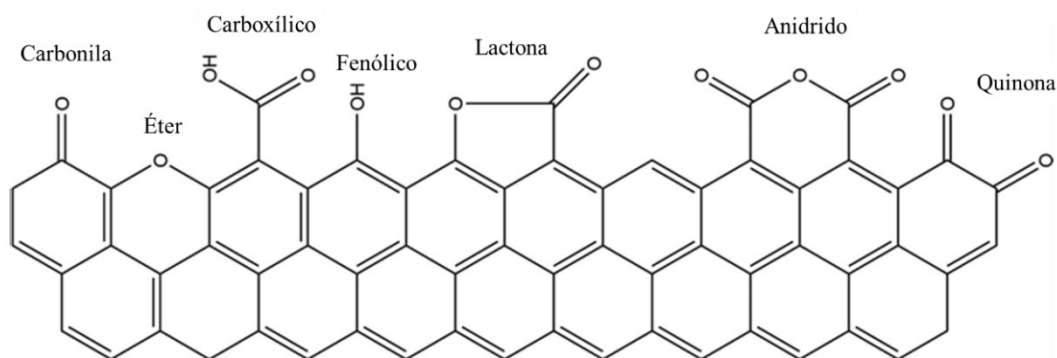


Figura 14. Exemplos de possíveis grupos superficiais oxigenados presentes no carvão ativado (MATOS; BERNARDO; FONSECA, 2017).

Durante a preparação do carvão ativado, dois processos principais podem ser empregados: ativação física ou química. Cada um pode afetar a superfície do material resultante, dependendo do agente químico e das condições de ativação utilizadas. A ativação física consiste em um processo de duas etapas, onde a matéria-prima é inicialmente carbonizada na ausência de oxigênio (pirólise) que, geralmente, em temperaturas entre 400 e 850 °C, seguido da ativação do carvão resultante com gases oxidantes, tais como vapor d'água ou dióxido de carbono (cerca de 600 a 1000 °C). Por outro lado, a ativação química pode ser um método de uma ou duas etapas. Este processo envolve a impregnação do precursor (a biomassa ou o carvão resultante do primeiro passo da carbonização) com o agente químico (agentes desidratantes e/ou oxidantes) seguido de aquecimento sob atmosfera inerte a temperaturas entre 400 e 800 °C. Além disso, as ativações física e química podem ser usadas simultaneamente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Tradicionalmente, os principais materiais precursores na preparação dos carvões ativados são os resíduos de petróleo, de madeira e de carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO;

SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; SERP; FIGUEIREDO, 2009). Entretanto, recentemente, tem havido um crescente interesse pela produção de carvões ativados a partir de resíduos da biomassa (HILL, 2017; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015), tais como as cascas de coco (LIMA et al., 2013) e cascas de amendoim (SILVA et al., 2017), entre outros. Esses resíduos lignocelulósicos têm se mostrado como uma alternativa promissora na produção de carvões, devido à sua disponibilidade e por serem fontes renováveis, além de produzirem carvões ativados com elevada eficiência adsortiva (HILL, 2017; LIMA et al., 2013; SILVA et al., 2017; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

### **2.8.2 Características e propriedades dos carbonos nanoestruturados**

Nos últimos anos, os carbonos nanoestruturados emergiram como um tipo de carbono amorfo com tamanho e estruturas de poros bem controlados, tornando-se candidatos extremamente promissores para aplicações como suporte ou catalisadores. Estes materiais são obtidos utilizando-se moldes (*templates*) de matrizes porosas inorgânicas de diversas peneiras moleculares, tais como, zeólitas ou sílicas porosas (CANDELARIA et al., 2012; VELOSO; RANGEL, 2009). O processo consiste na carbonização de compostos orgânicos nos poros de um molde inorgânico e posterior remoção do molde, para obter a estrutura de carbono. Por exemplo, na síntese do carbono usando zeólita Y, os precursores de carbono são infiltrados nos poros do molde em meio ácido, sendo convertido em carbono por pirólise. Posteriormente, o molde é facilmente removido com ácido fluorídrico ou hidróxido de sódio à temperatura ambiente ou com aquecimento, obtendo-se réplicas inversas da matriz inorgânica utilizada como molde, conforme ilustrado na Figura 15 (NISHIHARA; KYOTANI, 2012).

De acordo com o tipo de molde nanoestruturado utilizado, são obtidos carbonos com diferentes estruturas e diâmetro de poros. Além disso, diversas moléculas orgânicas podem ser utilizadas como precursores de carbono, tais como álcool furfurílico, acrilonitrila, sacarose, glicerol, entre outros (LU; HAO, 2013; VELOSO; RANGEL, 2009). Estes materiais são reconhecidos como suportes promissores de nanopartículas, por suas propriedades especiais, tais como a distribuição de tamanho de poro uniforme, a elevada área superficial específica e porosidade, a elevada estabilidade mecânica e

química e a alta condutividade elétrica. Devido a essas propriedades, os carbonos nanoestruturados são de grande interesse científico, em vários campos, especialmente em catálise heterogênea (CANDELARIA et al., 2012; ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016; INAGAKI et al., 2016).

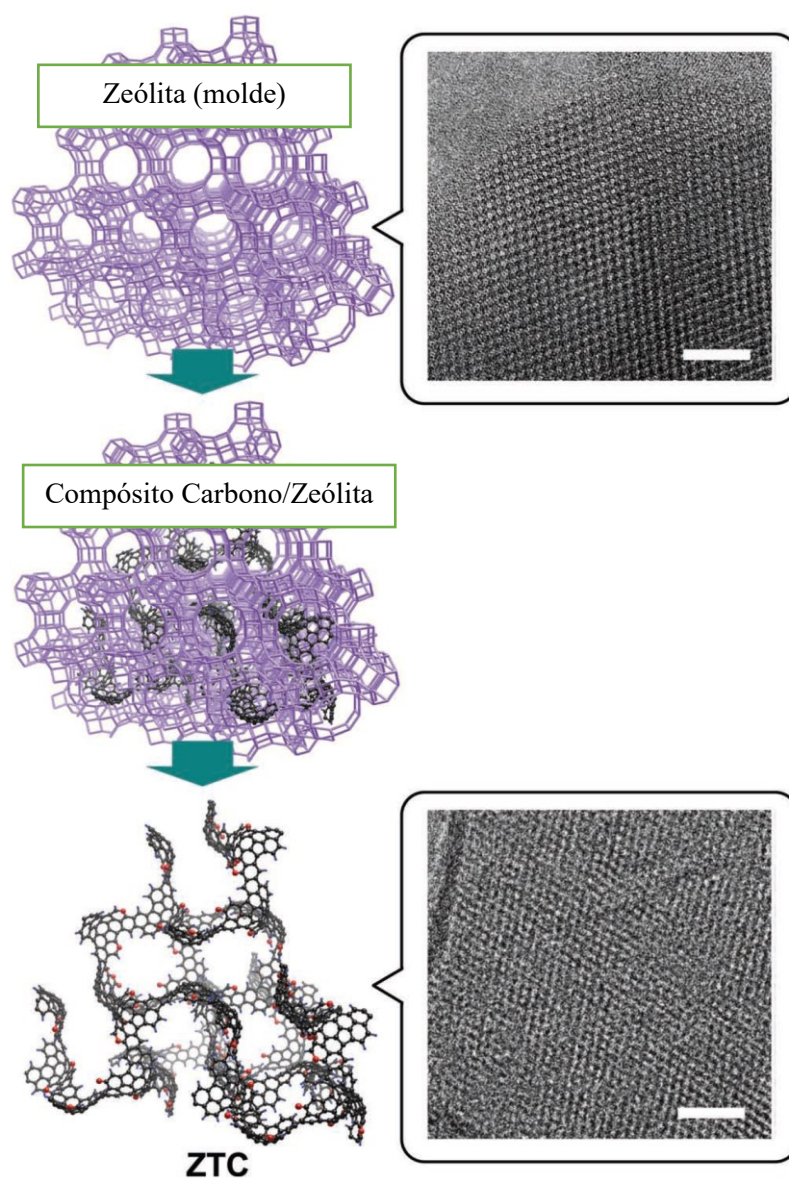


Figura 15. Esquema ilustrando a síntese de carbono em forma de zeólita (ZTC) juntamente com imagens de microscopia eletrônica de transmissão da zeólita Y e do ZTC. As barras na escala das micrografias eletrônicas de transmissão correspondem a 10 nm. As esferas pretas e vermelhas correspondem aos átomos de carbono e oxigênio, respectivamente (NISHIHARA; KYOTANI, 2012).

### 2.8.3 Propriedades e características dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas tubulares únicas formadas a partir de folhas de grafeno enroladas, produzindo cilindros em dimensões nanométricas e com cavidade interna oca, como ilustrado na Figura 16 (BORGES; RANGEL, 2013; POPOV, 2004).

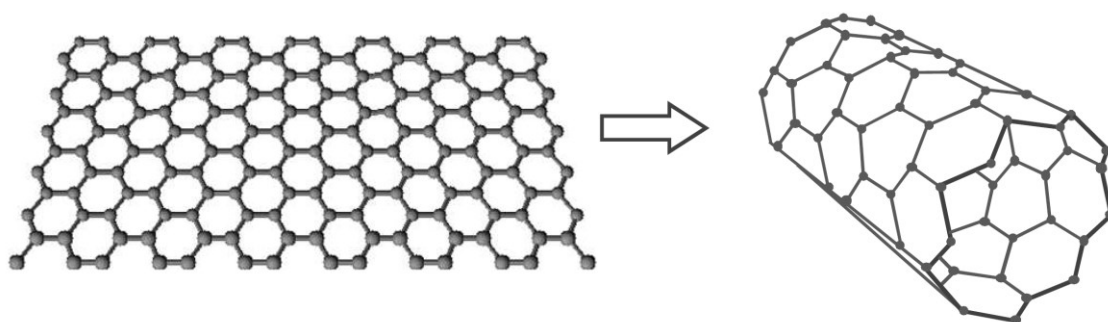


Figura 16. Esquema ilustrando a formação de um nanotubo de carbono a partir da folha de grafite (BORGES; RANGEL, 2013).

Esses materiais apresentam, geralmente, uma relação comprimento/diâmetro de cerca de mil e podem ser considerados como estruturas quase unidimensionais (1D). A força motriz da formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade do grafeno em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações em átomos periféricos. Desta forma, a eliminação dessas ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura (BORGES; RANGEL, 2013; IIJIMA, 1991; POPOV, 2004).

Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de NTC: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico. Por outro lado, os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos, com as camadas igualmente espaçadas de 0,34 nm, sendo cerca de 3–5 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafeno (aproximadamente 0,335 nm). Esta diferença pode ser atribuída à curvatura dos tubos e às interações de van der Waals entre as camadas sucessivas de grafeno (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). Esses nanotubos concêntricos são mantidos juntos através de interações fracas do tipo

van der Waals e o seu diâmetro externo pode alcançar mais de 100 nm (COLEMAN et al., 2006). A Figura 17 ilustra as estruturas de NTC.

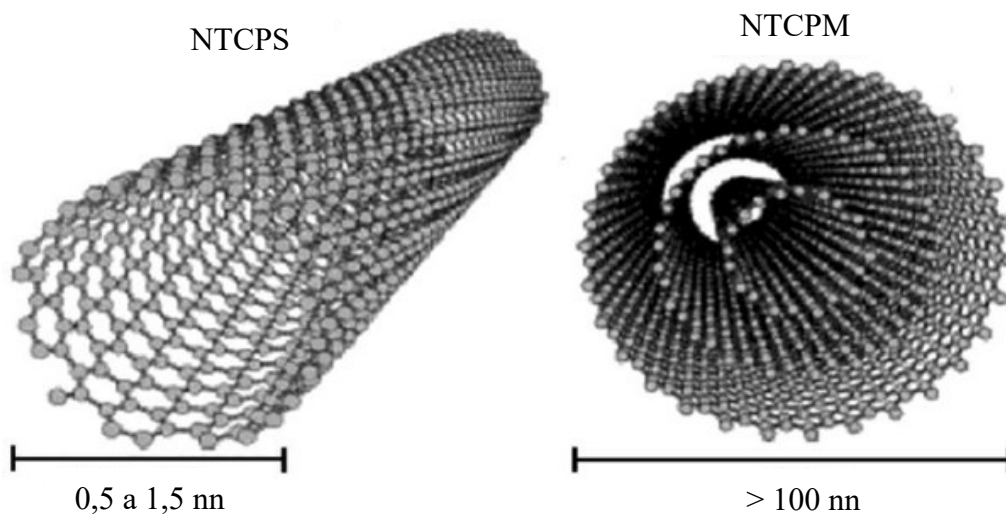


Figura 17. Representação esquemática dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e dos nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM).

Devido à sua estrutura unidimensional, os nanotubos de carbono possuem elevadas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, que os tornam materiais promissores para diversas aplicações, tais como dispositivos para armazenamento e conversão de energia e como suporte em processos catalíticos (BORGES; RANGEL, 2013; HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

## 2.9 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS

A funcionalização ou modificação química dos materiais carbonáceos consiste na incorporação de moléculas específicas na superfície dessas estruturas, de modo que elas possam desempenhar uma determinada função química. A incorporação de tais moléculas possibilita o controle e a alteração nas propriedades originais dos materiais (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

De maneira geral, a funcionalização pode ser dividida em dois grupos: (i) a interação não covalente, em que há formação de ligações intermoleculares, mas a estrutura e a conjugação dos átomos de carbono são conservadas e a (ii) interação covalente, em que há a incorporação de grupos químicos na superfície dos materiais através de ligações covalentes. O tipo e a concentração desses grupos químicos podem

ser modificados por agentes oxidantes ou redutores, em fase gasosa ou em solução e através de tratamentos térmicos. A Figura 18 apresenta as principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente de nanotubos de carbono (BAGHERI; MUHD JULKAPLI; BEE ABD HAMID, 2015; BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; MATOS; BERNARDO; FONSECA, 2017; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

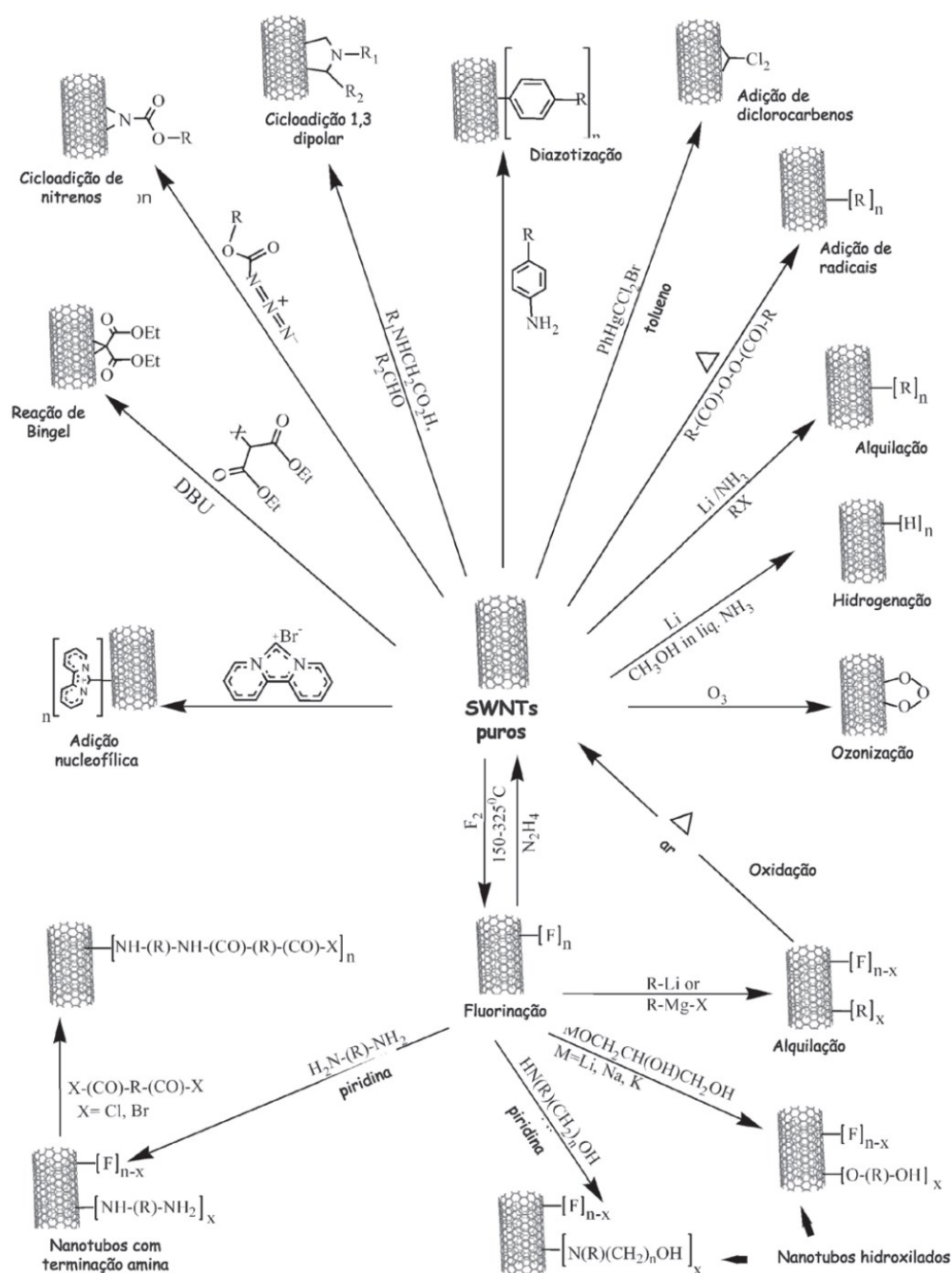


Figura 18. Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente de nanotubos de carbono (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Dentre os processos de funcionalização mais investigados, destacam-se: o tratamento térmico empregando hidrogênio (DASTGHEIB; KARANFIL, 2004) ou cloro (EVANS et al., 1998), que conduzem a uma diminuição na quantidade de grupos com oxigênio ou usando agentes oxidantes, que promovem o aumento desses grupos na superfície dos materiais. A oxidação pode ocorrer tanto em fase gasosa utilizando ar, oxigênio ou misturas gasosas contendo ozônio, quanto em fase líquida utilizando ácidos (nitríco, fosfórico ou sulfúrico), água oxigenada, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, cromato de potássio, dicromato de potássio ou nitratos de metais de transição (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016; LIKODIMOS et al., 2014; POLOVINA et al., 1997; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

A partir da funcionalização covalente da superfície dos materiais carbonáceos, a dispersão do catalisador a ser depositado pode ser aumentada, visto que os grupos funcionais introduzidos podem atuar como sítios de ancoragem durante a deposição metálica por impregnação; dessa forma, pode-se alcançar uma dispersão mais elevada do metal e menor tamanho das nanopartículas resultantes. Como consequência direta da dispersão mais alta, pode ocorrer um aumento da reatividade química dos materiais em relação ao material original (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; MU et al., 2005; WILDGOOSE; BANKS; COMPTON, 2006).

Em 2000, por exemplo, García-Cortés e colaboradores prepararam catalisadores de platina suportada em carvões ativados funcionalizados e em alumina, para fins de comparação, na redução de óxidos de nitrogênio. Foi observado que a conversão dos óxidos de nitrogênio sobre os catalisadores contendo carvão ativado foi mais elevada do que a dos sistemas convencionais (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, os catalisadores obtidos a partir dos carvões ativados, funcionalizados através do tratamento com ácido nítrico, exibiram atividade catalítica consideravelmente superior aos carvões não funcionalizados (90% contra 55%), além de apresentarem uma diminuição na temperatura de conversão máxima dos óxidos de nitrogênio, de 225 °C para 190 °C. Os autores sugeriram que os grupos superficiais oxigenados dos carvões ativados também participavam da reação de redução. Esta conclusão está de acordo com um dos mecanismos propostos na literatura para a redução catalítica do NO<sub>x</sub> com propeno, empregando platina como catalisador (FRITZ; PITCHON, 1997). Este mecanismo propõe a participação dos intermediários formados



pela oxidação parcial do hidrocarboneto na redução do NO<sub>x</sub>. Dessa forma, os suportes baseados em carbono também poderiam fornecer espécies intermédias semelhantes para participar da reação. Portanto, de acordo com a hipótese proposta, o catalisador funcionalizado pode fornecer uma maior quantidade de intermediários para a redução dos óxidos de nitrogênio e, conseqüentemente, conduzir a conversões mais altas, em relação aos demais catalisadores estudados (GARCÍA-CORTÉS et al., 2000).

Em outro estudo, Zhang e colaboradores (2011) relataram a utilização de catalisadores de cobalto suportado em nanotubos de carbono para a reação de Fischer–Tropsch. Foi observado que o catalisador que sofreu tratamento com ácido nítrico apresentou uma dispersão do cobalto muito superior, proporcionando um rendimento de hidrocarbonetos cerca de 25 % superior àquele obtido com os nanotubos sem pré-tratamento (ZHANG et al., 2011).

### 3 METODOLOGIA

A metodologia geral do trabalho consiste em preparar os catalisadores, caracterizá-los por diferentes técnicas e avaliá-los na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR), conforme descrito a seguir.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES BASEADOS EM PLATINA SUPOSTADOS EM MATERIAIS CARBONÁCEOS

A pureza e a procedência dos reagentes e gases utilizados na preparação dos catalisadores são mostrados na Tabela 8. Além disso, todas as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada ( $> 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Tabela 8. Pureza e procedência dos reagentes e gases empregados na preparação dos catalisadores.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	Sigma-Aldrich	99,7%
Ácido clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37%
Ácido fluorídrico	HF	Merck	40%
Álcool etílico anidro	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck	99,9%
Ar sintético	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	White Martins	99,99%
Argônio	Ar	White Martins	99,99%
Cloreto de Magnésio	MgCl	Sigma-Aldrich	99%
Dietilamina	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	Sigma-Aldrich	99,5%
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	White Martins	99,99%
Hélio	He	White Martins	99,99%
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	White Martins	99,99%
Mistura gasosa 5% de hidrogênio em nitrogênio	H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	White Martins	99,99%
Nanotubos de carbono comerciais CNT 5MW0-80	-	<i>Cheap Tubes Inc.</i>	95%
Nitrato de tetraaminplatina (II)	(Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Sigma-Aldrich	
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	White Martins	99,99%
Sacarose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Sigma-Aldrich	99%
Zeólita Y (comercial)	-	Fábrica Carioca de Catalisadores	98%

### **3.1.1 Suportes baseados em carvões ativados obtidos a partir da biomassa**

Como alternativa para reduzir os problemas ambientais e econômicos decorrentes do acúmulo de resíduos no meio ambiente, neste trabalho, foi utilizada a casca do coco como matéria prima na preparação dos carvões ativados.

Os carvões ativados foram obtidos empregando-se o método de ativação química, usando uma metodologia desenvolvida no Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT) (LIMA et al., 2013). As cascas de coco foram selecionadas manualmente, lavadas com água desionizada, secas a 120 °C por 24 h, passadas em um moinho de rolos, trituradas e peneiradas. Em seguida, a biomassa foi impregnada com solução de cloreto de magnésio (agente de ativação), utilizando uma razão (em massa) biomassa/agente de ativação de 2:1 e mantida em rotaevaporador, por 2 h. Após a secagem, o sólido foi aquecido, sob fluxo de nitrogênio, até 600 °C, por 2 h. O material resultante foi lavado três vezes, com uma solução 2% em ácido clorídrico e, depois, com água desionizada quente, para eliminar os resíduos do agente de ativação. Posteriormente, os carvões foram secos a 120 °C, por 24 h.

### **3.1.2 Suportes baseados em carbonos nanoestruturados obtidos por moldagem sequencial**

Na obtenção dos carbonos nanoestruturados, foi utilizada a técnica de modelagem sequencial empregando a zeólita Y comercial (molde) e sacarose (precursor de carbono). A síntese foi conduzida pelo preenchimento dos poros da matriz inorgânica com o precursor de carbono e pela posterior carbonização desse composto. Em seguida, o molde inorgânico foi removido por dissolução com ácido fluorídrico.

Na primeira etapa, a zeólita Y (1 g) foi adicionada a uma solução obtida pela dissolução de 1 g de sacarose, 0,11 g de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de água deionizada; a suspensão resultante foi mantida em repouso, por 24 h. Após esse período, a suspensão foi aquecida (1 °C.min<sup>-1</sup>) até 100 °C e mantida nessa temperatura por 6 h. Em seguida, a temperatura foi elevada até 160 °C e mantida por 6 h. Em uma segunda etapa, o compósito formado foi adicionado a uma solução contendo 0,64 g de sacarose, 0,07 g

de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de água deionizada. A mistura foi novamente aquecida, sob as mesmas condições empregadas anteriormente.

Na etapa de carbonização, o compósito obtido foi aquecido ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de nitrogênio ( $100\text{ mL}/\text{min}$ ) por 7 h. Em seguida, foi imerso em ácido fluorídrico 40 % e mantido em repouso por 24 h, para a dissolução da zeólita. Posteriormente, a amostra foi lavada com uma solução alcoólica e suspensão foi filtrada e o sólido foi seco a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 12 h.

### **3.1.3 Suportes baseados em nanotubos de carbono**

Foram empregados nanotubos de carbono comerciais CNT 5MW0-80 nm, com pureza menor ou igual a 95 %, da empresa *Cheap Tubes Inc.*

### **3.1.4 Purificação e funcionalização dos materiais carbonáceos**

Os materiais carbonáceos foram purificados (para a remoção dos resíduos e outras impurezas), através do refluxo em solução de ácido nítrico concentrado, por 4 h. Esta etapa deve, também, criar grupos funcionais oxigenados na superfície dos carvões (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010). Em seguida, os materiais foram lavados com água deionizada e secos a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 24 h.

#### *3.1.4.1 Tratamento com dietilamina*

Os materiais baseados em carbono foram modificados quimicamente através de refluxo em dietilamina (99,5%), durante 4 h ( $1\text{ g}/100\text{ mL}$ ). Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h.

#### *3.1.4.2 Tratamento com ácido acético*

Os suportes catalíticos baseados em carbono (1 g) foram misturados com uma solução de 1 mL de ácido acético em 100 mL de água deionizada, durante 15 min à temperatura ambiente sob ultrassom. Em seguida, a suspensão de carbono foi filtrada e seca a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h.

### 3.1.4.3 *Tratamento térmico com hidrogênio*

Os suportes catalíticos baseados em carbono foram tratados termicamente a 600 °C, sob fluxo de hidrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>), durante 3 h.

### 3.1.5 **Catalisadores metálicos suportados em materiais carbonáceos funcionalizados**

A platina foi adicionada aos suportes via impregnação úmida incipiente. Inicialmente, foi medido o volume de água necessário para preencher os poros do suporte, para que não houvesse excesso de água na solução. Para isso, pesou-se 500 mg dos materiais carbonáceos e, com o auxílio de uma micropipeta, foi adicionada água até que todo material estivesse úmido (aparência de uma pasta). Usando-se o volume necessário para preencher os poros do suporte (0,9 mL no caso do carbono nanoestruturado; 1,2 mL como carvão ativado e 1,5 mL com os nanotubos de carbono) solubilizou-se o nitrato de tetraaminplatina (II) (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (52,26 mg) no volume de água desionizada obtido e dispersou-se 500 mg dos suportes de forma a obter uma carga de metal nominal igual a 5 % em massa. Em seguida, os materiais carbonáceos foram secos a 110 °C, por 24 h.

### 3.1.6 **Nomenclatura das amostras**

Neste trabalho as amostras obtidas foram nomeadas com base: (i) no suporte utilizado, em que CA representam os carvões ativados obtidos da biomassa, CNE os carvões nanoestruturados e NTC os nanotubos de carbono e (ii) na funcionalização empregada, em que DEA representa a funcionalização com solução de dietilamina, ACE a funcionalização com ácido acético e HID a funcionalização com hidrogênio. A letra P foi utilizada para indicar a presença de platina nas amostras. A nomenclatura e a descrição das amostras deste trabalho são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Nomenclatura e descrição das amostras obtidas.

Nomenclatura	Descrição das amostras
CA	Carvão ativado
CA-DEA	Carvão ativado funcionalizado com solução de dietilamina
CA-ACE	Carvão ativado funcionalizado com solução de ácido acético
CA-HID	Carvão ativado funcionalizado com hidrogênio
CNE	Carvão nanoestruturado
CNE-DEA	Carvão nanoestruturado funcionalizado com solução de dietilamina
CNE-ACE	Carvão nanoestruturado funcionalizado com solução de ácido acético
CNE-HID	Carvão nanoestruturado funcionalizado com hidrogênio
NTC	Nanotubos de carbono
NTC-DEA	Nanotubos de carbono funcionalizados com solução de dietilamina
NTC-ACE	Nanotubos de carbono funcionalizados com solução de ácido acético
NTC-HID	Nanotubos de carbono funcionalizados com hidrogênio
P-CA	Carvão ativado contendo platina
P-CA-DEA	Carvão ativado funcionalizado com solução de dietilamina contendo platina
P-CA-ACE	Carvão ativado funcionalizado com solução de ácido acético contendo platina
P-CA-HID	Carvão ativado funcionalizado com hidrogênio contendo platina
P-CNE	Carvão nanoestruturado contendo platina
P-CNE-DEA	Carvão nanoestruturado funcionalizado com solução de dietilamina contendo platina
P-CNE-ACE	Carvão nanoestruturado funcionalizado com solução de ácido acético contendo platina
P-CNE-HID	Carvão nanoestruturado funcionalizado com hidrogênio contendo platina
P-NTC	Nanotubos de carbono contendo platina
P-NTC-DEA	Nanotubos de carbono funcionalizados com solução de dietilamina contendo platina
P-NTC-ACE	Nanotubos de carbono funcionalizados com solução de ácido acético contendo platina
P-NTC-HID	Nanotubos de carbono funcionalizados com hidrogênio contendo platina

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

Os sólidos foram caracterizados por termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), espectrometria de absorção atômica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios X, medida de área superficial específica e determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais carbonáceos pelo método de titulação de Boehm.

#### 3.2.1 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos suportes e catalisadores foi avaliada através das análises de termogravimetria, realizadas em um equipamento TGA-50 da Shimadzu. Em

cada experimento, utilizou-se cerca de 15 mg da amostra, que foi aquecida de 25 a 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e sob fluxo de nitrogênio (30 mL.min<sup>-1</sup>).

### **3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva**

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para obter informações sobre a morfologia dos materiais. As amostras foram depositadas em fitas de carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6610 LV, operando com uma tensão de 15 kV e corrente de 10<sup>-10</sup> A. As análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva, empregadas para determinar semiquantitativamente a composição química das amostras, foram realizadas no mesmo equipamento utilizando o acessório de EDS da Oxford Instruments, modelo X-Max.

### **3.2.3 Espectrometria de absorção atômica**

O teor de platina nos catalisadores foi determinado por espectroscopia de absorção atômica em um instrumento Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300, pertencente à *Purdue University* (West Lafayette-IN, EUA). Cerca de 50 mg dos catalisadores foram mantidos em suspensão em 5 mL de uma solução de água-régia (1HNO<sub>3</sub>:3HCl) durante três dias. Posteriormente, a solução ácida contendo platina foi diluída e utilizada para a determinação da concentração deste metal nos catalisadores.

### **3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um equipamento Bomem, modelo MB100. Os sólidos foram analisados em forma de pastilhas homogêneas da amostra diluída em brometo de potássio, na proporção de 10:1, e prensadas a 5 t durante 60 s. Em cada espectro obtido foram realizadas 40 varreduras na região de 4000 até 400 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.5 Espectroscopia Raman

O grau de desordem da rede cristalina dos materiais carbonáceos foi estudado por espectroscopia Raman utilizando um equipamento modelo Jasco NRS-5100 com detector CCD, usando linha de laser de 532,13 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando lentes objetivas de 20x. Os espectros foram registrados com uma resolução de  $14,0 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa entre 100 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  e potência do laser de 3,2 mW.

### 3.2.6 Difração de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, usando-se radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$ ) e com monocromador. Os experimentos foram realizados empregando-se 40 kV e 30 mA e um intervalo de análise de  $2\theta$  entre 20 e 70°, com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que o sólido foi colocado sobre um porta amostra de vidro, compactada com uma lâmina de vidro e, em seguida, exposta à radiação.

### 3.2.7 Medida de área superficial específica e porosidade

Nas medidas da área superficial específica ( $S_g$ ) das amostras, empregou-se um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020. Na realização dos experimentos, utilizou-se aproximadamente 0,15 g de amostra, que foi submetida a um tratamento prévio a 200 °C, visando à limpeza da superfície, através de vácuo (50  $\mu\text{mHg}$ ). O método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) foi utilizado para calcular a área superficial específica dos catalisadores. A distribuição de tamanho de poros e o volume de poros foram calculados a partir da isoterma utilizando o método de Barrett, Joyner e Halenda (B.J.H.).

### 3.2.8 Método de titulação de Boehm

De acordo com o método sugerido por Boehm (BOEHM, 2002, 1994), os grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais carbonáceos, que diferem em suas acidez, podem ser medidos quantitativamente por neutralização com bicarbonato de sódio



( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Segundo Boehm (1994) o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutraliza apenas os grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), ao passo que, o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pode reagir com grupos lactonas ( $-\text{COOR}$ ) e grupos carboxílicos. Por outro lado, o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) pode reagir com grupos carboxílicos, lactonas e hidroxil fenólicos ( $-\text{OH}$ ). Portanto, as diferenças na acidez dos vários tipos de grupos funcionais permitem a diferenciação pelo simples método de titulação química.

Na aplicação da metodologia, 1,0 g dos materiais carbonáceos foram colocados em contato com 10mL de soluções de hidróxido de sódio ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ ), bicarbonato de sódio ( $0,05\text{mol L}^{-1}$ ) e carbonato de sódio ( $0,05\text{mol L}^{-1}$ ), em erlenmeyers de 250 mL. Os frascos com as soluções e o adsorvente foram fechados e agitados por 24 h a 120 rpm. Posteriormente, as soluções foram filtradas e tituladas com solução de ácido clorídrico ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ ). Os grupos funcionais foram calculados, em mmol/g, a partir da quantidade de ácido clorídrico que reagiu com o material carbonáceo.

### 3.3 AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA

Os ensaios cinéticos foram realizados em uma planta catalítica pertencente à *Purdue University* (West Lafayette-IN, EUA).

Os catalisadores foram avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*) à pressão atmosférica em uma unidade contendo quatro reatores de fluxo em pistão (PFR), cada um acondicionado em um forno tubular independente e com controlador de temperatura. Os gases foram alimentados aos reatores com o auxílio de oito controladores de vazão mássica (MFC). Quatro desses MFC foram utilizados para controlar a composição dos gases ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) de alimentação da mistura reacional e os outros quatro MFC foram usados para regular o fluxo de alimentação para cada reator. A água desionizada foi inserida por meio de uma bomba de pistão e foi vaporizada antes de entrar no reator. Após cada reator, um condensador refrigerou os gases para cerca de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , com o objetivo de manter uma baixa pressão parcial de água. Um conjunto de válvulas permitiu a injeção periódica das correntes gasosas de saída provenientes dos quatro reatores em dois cromatógrafos a gás

da Agilent, modelo 6890, equipados com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector por ionização em chama (FID), usando hélio como gás de arraste. Os gases de entrada foram analisados antes de cada injeção de modo a garantir uma medida precisa. Empregou-se cerca de 300 mg da amostra em um reator tubular de quartzo de leito fixo. Os catalisadores foram acondicionados entre duas camadas de lã de quartzo para reduzir os desvios do fluxo e minimizar o efeito do calor gerado pela reação exotérmica. A temperatura do leito catalítico e do forno foi monitorada por termopares e mantida por um controlador de temperatura. As temperaturas dos reatores foram ajustadas para manter a conversão do monóxido de carbono abaixo de 10 %, mantendo assim as condições diferenciais. O arranjo experimental utilizado encontra-se ilustrado na Figura 19.

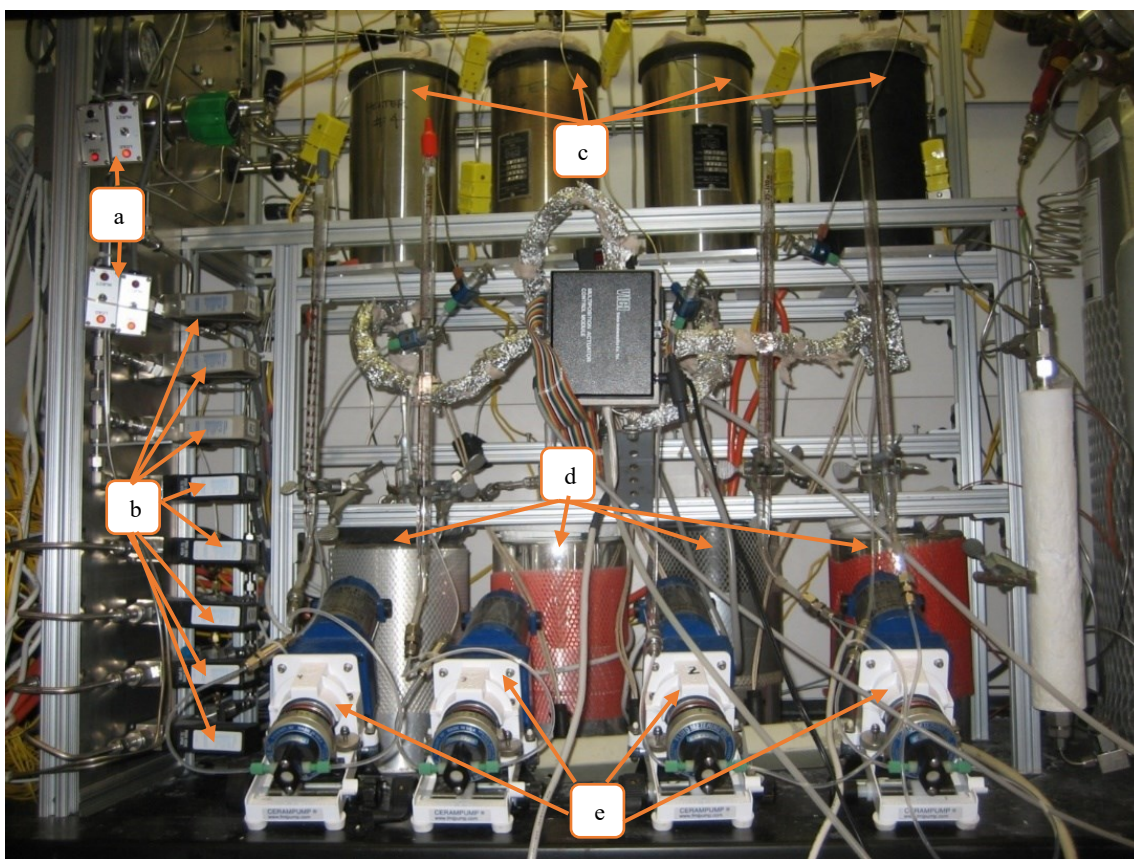


Figura 19. Ilustração do teste catalítico da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Em que: (a) válvulas de seleção; (b) controladores de vazão mássica; (c) fornos; (d) condensadores e (e) bombas de pistão.

Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) de uma mistura contendo 25% v/v de hidrogênio em argônio a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h. Em seguida, o

fluxo total dos gases de alimentação do reator foi mantido constante em  $75,4 \text{ mL min}^{-1}$ , com uma composição padrão de 6,8% de CO, 8,5% de CO<sub>2</sub>, 21,9% de H<sub>2</sub>O, 37,4% de H<sub>2</sub> e o Ar de equilíbrio, que foi usado como padrão interno. Esta composição de gás simula a que é obtida na saída de um reformador de uma célula a combustível. Os catalisadores foram estabilizados nessa condição padrão de reação e as temperaturas reacionais foram ajustadas de modo a obter uma conversão inferior a 10 % sobre os catalisadores por 12 h, tempo suficiente para a desativação inicial ocorrer e o valor da conversão de monóxido de carbono se tornar constante.

Posteriormente, a ordem de reação aparente em relação aos reagentes e produtos foi medida através da variação da concentração de um determinado gás de cada vez, em função do tempo (4-21% de CO, 5-25% de CO<sub>2</sub>, 11-34% de H<sub>2</sub>O e 14-55% de H<sub>2</sub>). A energia de ativação aparente foi determinada a partir da variação da temperatura em uma faixa de 40 °C, mantendo as concentrações dos gases constantes na condição padrão. Ao término dos ensaios cinéticos, os reatores foram resfriados até à temperatura ambiente, sob fluxo de argônio a  $15 \text{ mL.min}^{-1}$ . As condições de temperatura e concentração das espécies empregadas nos estudos cinéticos encontram-se descritas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições utilizadas nos ensaios cinéticos na reação de WGS.

Etapa	Temperatura	Concentração das espécies ( v/v %)				
		CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Ar
Redução	300 °C	-	-	-	25,0	75,0
Estabilidade	T	6,8	8,5	21,9	37,4	25,4
Determinação da energia de ativação	T, T-10°C, T+10°C, T-20 °C e T+20°C	6,8	8,5	21,9	37,4	25,4
Determinação da ordem em relação ao CO	T	4,0-21,0	8,5	21,9	37,4	11,2-28,2
Determinação da ordem em relação ao CO <sub>2</sub>	T	6,8	5-25	21,9	37,4	8,9-28,9
Determinação da ordem em relação à H <sub>2</sub> O	T	6,8	8,5	11-34	37,4	13,3-36,3
Determinação da ordem em relação ao H <sub>2</sub>	T	6,8	8,5	21,9	14-55	7,8-48,8
Resfriamento	25 °C	-	-	-	-	100

Os valores de conversão (X) do monóxido de carbono na reação de WGS, obtidos sobre os catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos, foram calculados com base na Equação 7, em que  $F_{CO^0}$  corresponde ao fluxo molar de monóxido de

carbono ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) alimentado ao sistema e  $F_{CO}$  ao fluxo molar de monóxido de carbono ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) na saída do reator.

$$X (\%) = \left( \frac{F_{CO^0} - F_{CO}}{F_{CO^0}} \right) \cdot 100$$

A relação entre a velocidade de reação ( $v$ ) e os parâmetros medidos é derivada do balanço de massa das espécies químicas (reagentes ou produtos) que participam da reação. No caso dos reatores de fluxo em pistão (PFR), a forma diferencial da expressão é dada pela Equação 8, em que  $v$  é a velocidade de reação, em  $\text{mol}/(\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{s})$ , e  $W$  é a massa do catalisador (g).

$$v = F_{CO^0} \cdot \frac{dX}{dW} \quad (8)$$

No limite de baixa conversão ( $X < 10\%$ ), as concentrações e a temperatura são frequentemente assumidas como constantes em todo o reator, caso em que a integração da Equação 8 produz a Equação 9 e é dito que o reator encontra-se em regime diferencial.

$$v = \frac{F_{CO^0} \cdot X}{W} \quad (9)$$

De modo a analisar as dependências da temperatura e da concentração das espécies (reagentes ou produtos) com a velocidade de reação, os dados experimentais foram ajustados de acordo com a Equação 10, uma expressão de Lei das Potências (*Power Rate Law*) e com base na Equação de Arrhenius (Equação 11), em que  $k$  é a constante cinética da reação de WGS;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são as ordens em relação ao monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente;  $A$  e  $E_a$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação aparente para a reação direta, respectivamente;  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

$$v = k \cdot [\text{CO}]^a \cdot [\text{CO}_2]^b \cdot [\text{H}_2]^c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^d \quad (10)$$

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (11)$$

Combinando as Equações 10 e 11 e aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da expressão, podemos obter a Equação 12, em que a regressão linear do gráfico do

logaritmo natural da velocidade de reação ( $\ln(v)$ ) versus o inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ) permite o cálculo da energia de ativação a partir do coeficiente angular da reta ( $-E_a/R$ ), se as experiências forem realizadas mantendo as concentrações de reagentes e produtos constantes.

$$\ln(v) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} + a \cdot \ln([CO]) + b \cdot \ln([CO_2]) + c \cdot \ln([H_2]) + d \cdot \ln([H_2O]) \quad (12)$$

Além disso, a ordem de reação aparente dos reagentes e produtos pode ser determinada a partir da Equação 12 quando os dados são coletados à temperatura fixa e mantendo-se as concentrações de todas as espécies com exceção de uma (a que se quer determinar a ordem) constantes. Por exemplo, a partir da regressão linear do logaritmo natural da velocidade de reação ( $\ln(v)$ ) versus o do logaritmo natural da concentração de monóxido de carbono ( $\ln(CO)$ ), a ordem aparente de reação para o monóxido de carbono,  $a$ , é obtida a partir do coeficiente angular da reta.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

#### 4.1.1 Termogravimetria

A estabilidade térmica das diferentes matrizes carbonáceas foi investigada através da termogravimetria. As curvas dos suportes baseados em carvão ativado são mostradas na Figura 20.

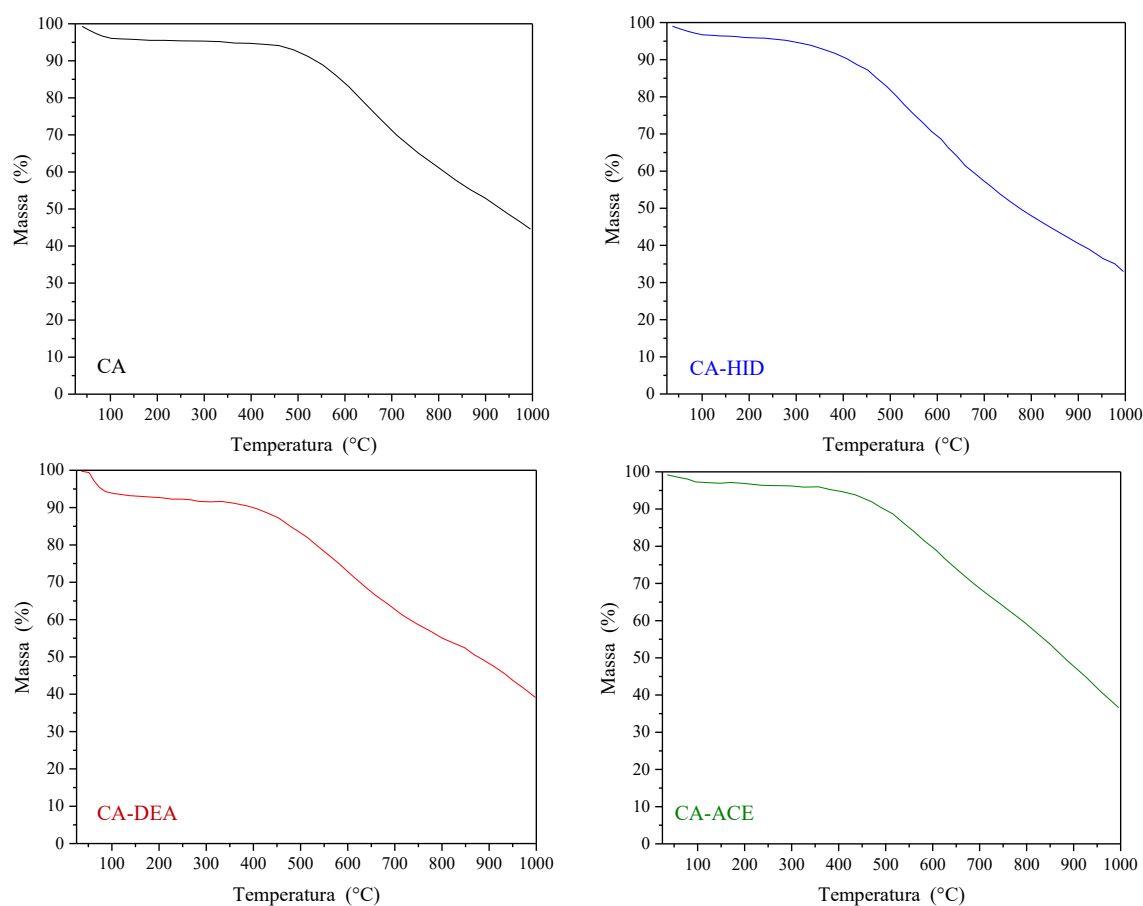


Figura 20. Curvas de termogravimetria dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE).

Pode-se notar que os diferentes carvões ativados mostraram perdas de massa desde o início dos experimentos até cerca de 150 °C, correspondendo à dessorção de água e/ou materiais voláteis fisicamente adsorvidos nos sólidos (SERP; FIGUEIREDO, 2009). Observa-se, também, que todos os carvões apresentaram acentuadas perdas de massa em

temperaturas acima de 300 °C. Este evento pode ser associado à liberação de monóxido e/ou dióxido de carbono, oriundos da decomposição dos grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões, tais como carboxílicos, lactonas, fenólicos, quinonas, entre outros. (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Os termogramas mostraram que os carvões ativados funcionalizados apresentaram menor estabilidade térmica quando comparados àquele não funcionalizado, uma vez que, o início da decomposição da matriz carbonácea foi deslocada para temperaturas inferiores, em torno de 300 °C. Além disso, o termograma da amostra não funcionalizada (CA) apresentou um rendimento final de aproximadamente 44 % na temperatura de 1000 °C, o que indica uma maior resistência térmica quando comparada com os outros carvões obtidos.

A Figura 21 apresenta as curvas de termogravimetria dos nanotubos de carbono. Nota-se, uma ligeira perda de massa na faixa de 25 a 105 °C, que está associada à evaporação de material volátil e/ou água adsorvida nos sólidos (DATSYUK et al., 2008). Em seguida, na faixa de 190 a 400 °C, a perda de massa pode ser atribuída à decomposição térmica de resíduos de carbono amorfo, grafenos e/ou grafite formados no processo de síntese dos nanotubos e/ou à decomposição dos grupos funcionais na superfície (grupos carboxílicos e hidroxílicos), presentes nas paredes dos nanotubos, gerados durante a funcionalização (DATSYUK et al., 2008). A perda de massa na faixa entre 400 e 500 °C, pode ser atribuída à decomposição de nanotubos de carbono com defeitos na estrutura (CHENG et al., 2011), enquanto que acima de 500 °C corresponde à decomposição dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (YUDIANTI; INDRARTI; ONGGO, 2010).

Comparando as faixas de temperatura de decomposição dos nanotubos, observa-se que as amostras funcionalizadas se decompõem em uma temperatura inferior. Os valores de temperatura dos nanotubos de carbono funcionalizados sugerem um dano estrutural nas paredes dos nanotubos de carbono, gerado nas etapas de funcionalização, fazendo com que eles se decomponham em temperaturas mais baixas, quando comparados com os nanotubos de carbono como sintetizados. Além disso, notou-se uma

maior perda de massa total nas amostras funcionalizadas, provavelmente, devido à maior presença de defeitos e/ou grupos funcionais superficiais (DATSYUK et al., 2008).

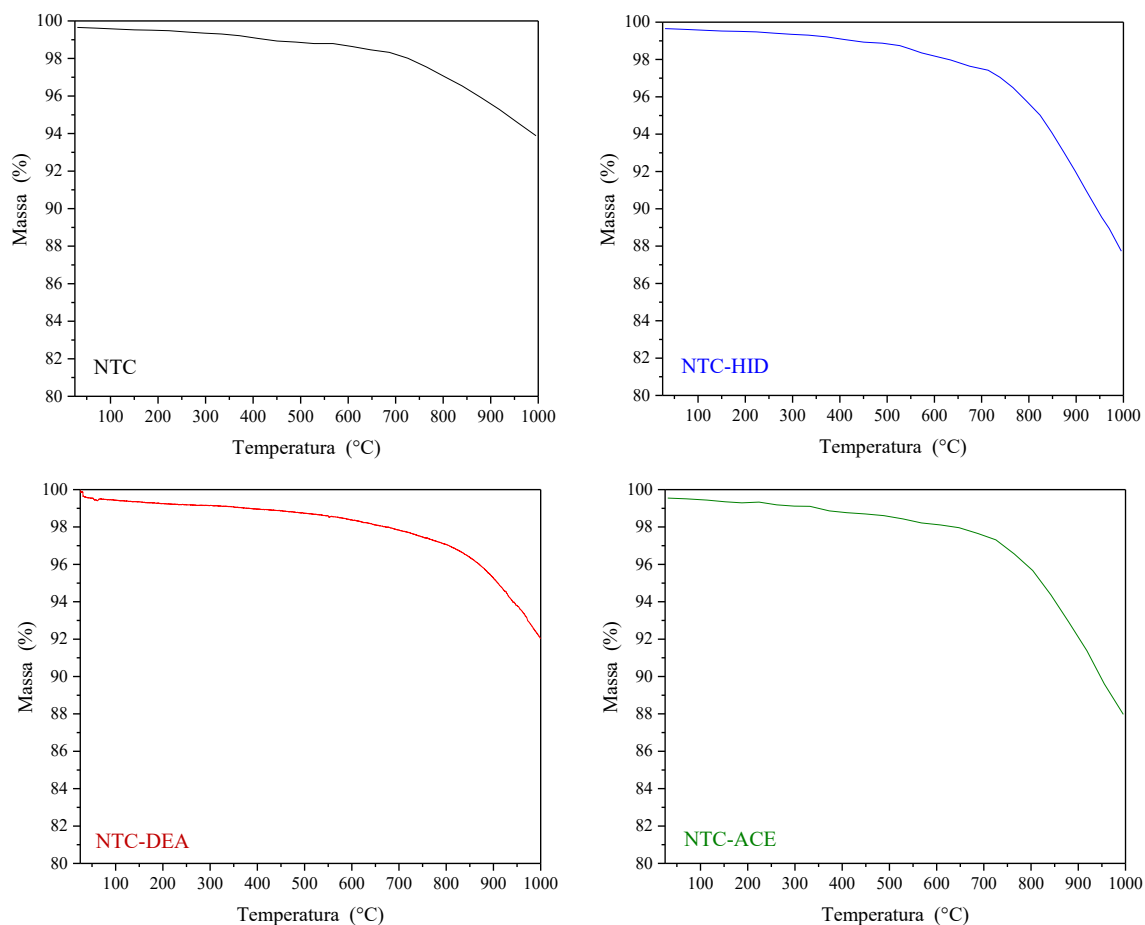


Figura 21. Curvas de termogravimetria dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A Figura 22 apresenta a micrografia eletrônica de varredura do mesocarpo de coco verde *in natura*, enquanto que a Figura 23 mostra as imagens da biomassa após a etapa de carbonização.



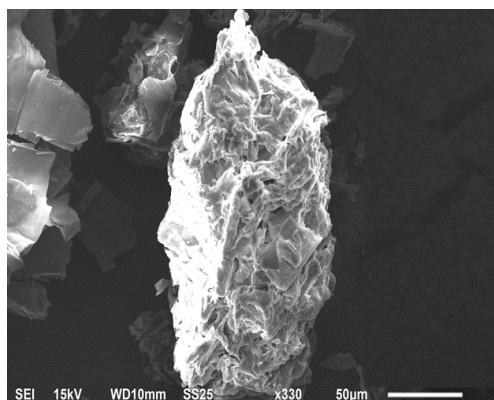


Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do mesocarpo do coco verde *in natura*.

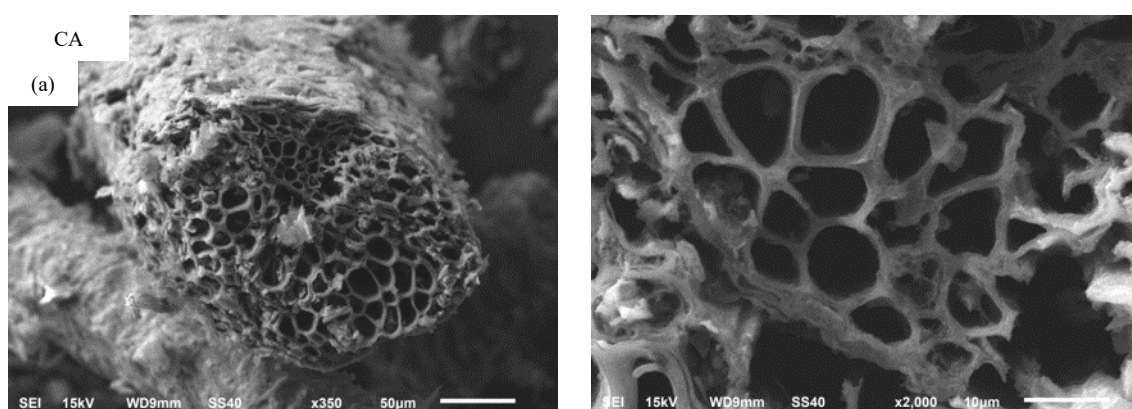


Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura do mesocarpo do coco verde carbonizado (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes.

No caso da amostra *in natura*, nota-se a presença de folhas sobrepostas, sem indícios de porosidade no material. Por outro lado, nas micrografias eletrônicas do mesocarpo de coco carbonizado (amostra CA), observa-se uma estrutura porosa, que pode ser atribuída à decomposição da matriz lignocelulósica da biomassa pela evaporação de compostos voláteis como alcatrão, decorrente da desidratação causada pelo agente ativador e do tratamento térmico (SERP; FIGUEIREDO, 2009). Além disso, é possível verificar a presença de macroporos de variados tamanhos e formas na estrutura do carvão ativado, com dimensões de até 25  $\mu\text{m}$ . Essa textura porosa, com poros de tamanhos variados e grandes, acarreta em sólidos com elevada área superficial específica, conferindo grande capacidade de adsorção a estes materiais (RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

As imagens dos carvões ativados funcionalizados com hidrogênio, dietilamina e ácido acético são mostradas nas Figuras 24 a 26. Independente da funcionalização empregada, observa-se uma similaridade nas morfologias dos sólidos obtidos com o carvão ativado sem tratamento (Amostra CA).

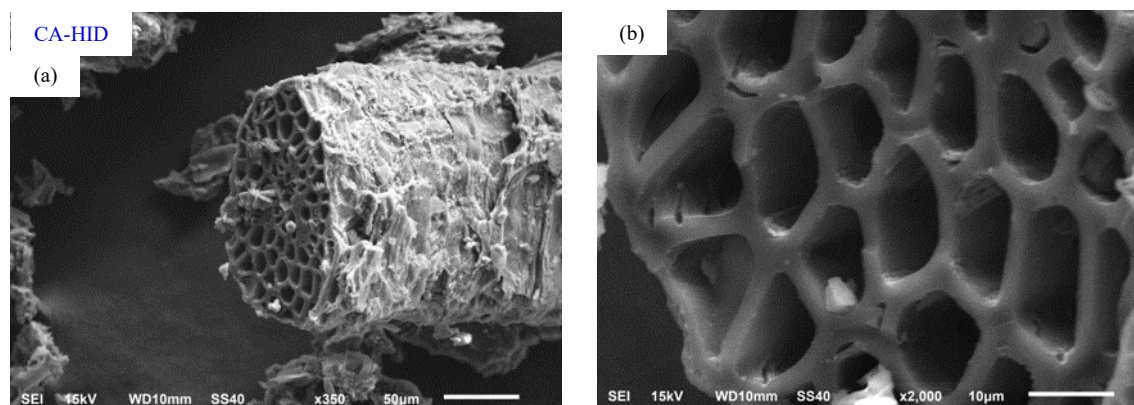


Figura 24. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com hidrogênio (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes.

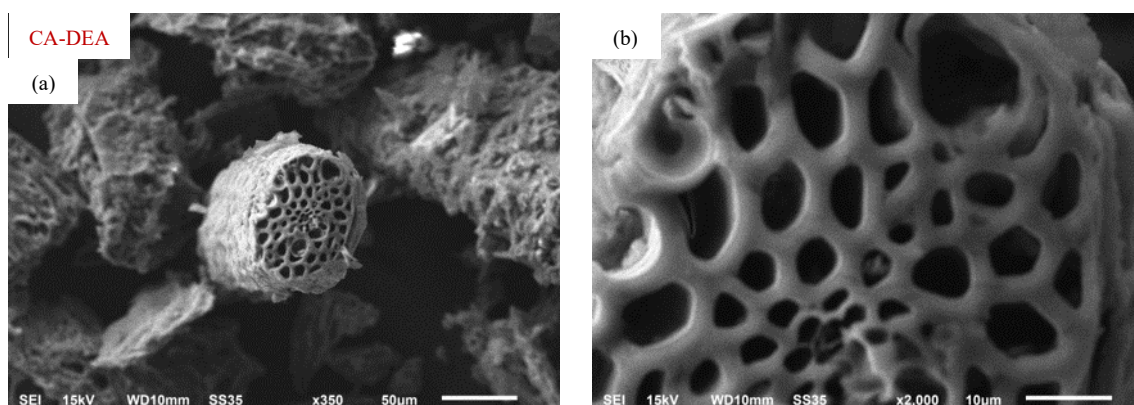


Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com dietilamina (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes.

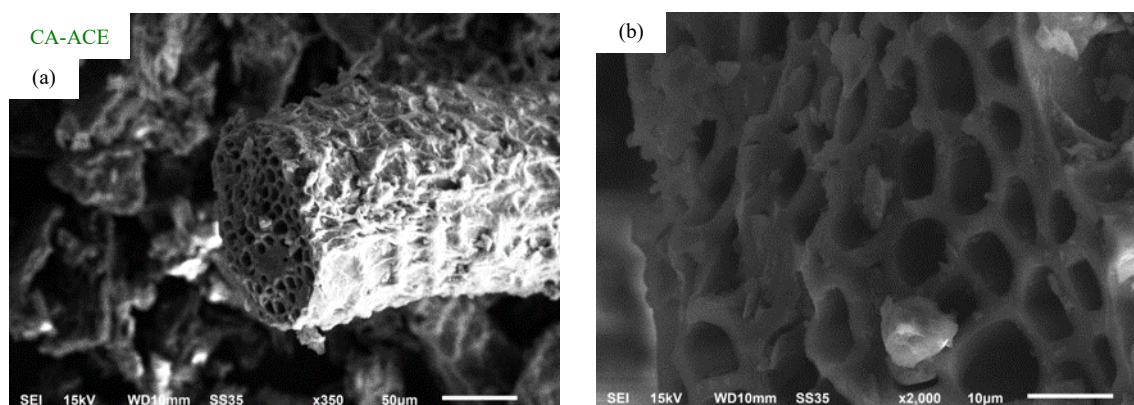


Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado funcionalizado com ácido acético (a) com aumento de 350 vezes e (b) com aumento de 2.000 vezes.

A composição química elementar dos carvões ativados foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). A Tabela 11 mostra as composições obtidas em cada amostra, ao passo que, os espectros são ilustrados na Figura 25.

Tabela 11. Composição elementar dos suportes baseados em carvão ativado.

Amostra	Elementos			
	C	O	Mg	Cl
CA	88,6	7,8	1,4	2,2
CA-HID	83,6	14,9	0,3	1,0
CA-DEA	80,4	18,4	0,3	0,9
CA-ACE	81,2	17,3	0,4	1,1

Pode-se observar que todos os carvões são constituídos essencialmente por carbono e oxigênio (> 95%). Além disso, todos os espectros de EDS indicaram a presença de resíduos do agente ativador (cloreto de magnésio). Os suportes funcionalizados, que passaram por uma etapa prévia de purificação para a remoção dos resíduos e outras impurezas, foram os sólidos que apresentaram as menores percentagens mássicas dos elementos cloro e magnésio.

Nos carvões ativados funcionalizados, foi observado um aumento no teor de oxigênio quando comparados com o material de partida. Esse aumento pode ser atribuído à criação dos grupos funcionais oxigenados na superfície dos carvões ativados (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

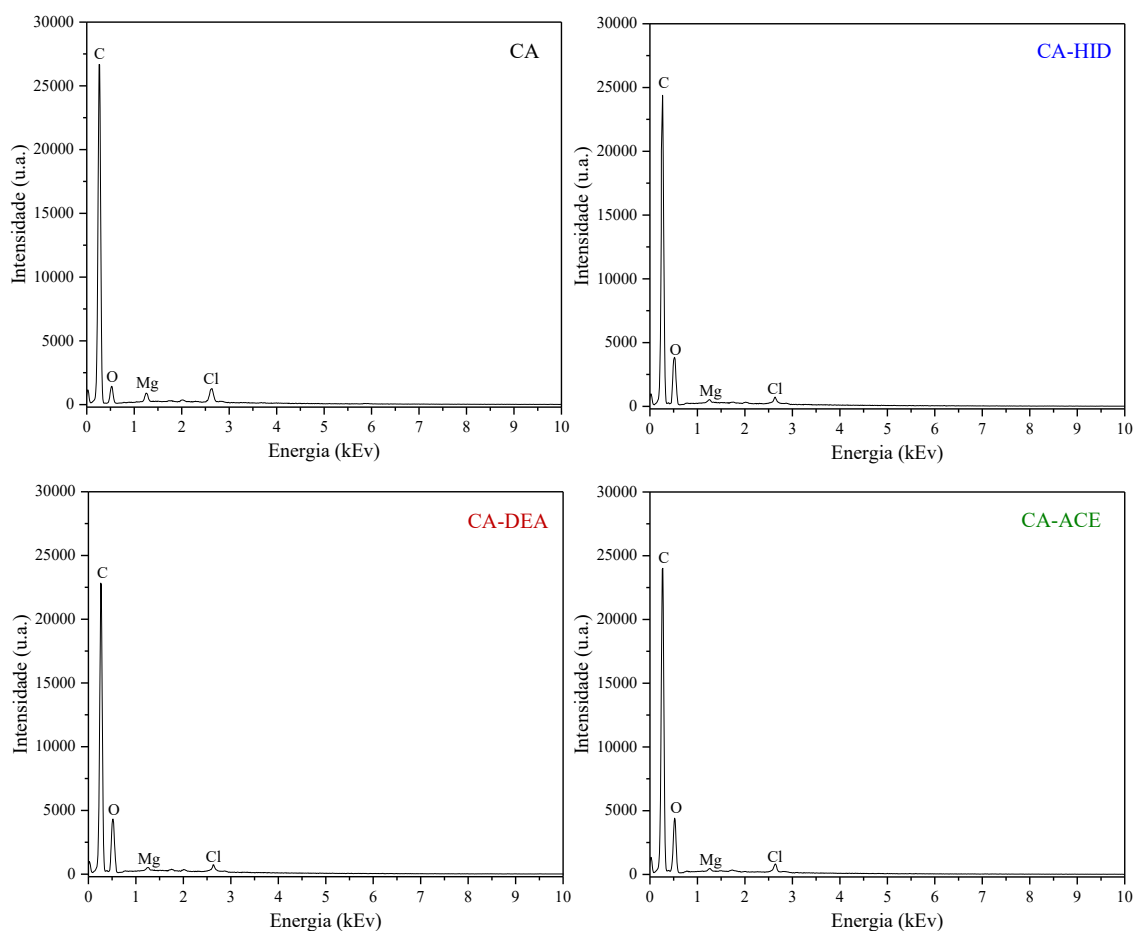
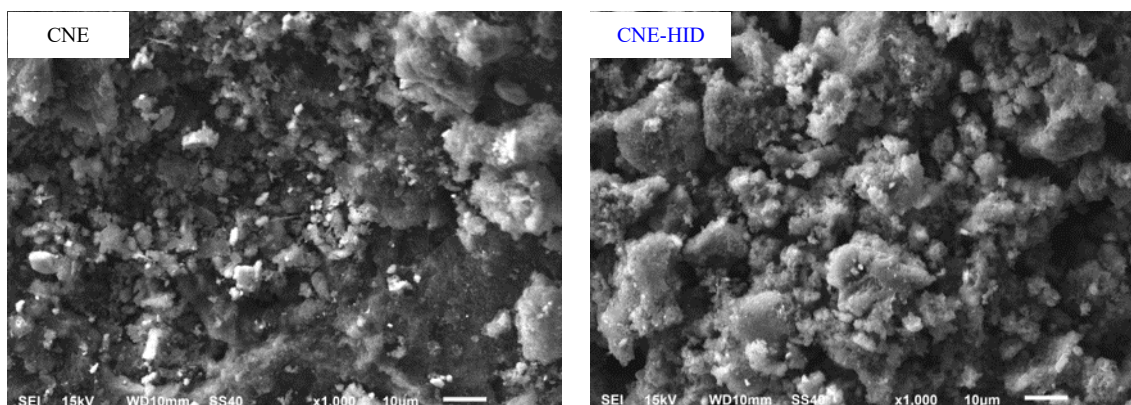


Figura 27. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE).

As micrografias dos suportes de carbono nanoestruturado (Figura 28) apresentaram morfologias similares, com partículas de formas irregulares e não macroporosas. Observa-se que a etapa de funcionalização não alterou a morfologia do suporte, permanecendo similar àquela do carbono nanoestruturado não funcionalizado.



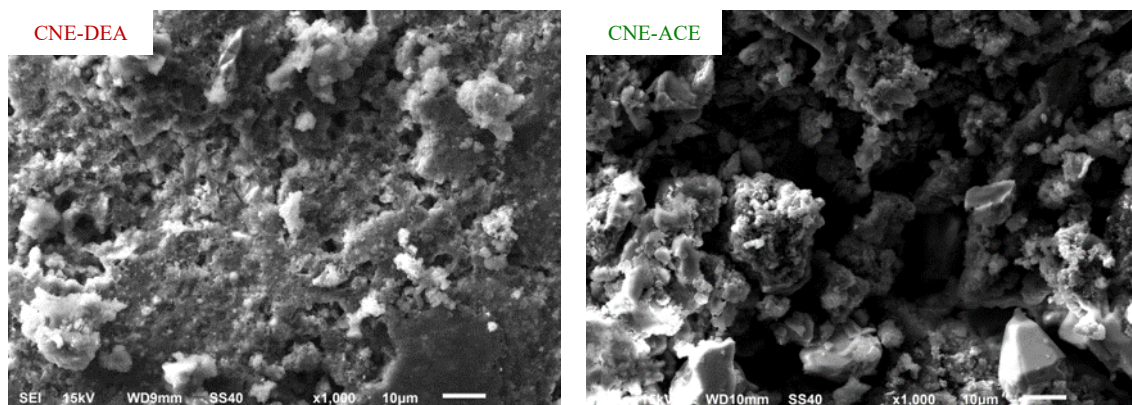


Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura do carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) com aumento de 1.000 vezes.

A Tabela 12 apresenta os resultados dos espectros de EDS (Figura 29) referente às amostras de carbono nanoestruturado.

Tabela 12. Composição elementar dos suportes baseados em carbono nanoestruturado.

Amostra	Elementos					
	C	O	F	Na	Al	Si
CNE	77,9	6,2	11,3	1,3	1,9	1,4
CNE-HID	90,9	7,9	-	-	0,5	0,7
CNE-DEA	81,2	17,9	-	-	0,5	0,4
CNE-ACE	78,0	19,1	1,8	-	0,5	0,6

Com relação a amostra não funcionalizada (CNE), pode-se observar que o processo de lavagem não foi eficiente na remoção completa do flúor proveniente do ácido fluorídrico, utilizado para retirada do molde da zeólita Y. Além disso, notou-se a presença dos elementos sódio, alumínio e silício, indicando que o molde não foi completamente removido. Após as etapas de purificação e funcionalização, houve uma completa remoção do flúor nas amostras CNE-HID e CNE-DEA, permanecendo em pequenas quantidades na amostra CNE-ACE. Por outro lado, todas as amostras funcionalizadas apresentaram alumínio e silício, em quantidades inferiores ao material de partida, não sendo mais detectado o elemento sódio nesses materiais.

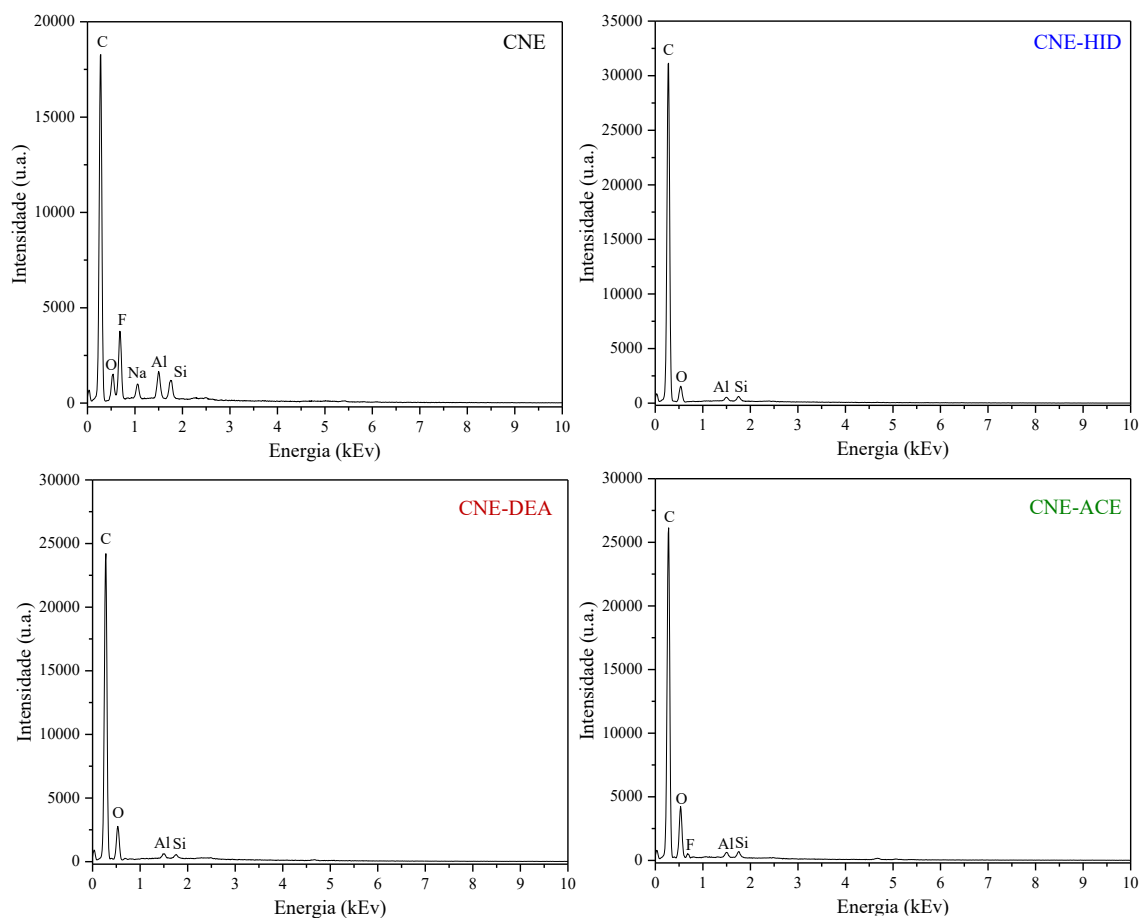


Figura 29. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).

Em virtude do diâmetro pequeno dos nanotubos de carbono (20-50 nm) e da resolução máxima do equipamento de microscopia eletrônica de varredura empregado, não foi possível a obtenção de micrografias nítidas ilustrando os nanotubos de carbono. No entanto, foram coletados os espectros de EDS (Figura 30) dos suportes baseados em nanotubos de carbono e a Tabela 13 apresenta as composições químicas das amostras.

Tabela 13. Composição elementar dos suportes baseados em nanotubos de carbono.

Amostra	Elementos		
	C	O	Ni
NTC	99,3	-	0,7
NTC-HID	97,3	2,7	-
NTC-DEA	95,0	5,0	-
NTC-ACE	96,2	3,5	0,5

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram elevados teores de carbono. Além disso, foi também identificada a presença de níquel em baixas quantidades, o que pode ser atribuído às partículas de níquel do catalisador empregado na síntese desses materiais e que permaneceu no interior dos nanotubos. À medida que os suportes passaram pelas etapas de purificação e funcionalização, observou-se a eliminação e/ou redução do níquel. Nota-se, ainda, o aparecimento de oxigênio nos nanotubos funcionalizados, provavelmente devido à formação de grupos funcionais oxigenados (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

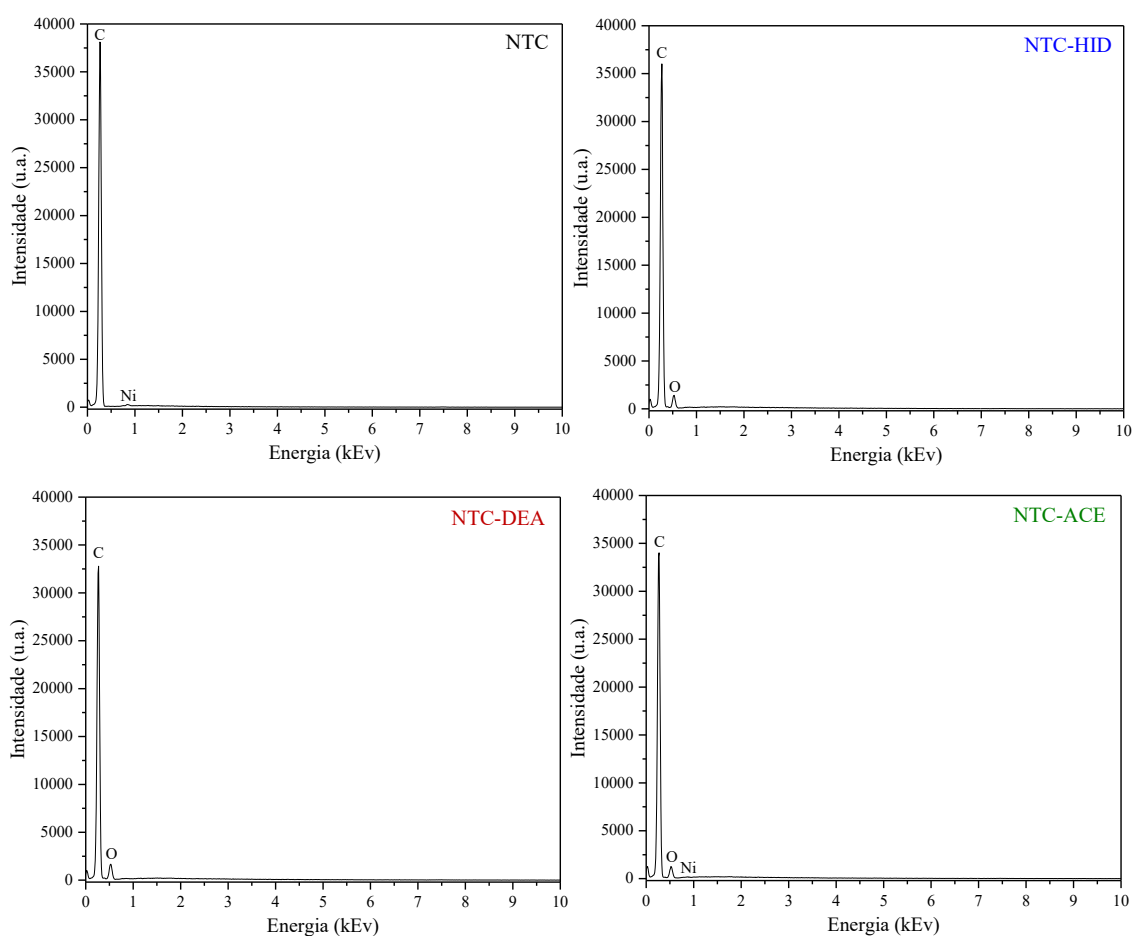


Figura 30. Espectros de energia dispersiva de raios X dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).

### 4.1.3 Espectrometria de absorção atômica

A Tabela 14 mostra os resultados da determinação do teor de platina nos catalisadores, obtidos por espectrometria de absorção atômica. Em todas as amostras, as proporções mássicas experimentais foram bem próximas do valor nominal, indicando que as condições utilizadas no método de impregnação via úmida foram apropriadas para a incorporação da platina nos materiais carbonáceos.

Tabela 14. Teor de platina nos catalisadores estudados.

Amostra	% (m/m) Pt ( $\pm 0,7$ )
P-CA	5,3
P-CA-HID	4,6
P-CA-DEA	5,1
P-CA-ACE	4,7
P-CNE	5,1
P-CNE-HID	4,8
P-CNE-DEA	4,8
P-CNE-ACE	4,7
P-NTC	5,0
P-NTC-HID	5,1
P-NTC-DEA	4,8
P-NTC-ACE	4,9

### 4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de identificar e comparar qualitativamente a presença dos grupos funcionais e/ou resíduos.

A Figura 31 apresenta os espectros de FTIR dos suportes e catalisadores baseados em carvão ativado. É possível verificar que todas as amostras apresentaram uma banda larga e intensa na região de 3600 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H dos grupos superficiais fenólicos/hidroxílicos e/ou das moléculas de água adsorvidas nos sólidos (BINIAK et al., 1997). A banda em 2345  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser associada ao estiramento da ligação O=C=O das moléculas de dióxido de carbono oriundas do meio ambiente e adsorvidas pelos materiais carbonáceos (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; NYQUIST; KAGEL, 1972).



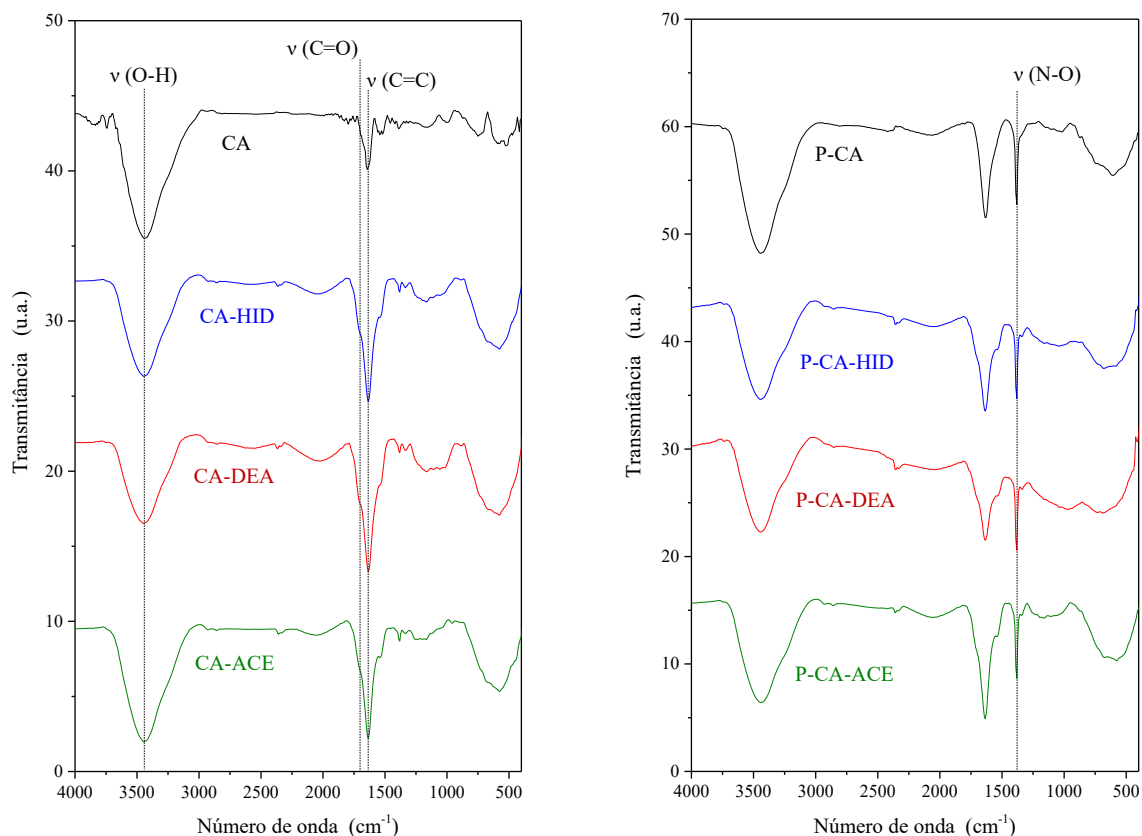


Figura 31. Espectros de FTIR dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).

Nota-se, também, a presença de bandas de absorção sobrepostas em (i)  $1720\text{ cm}^{-1}$  e (ii)  $1645\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento das ligações (i) C=O em ácidos carboxílicos, ésteres e/ou lactonas e (ii) C=C proveniente dos anéis aromáticos (BINIAK et al., 1997; BOEHM, 2002). Além disso, observa-se um pico de baixa intensidade em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento simétrico da ligação  $\text{HCOO}^-$  (POH et al., 2008).

Comparando os espectros dos suportes, pode-se observar que houve o surgimento de bandas pouco intensas em  $2920$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de estiramento da ligação carbono-hidrogênio ( $\nu\text{C-H}$ ). Essas bandas são atribuídas à presença de carbono em hibridização  $\text{sp}^3$  que, provavelmente, foram originados durante as etapas de purificação e funcionalização. Além disso, nota-se que houve uma

intensificação da banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  nos materiais funcionalizados, indicando a criação de grupos superficiais oxigenados.

Os perfis dos espectros dos catalisadores foram similares aos dos suportes, porém houve aumento significativo da absorção no pico em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento da ligação N-O, característica das espécies nitrato provenientes do precursor de platina adicionado via impregnação úmida (NYQUIST; KAGEL, 1972).

A Figura 32 apresenta os espectros de FTIR dos suportes e catalisadores baseados em carbono nanoestruturado. Todos os espectros apresentaram os picos referentes aos estiramentos das ligações O-H, O=C=O, C=O e C=C, mencionados anteriormente. Similarmente ao que ocorreu nos suportes de carvões ativados, após a funcionalização houve o surgimento dos picos referentes ao estiramento C-H, indicando que houve o aparecimento de grupos alifáticos (-CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub>-). Com a funcionalização houve, também, o surgimento de um pico em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à deformação da ligação O-H provenientes de grupos fenólicos (BINIAK et al., 1997). A intensificação dos picos também foi observada nos materiais funcionalizados, indicando a criação de mais grupos oxigenados na superfície desses materiais. Ademais, os catalisadores apresentaram um perfil similar, com exceção da intensidade do pico em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , referente às espécies nitrato contidas no precursor de platina.

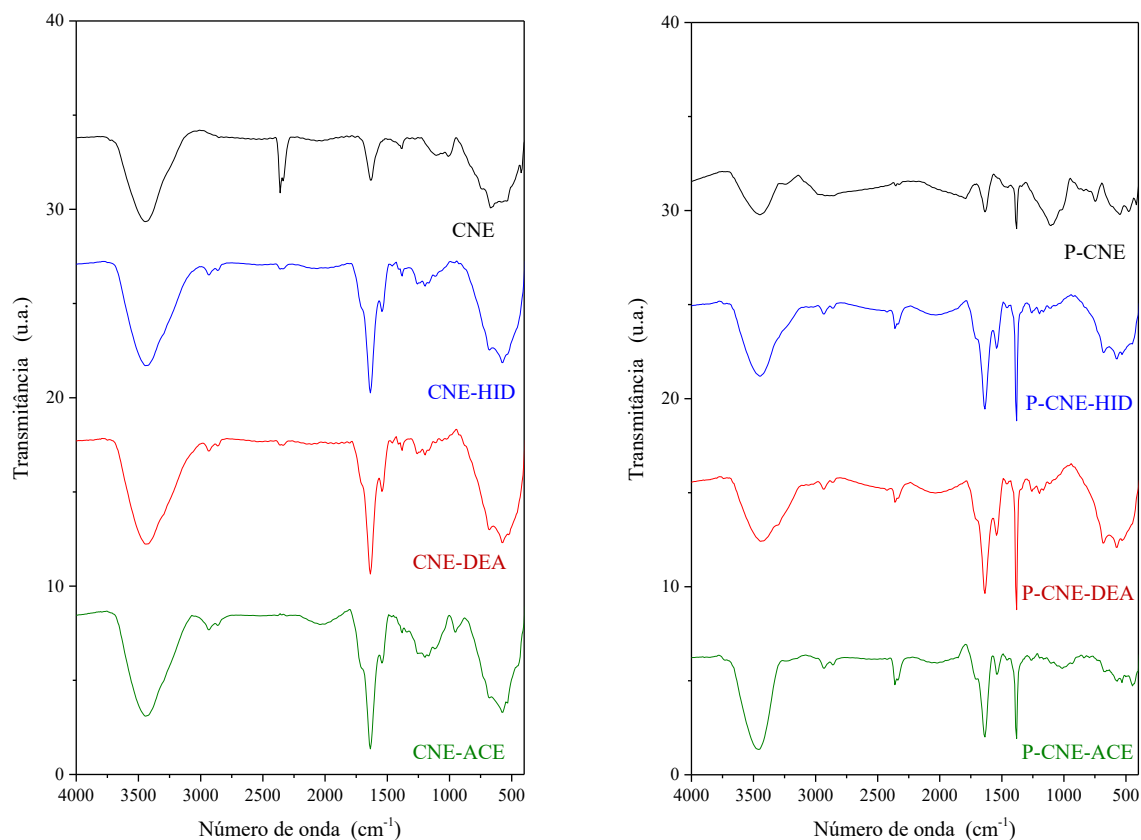


Figura 32. Espectros de FTIR dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) e dos catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).

Os espectros de FTIR dos suportes e catalisadores baseados em nanotubos de carbono encontram-se ilustrados na Figura 33 e os perfis foram similares aos dos materiais carbonáceos citados anteriormente. Conforme ocorreu nos outros materiais, no nanotubos de carbono também foi observada uma intensificação das bandas após a etapa de funcionalização.

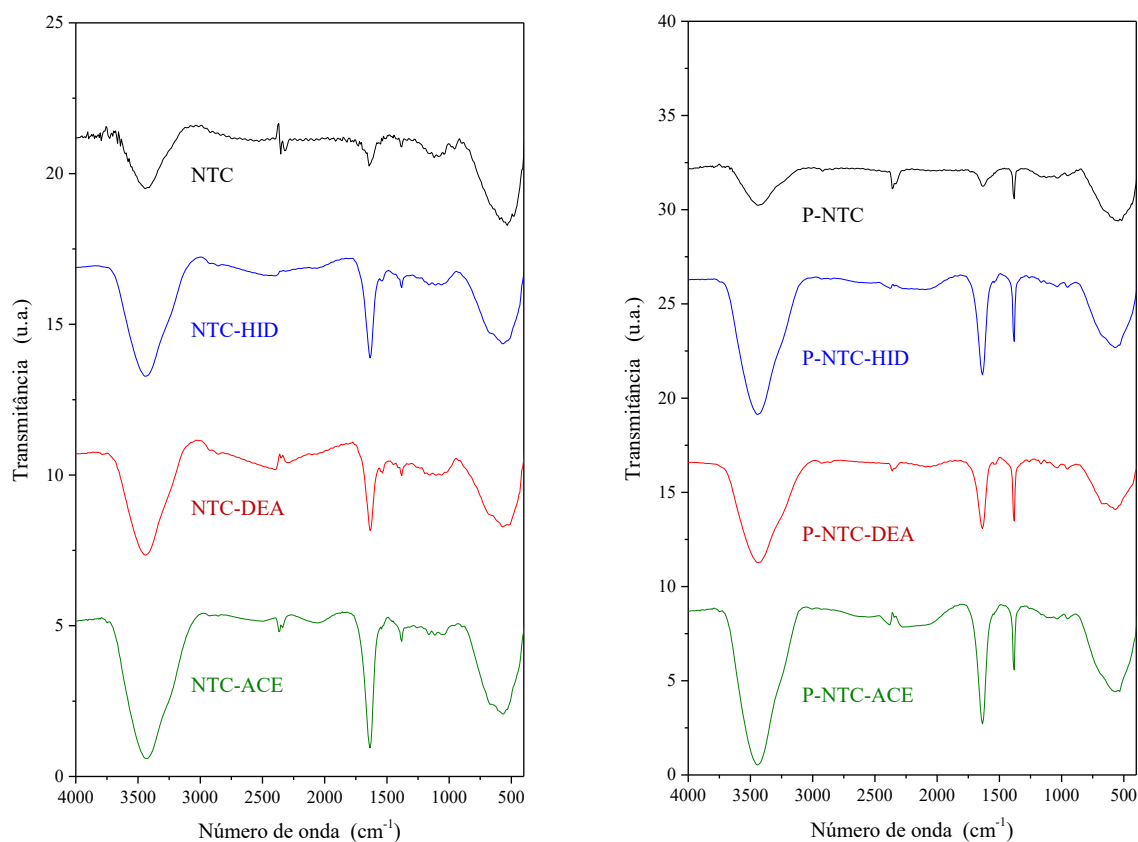


Figura 33. Espectros de FTIR dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e dos catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).

#### 4.1.5 Método de titulação Boehm

O conteúdo de diferentes grupos funcionais oxigenados da superfície dos materiais carbonáceos foram calculados utilizando o método de titulação de Boehm e listados na Tabela 15 (BOEHM, 2002, 1994).

Tabela 15. Conteúdo dos grupos superficiais oxigenados nas amostras, obtidos pelo método de titulação Boehm.

Amostra	Conteúdo de grupos funcionais oxigenados na superfície (mmol.g <sup>-1</sup> )			
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Total
CA	0,02	0,01	0,02	0,05
CA-HID	0,18	0,05	1,29	1,52
CA-DEA	0,20	0,20	1,12	1,51
CA-ACE	0,34	0,14	0,86	1,34
CNE	0,01	0,00	0,02	0,03
CNE-HID	0,11	0,06	1,12	1,29
CNE-DEA	0,08	0,07	1,06	1,21
CNE-ACE	0,23	0,04	0,88	1,15
NTC	0,00	0,00	0,01	0,01
NTC-HID	0,31	0,02	0,86	1,19
NTC-DEA	0,22	0,07	0,66	0,95
NTC-ACE	0,42	0,17	0,45	1,04

A análise química, utilizando o método tradicional de titulação Boehm, mostrou que todos os materiais carbonáceos apresentarem um aumento significativo na quantidade de grupos superficiais oxigenados (carboxílicos, lactonas e fenólicos) após os processos de purificação e funcionalização, em concordância com os espectros de FTIR. Pode-se perceber que todos os materiais funcionalizados apresentaram valores de conteúdo total de grupos oxigenados na faixa de 0,94 a 1,52 mmol.g<sup>-1</sup>. Além disso, não foi observado um padrão de distribuição dos grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos em função dos diferentes materiais carbonáceos e/ou diferentes funcionalizações utilizadas. Todavia, recomenda-se a utilização desta técnica apenas de modo qualitativo por apresentar algumas desvantagens, tais como: problemas de reprodutibilidade ao lidar com pequenas quantidades de amostra; esta técnica só pode conseguir determinar alguns grupos superficiais oxigenados que podem estar presentes nos materiais carbonáceos, não detectando, por exemplo, carbonilas e éteres; e os tempos de equilíbrio são muito longos para materiais microporosos (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; SERP; FIGUEIREDO, 2009).

#### 4.1.6 Espectroscopia Raman

A Figura 34 apresenta os espectros Raman dos suportes e catalisadores de carvão ativado. Conforme pode-se observar, todos os espectros apresentaram perfis similares, com duas bandas características: a banda D em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , típica de materiais com estruturas desordenadas e contendo carbono em hibridização  $sp^3$  e a banda G, em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a estruturas gráficas com hibridização  $sp^2$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

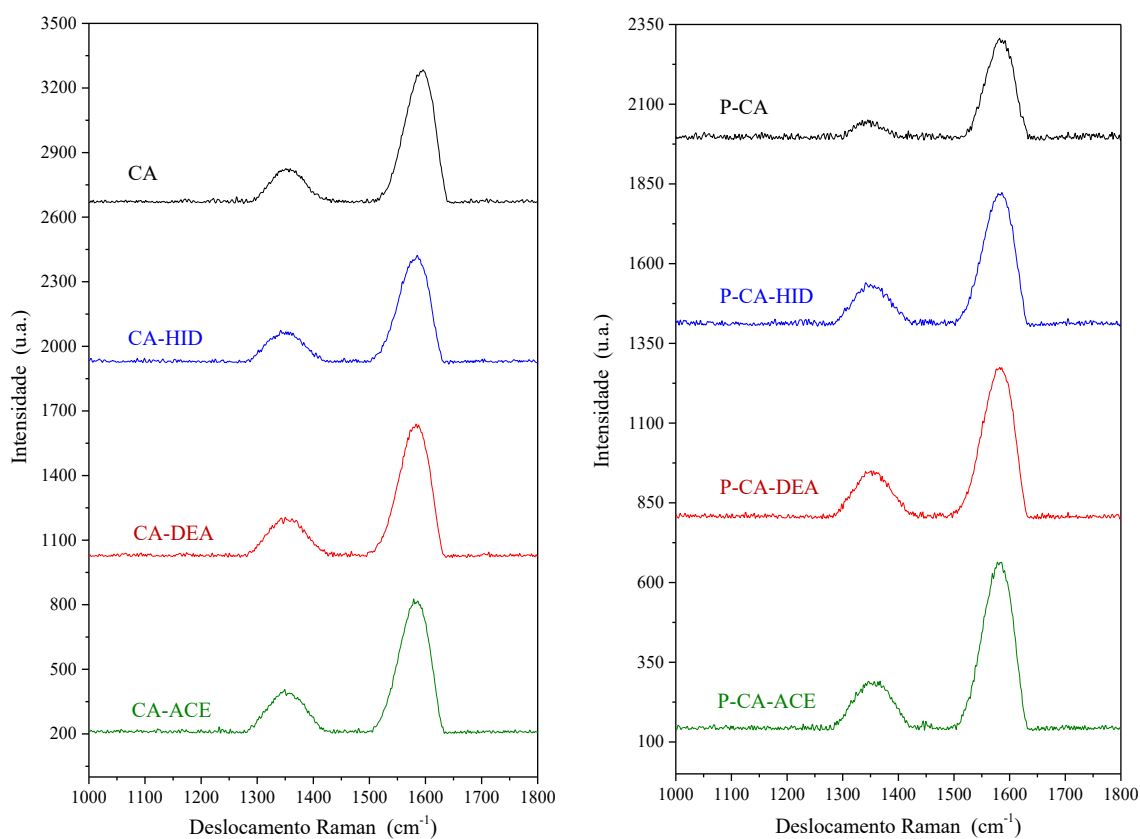


Figura 34. Espectros Raman dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).

A Tabela 16 mostra alguns parâmetros espectrais dos resultados obtidos através da espectroscopia Raman, tais como posições, intensidades e razões das bandas. Através da razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), é possível estimar o grau de ordenamento na estrutura dos carvões ativados. Quanto menor a razão  $I_D/I_G$ , maior o grau

de grafitação (maior a cristalinidade do material) e menor será a concentração de defeitos na estrutura do material (carbono  $sp^3$ ) (SHIMODAIRA; MASUI, 2002).

Tabela 16. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em carvão ativado.

Amostra	Posição das bandas ( $cm^{-1}$ )		Intensidade das bandas (u.a.)		Razão das intensidades das bandas ( $I_D/I_G$ )
	$I_D$	$I_G$	$I_D$	$I_G$	
CA	1354	1589	153	620	0,25
CA-HID	1349	1579	137	495	0,28
CA-DEA	1352	1580	173	618	0,28
CA-ACE	1352	1580	187	620	0,30
P-CA	1345	1582	47	311	0,15
P-CA-HID	1352	1580	122	418	0,29
P-CA-DEA	1353	1579	141	476	0,30
P-CA-ACE	1355	1579	148	529	0,28

Pela Tabela 16, pode-se observar que os carvões ativados não funcionalizados (CA e P-CA) apresentaram valores da razão  $I_D/I_G$  inferiores àqueles que sofreram a etapa de funcionalização, indicando que esta etapa promoveu a formação de defeitos na estrutura dos carvões, possivelmente em decorrência da criação dos grupos funcionais (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Com exceção da amostra não funcionalizada (CA), a incorporação da platina não alterou a razão entre as intensidades das bandas, indicando que esse metal não afetou o grau de ordenamento na estrutura dos carvões. Por outro lado, a diminuição da razão na amostra não funcionalizada pode ser atribuída à deposição da platina nas regiões com defeitos nesses materiais.

Os espectros dos suportes e catalisadores de carbono nanoestruturado são mostrados Figura 35. Em todos os casos, foram exibidas duas bandas, em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G) e em  $1340\text{ cm}^{-1}$  (D), conforme ilustrado na Tabela 17.

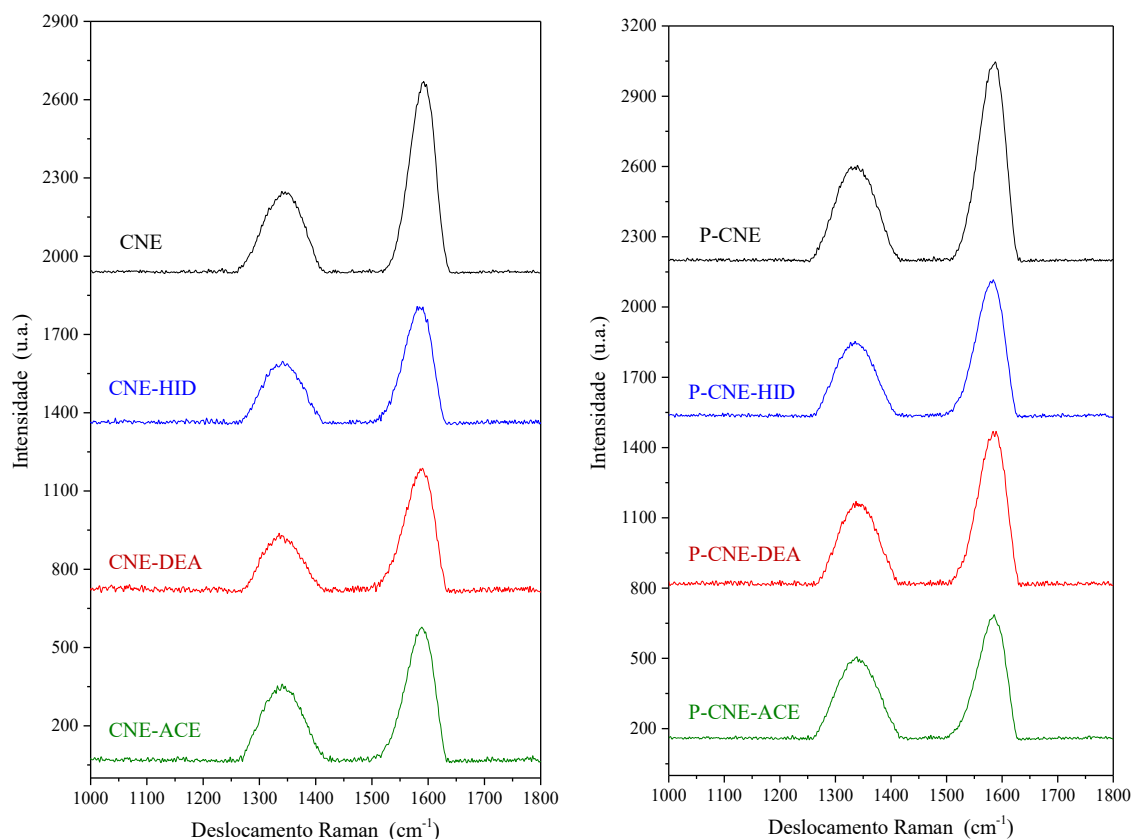


Figura 35. Espectros Raman dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).

Tabela 17. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em carbono nanoestruturado.

Amostra	Posição das bandas		Intensidade das bandas		Razão das intensidades das bandas ( $I_D/I_G$ )
	$I_D$	$I_G$	$I_D$	$I_G$	
CNE	1342	1589	312	735	0,42
CNE-HID	1340	1581	234	447	0,52
CNE-DEA	1339	1584	208	462	0,45
CNE-ACE	1340	1585	288	509	0,57
P-CNE	1336	1581	413	853	0,48
P-CNE-HID	1336	1578	320	581	0,55
P-CNE-DEA	1341	1581	353	656	0,54
P-CNE-ACE	1339	1580	348	522	0,67



Assim como ocorrido nos suportes de carvão ativado, os carbonos nanoestruturados também apresentaram um aumento da razão das intensidades das bandas D e G. Este efeito pode estar relacionado à criação dos grupos superficiais na estrutura dos materiais, acarretando na geração de defeitos na estrutura (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Em todos os casos, a razão  $I_D/I_G$  aumentou com a adição de platina, indicando que esse metal conduziu a um aumento da quantidade de defeitos na matriz carbonácea, comparado com os suportes puros.

Os espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono são mostrados na Figura 36. Cada um deles consiste em três bandas características, a banda D em  $1338\text{ cm}^{-1}$ , a banda G em  $1572\text{ cm}^{-1}$  e a D' em  $1608\text{ cm}^{-1}$ . A banda D é geralmente atribuída à presença de carbono amorfo ou desordenado nas amostras dos NTC. O distúrbio estrutural é devido aos planos grafíticos finitos e aos defeitos nas paredes dos nanotubos, tais como bifurcações, aberturas, curvaturas, heteroátomos e vacâncias (DRESSELHAUS et al., 2005). A banda G se origina a partir do alongamento tangencial no plano das ligações carbono-carbono em folhas de grafeno. A banda D', que é um ombro fraco da banda G em frequências mais altas, também é uma característica de ressonância dupla induzida por defeitos na estrutura dos nanotubos (SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010).

Analisando a Tabela 18, observa-se que o pico para a banda D apresenta uma intensidade relativa alta, quando comparada com o pico da banda G, o que pode ser reflexo de uma quantidade considerável de defeitos nas estruturas dos nanotubos de carbono. Além disso, a intensidade da banda D nas amostras aumentou em comparação com o material não funcionalizado, indicando um alto grau de desordem estrutural decorrente da funcionalização, que pode ser atribuído à eliminação apreciável das nanopartículas grafíticas e/ou a destruição da estrutura grafítica e a subsequente formação de pequenos fragmentos (SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010). Nos catalisadores baseados em nanotubos de carbono funcionalizados, a adição de platina não modificou a razão entre as intensidades das bandas das amostras, o que é um indicativo de que a quantidade de defeitos é semelhante em ambos os sólidos. Todavia, a razão aumentou na amostra não funcionalizada, sugerindo que a presença dos átomos de platina

causou um acréscimo na quantidade de defeitos em relação aos nanotubos isentos do metal.

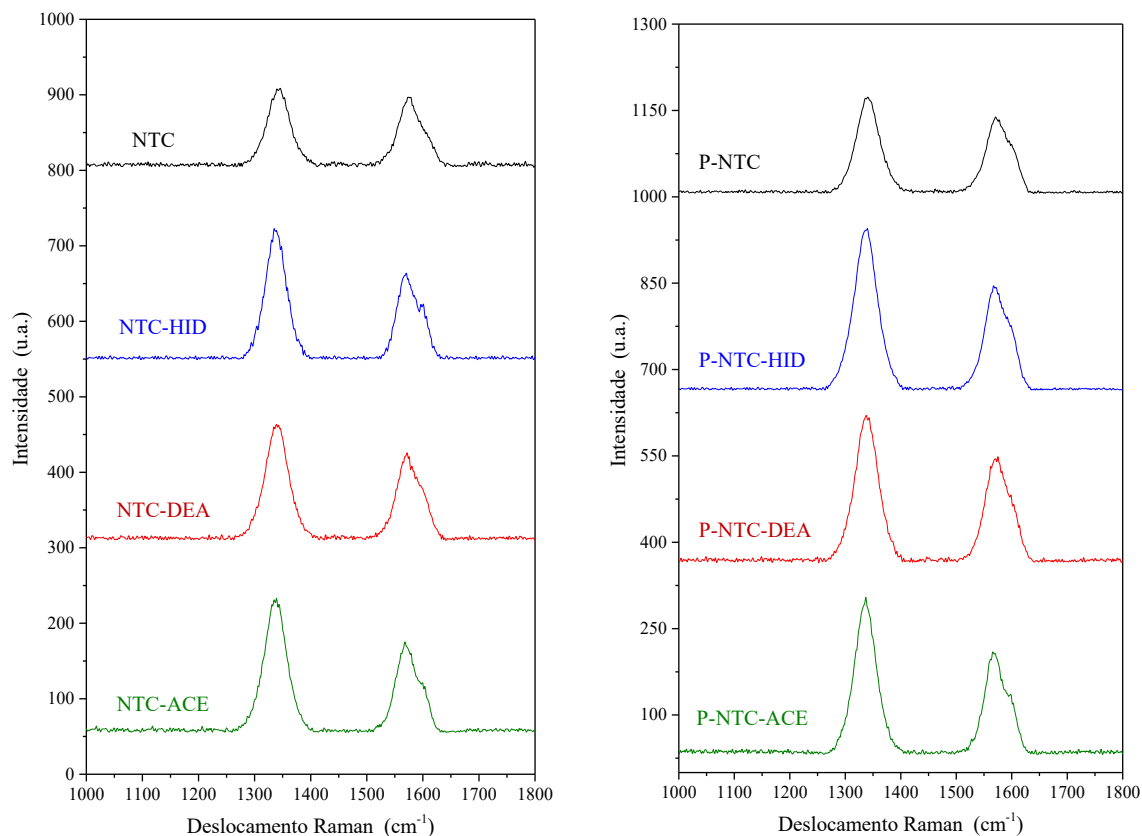


Figura 36. Espectros Raman dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).

Tabela 18. Parâmetros obtidos através dos espectros Raman dos suportes e catalisadores baseados em nanotubos de carbono.

Amostra	Posição das bandas		Intensidade das bandas		Razão das intensidades das bandas ( $I_D/I_G$ )
	$I_D$	$I_G$	$I_D$	$I_G$	
NTC	1342	1578	97	82	1,18
NTC-HID	1337	1575	164	103	1,59
NTC-DEA	1339	1575	146	103	1,41
NTC-ACE	1337	1573	168	107	1,57
P-NTC	1340	1576	159	123	1,29
P-NTC-HID	1336	1574	266	169	1,57
P-NTC-DEA	1338	1575	243	171	1,42
P-NTC-ACE	1336	1572	252	161	1,57

#### 4.1.7 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos suportes e catalisadores dos carvões ativados são mostrados na Figura 37. Foi observado, em todos os difratogramas, a presença de dois picos largos em torno de  $2\theta$  igual a  $24^\circ$  e  $43^\circ$ , característicos do perfil de difração do grafite (JCPDS 75-1621), atribuídos às reflexões dos planos (002) e (101), respectivamente. O difratograma do grafite puro exibe picos estreitos e intensos, indicando que os planos de camadas de grafeno, das quais o grafite é constituído, estão separadas por uma distância que se repete continuamente. No entanto, a presença de picos pouco intensos e alargados nos difratogramas dos carvões obtidos, indica irregularidades na organização desses planos.

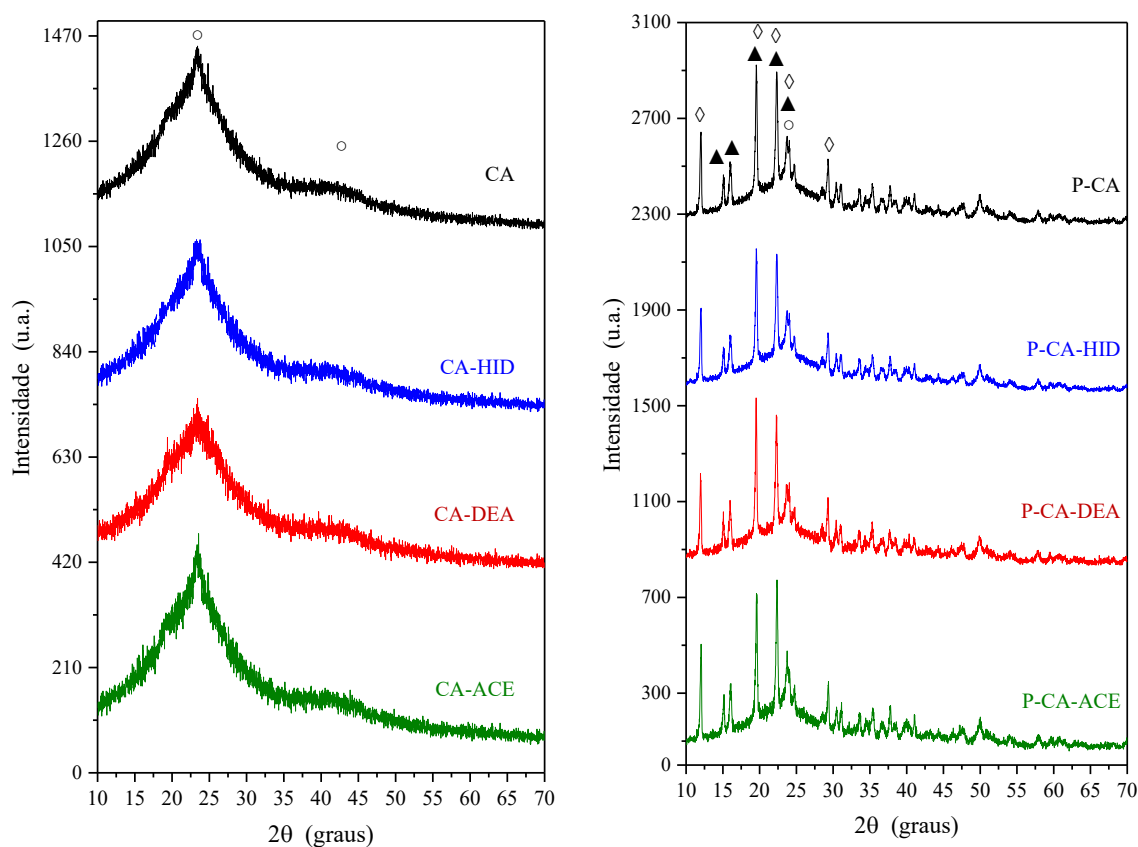


Figura 37. Difratogramas de raios X dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE) e catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE). Os símbolos (○) representam os picos da fase grafite, (▲) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  e (◇) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Pode-se observar que os carvões funcionalizados apresentaram halos ligeiramente menos intensos, indicando que as etapas de purificação e funcionalização diminuíram a cristalinidade dos materiais, conforme evidenciado pelos espectros de Raman. Apesar de terem sido detectados resíduos do agente ativador (cloreto de magnésio) nos carvões ativados via EDS, não foram observados picos referentes a compostos relacionados à estas espécies.

Os picos adicionais exibidos pelos difratogramas dos catalisadores, em detrimento da adição de platina via impregnação úmida aos carvões ativados, foram atribuídos às fases  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  (JCPDS 01-070-0423) e  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (JCPDS 01-089-0646).

Os perfis de difração de raios x das amostras de carbono nanoestruturado são mostrados na Figura 38. Observa-se a presença de picos largos correspondente ao carbono, indicando a formação de carbono poroso com baixo grau de cristalização (JCPDS 46-0945). Não foram observados picos referentes à fase da zeólita Y, o que pode ser atribuído ao colapso parcial da estrutura durante o processo de carbonização, afetando o molde da zeólita Y (KONWAR; DE, 2013). Além disso, as intensidades dos picos foram reduzidas, o que pode ser devido à destruição da estrutura ordenada em virtude dos processos de purificação e funcionalização empregados. Nos perfis dos catalisadores foram atribuídos picos às fases  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  (JCPDS 01-070-0423) e  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (JCPDS 01-089-0646).

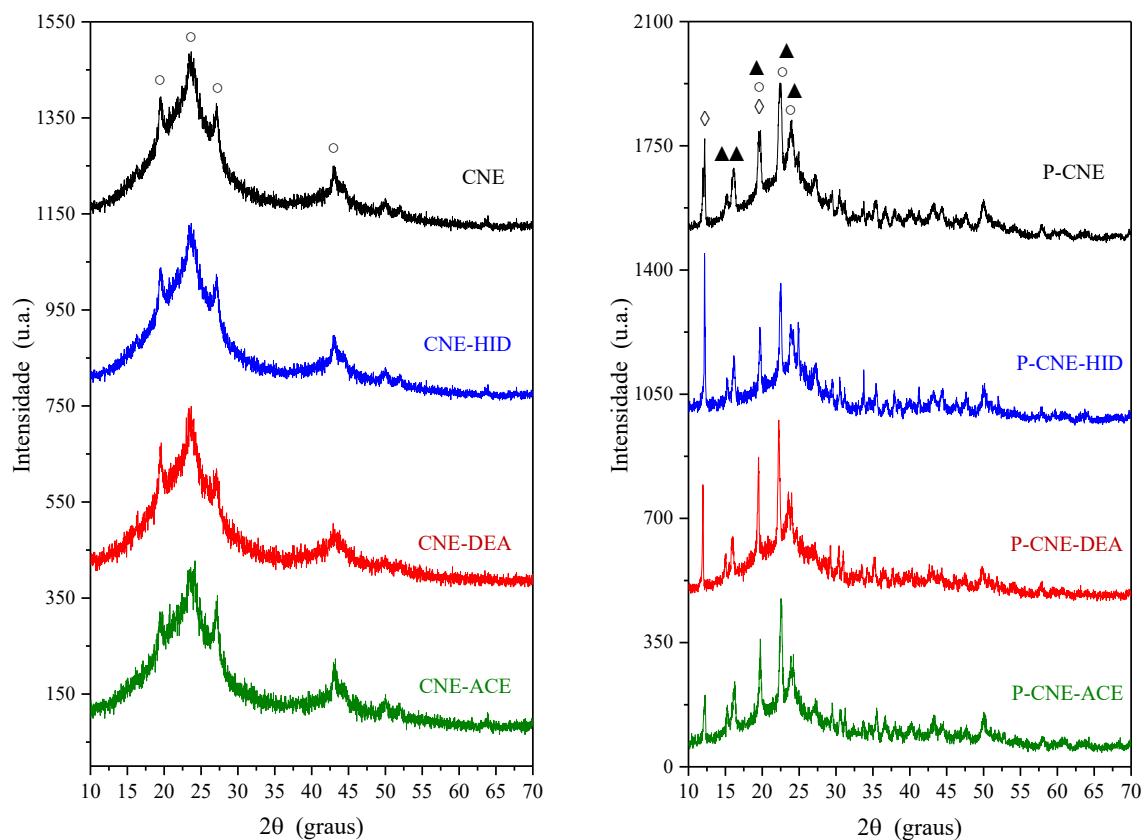


Figura 38. Difratoogramas de raios X dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE) catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE). Os símbolos ( $\circ$ ) representam os picos da fase grafite, ( $\blacktriangle$ ) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  e ( $\diamond$ ) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

A

Figura 39 apresenta os padrões de difração de raios X dos suportes e catalisadores de nanotubos de carbono. Observa-se que os suportes exibiram padrões de difração característicos de nanotubos de carbono, que são semelhantes aos planos da grafite hexagonal (SALEH, 2011). Os picos em  $2\theta$  iguais a  $25,7^\circ$ ,  $43,2^\circ$  e  $53,2^\circ$  podem ser atribuídos aos planos (002), (100) e (004) da estrutura de grafite hexagonal (JCPDS 75-1621), respectivamente.

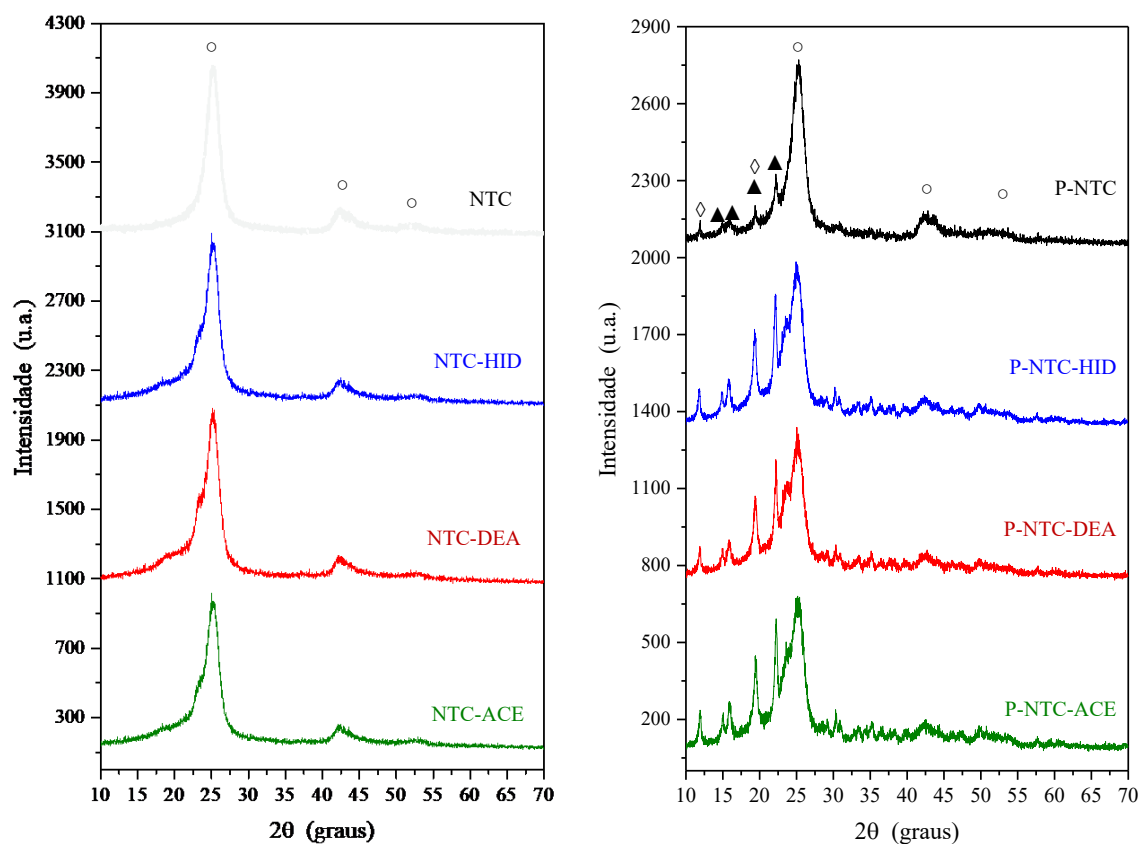


Figura 39. Difratomogramas de raios X dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE) e catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE). Os símbolos (○) representam os picos da fase grafite hexagonal, (▲) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  e (◇) os picos da fase  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

O aumento da intensidade do plano (002) em  $25,7^\circ$  indica um aumento na ordem planar dos nanotubos. Dessa forma, analisando as intensidades dos picos das amostras funcionalizadas em relação à amostra não funcionalizada, pode-se inferir sobre a ordem planar dos nanotubos. À medida que as amostras sofreram tratamentos de purificação e funcionalização houve uma diminuição da intensidade do pico referente ao plano (002) e estes se tornaram mais largos, indicando que houve um desordenamento dos nanotubos, em virtude de uma possível ruptura da estrutura (pela formação de muitos defeitos) (SALEH, 2011). À incorporação de platina promoveu o surgimento de picos que foram

atribuídos às fases  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  (JCPDS 01-070-0423) e  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (JCPDS 01-089-0646).

#### 4.1.8 Medida de área superficial específica e porosidade

A Figura 40 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, dos suportes baseados em carvão ativado.

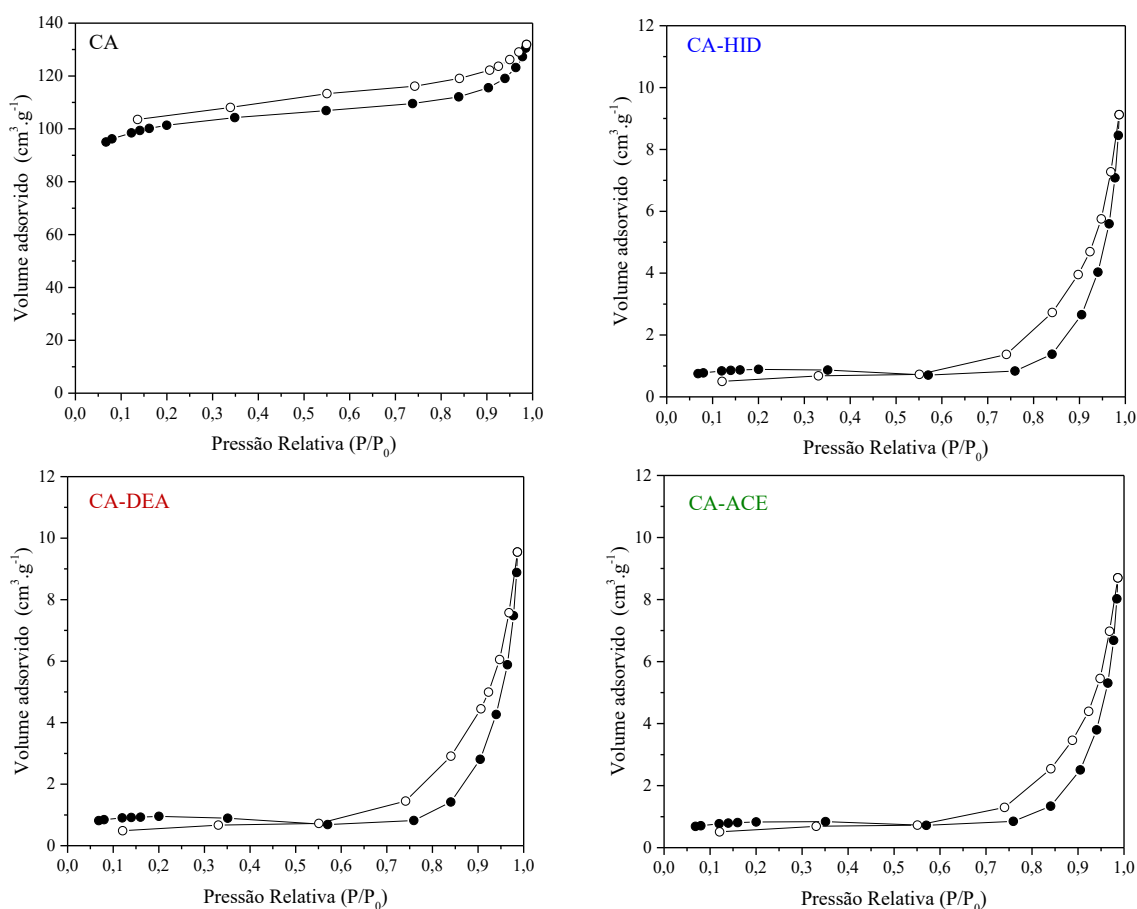


Figura 40. Isotermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).

Segundo a classificação da IUPAC, a amostra de carvão ativado não funcionalizado apresentou uma isoterma do tipo I, típica de materiais microporosos. Por outro lado, todos os sólidos que sofreram as etapas de purificação e funcionalização apresentaram isotermas do tipo II, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos.

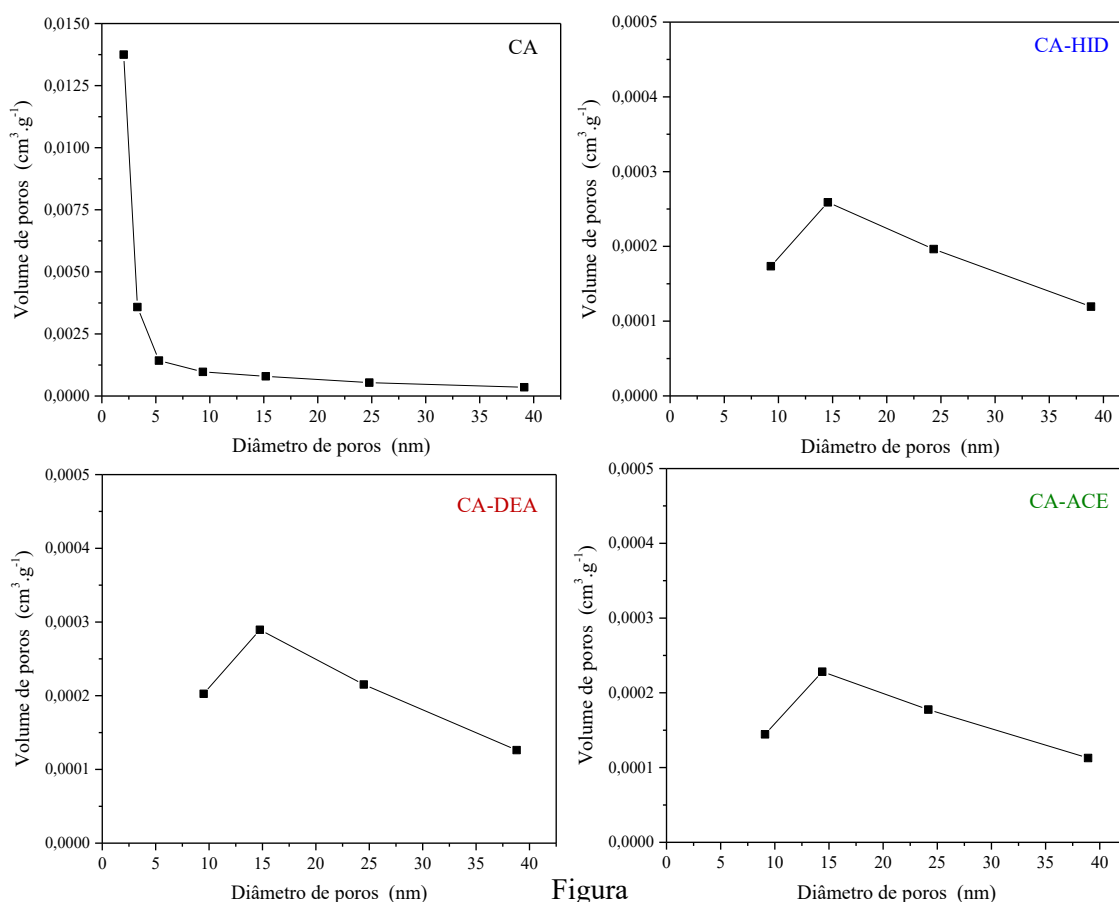
A Tabela 19 mostra as propriedades texturais dos carvões ativados obtidos e a

Figura 41 as curvas de distribuição de poros das amostras. Através da comparação dos valores de área superficial específica das amostras, verificou-se que o processo de purificação e funcionalização promoveu uma redução drástica da área superficial específica e do volume de poros dos materiais obtidos. Como todos os sólidos funcionalizados apresentaram praticamente a mesma área superficial específica, este resultado sugere que pode ter ocorrido uma destruição da estrutura microporosa do carvão em virtude do processo de purificação utilizando ácido nítrico concentrado, um agente oxidante forte.

Tabela 19. Propriedades texturais dos suportes baseados em carvão ativado.

Amostra	$S_g$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{g_{micro}}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{total}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
CA	343	315	0,16	0,20
CA-HID	3,2	0,2	$\approx 0$	0,01
CA-DEA	3,3	0,1	$\approx 0$	0,01
CA-ACE	3,0	0,3	$\approx 0$	0,01





41. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de carvão ativado não funcionalizado (CA); funcionalizado com hidrogênio (CA-HID) funcionalizado com dietilamina (CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CA-ACE).

As isotermas das amostras baseadas em carbono nanoestruturado são mostradas na Figura 42. Pode-se observar que a amostra isenta de funcionalização e a tratada com hidrogênio exibiram perfis similares, com isoterma do tipo I, típica de sólidos microporosos, apresentando uma malha de histerese H4, característica de poros de fendas estreitas incluindo na região dos microporos. Por outro lado, as amostras funcionalizadas com dietilamina e ácido acético apresentaram isotermas do tipo II e com baixo volume de nitrogênio adsorvido, indicando que houve colapso da estrutura, devido à funcionalização do material.

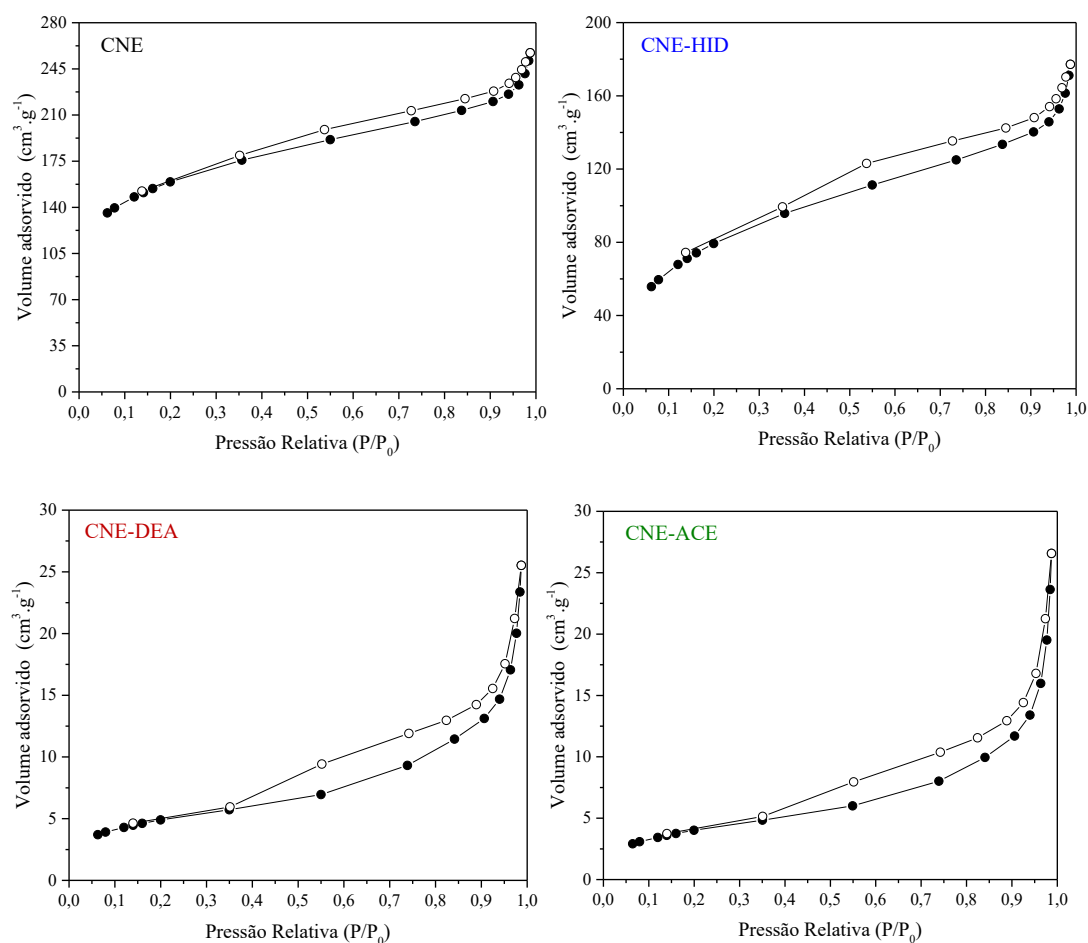


Figura 42. Isotermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).

Através da Tabela 4.7, pode-se notar que os sólidos CNE e CNE-HID apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, ao passo que, os sólidos tratados dietilamina e ácido acético apresentaram valores baixos, em decorrência da destruição da estrutura microporosa.

Tabela 20. Propriedades texturais dos suportes baseados em carbono nanoestruturado.

Amostra	$S_g$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{g_{micro}}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{total}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
CNE	558	299	0,18	0,39
CNE-HID	386	118	0,10	0,26
CNE-DEA	18	2	0,01	0,04
CNE-ACE	15	2	0,01	0,04

As curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras, obtidas a partir das isotermas, estão apresentadas na Figura 43.

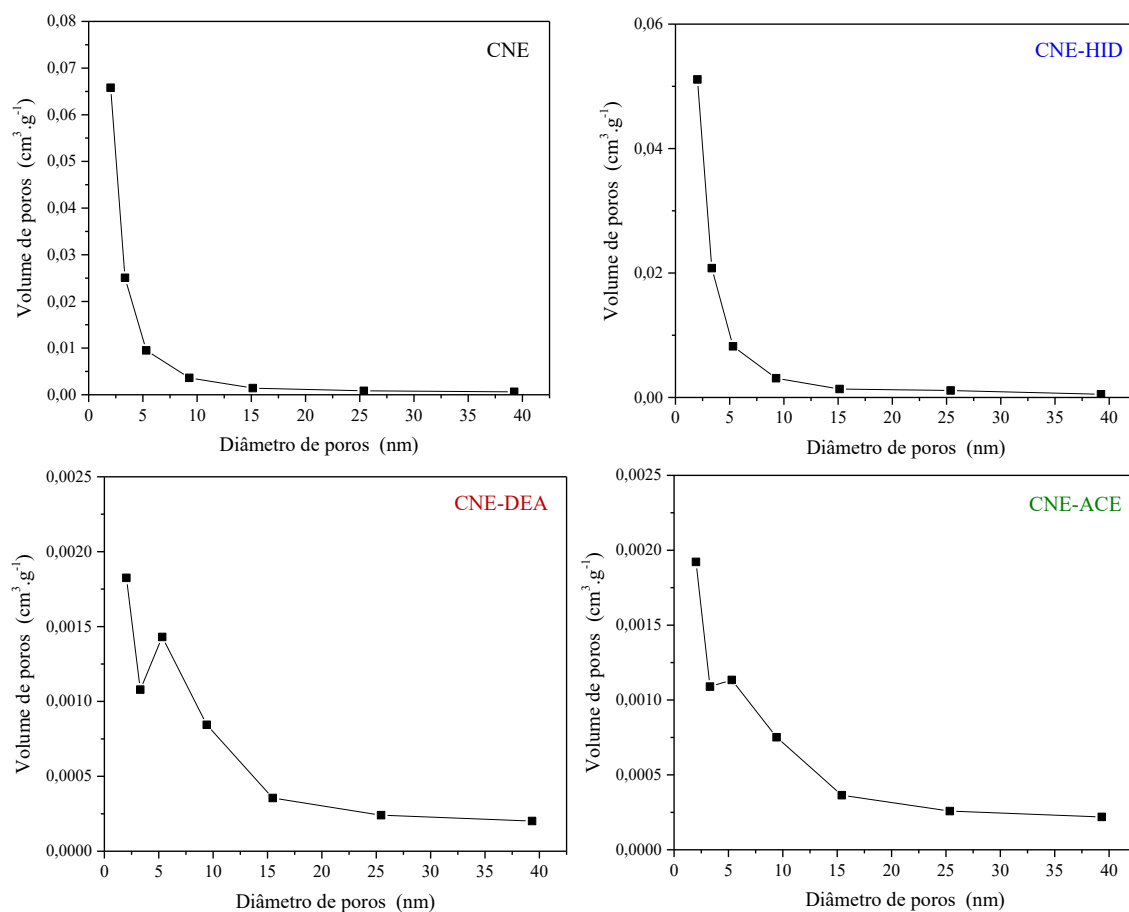


Figura 43. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de carbono nanoestruturado não funcionalizado (CNE); funcionalizado com hidrogênio (CNE-HID) funcionalizado com dietilamina (CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (CNE-ACE).

Nota-se uma distribuição unimodal na região de microporos nas amostras CNE e CNE-HID, enquanto que as amostras CNE-DEA e CNE-ACE apresentaram uma curva bimodal, com poros distribuídos nas regiões de micro e mesoporos.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos nanotubos de carbono são mostradas na Figura 4. Pode-se observar que as amostras apresentaram comportamento similar com isotermas do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC, que são características de sólidos macro e mesoporosos. As isotermas apresentam um laço de histerese do tipo H1, indicando a condensação capilar nos mesoporos.

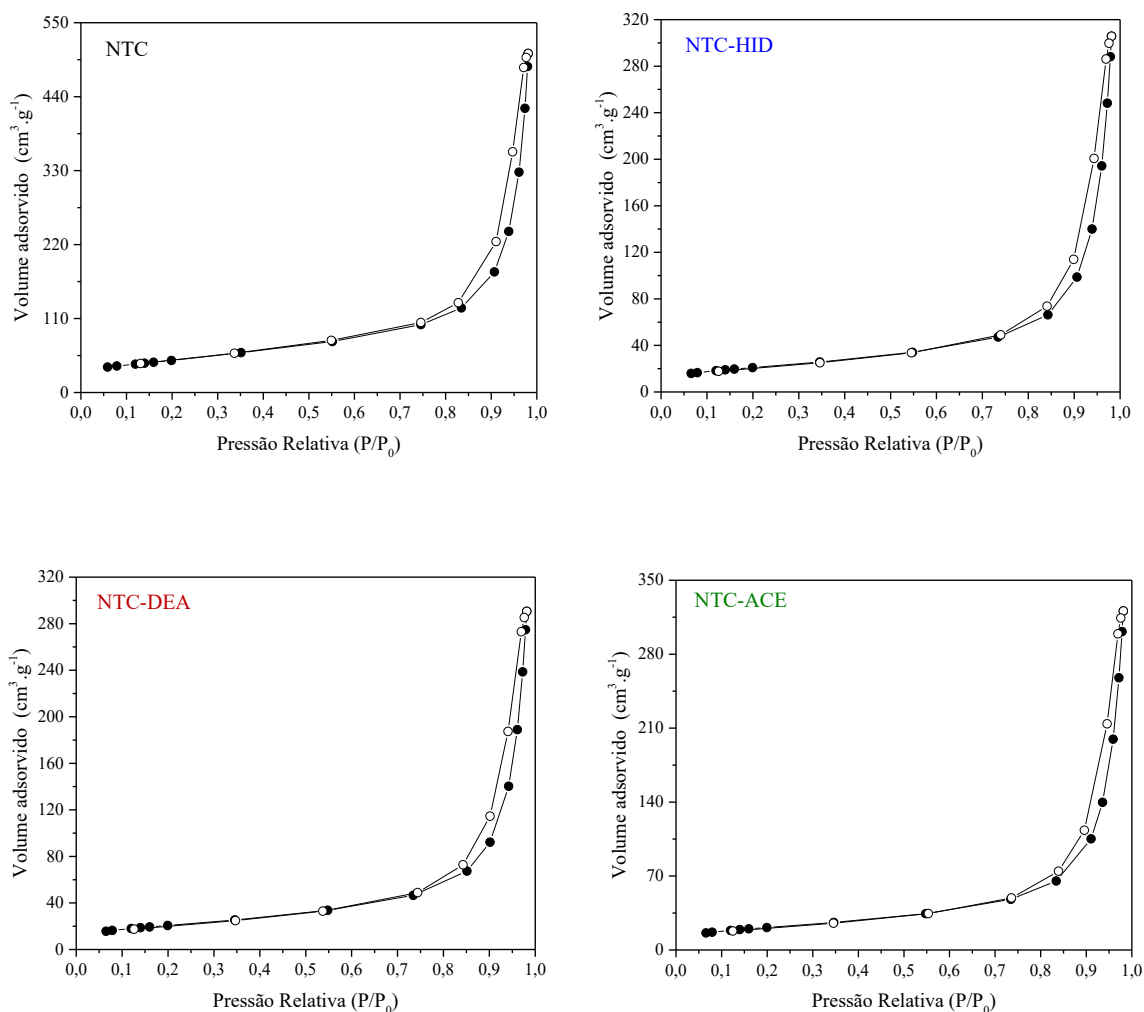


Figura 44. Isothermas de adsorção (-●-) e dessorção (-○-) de nitrogênio dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC); funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).

A Tabela 21 mostra as propriedades texturais dos nanotubos de carbono obtidos e as distribuições dos poros são ilustradas na Figura 45.

Nota-se que, independente da funcionalização empregada, houve uma redução da área superficial específica para valores na faixa entre 76 e 78 g.cm<sup>-3</sup>. Isto pode ser atribuído à criação de defeitos na superfície e destruição parcial da estrutura dos nanotubos (LIU et al., 2009; VICENTE et al., 2011).

Na distribuição de tamanho de poros (Figura 45), os nanotubos de carbono como sintetizados (NTC) apresentaram dois picos, estando o primeiro centrado em 2,5 nm, correspondendo ao diâmetro interno dos nanotubos e outro mais largo, na faixa de 10 a

30 nm, associado aos espaços interparticulares, gerados pela agregação dos nanotubos e/ou a formação de defeitos na superfície dos nanotubos (WANG et al., 2008). No entanto, os nanotubos funcionalizados apresentaram curvas com apenas um pico largo na faixa de 10 a 30 nm, indicando a ausência de microporos.

Tabela 21. Propriedades texturais dos suportes baseados em nanotubos de carbono.

Amostra	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Sg <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
NTC	170	9	0,02	0,77
NTC-HID	77	5	0,02	0,46
NTC-DEA	76	4	0,02	0,44
NTC-ACE	78	7	0,02	0,48

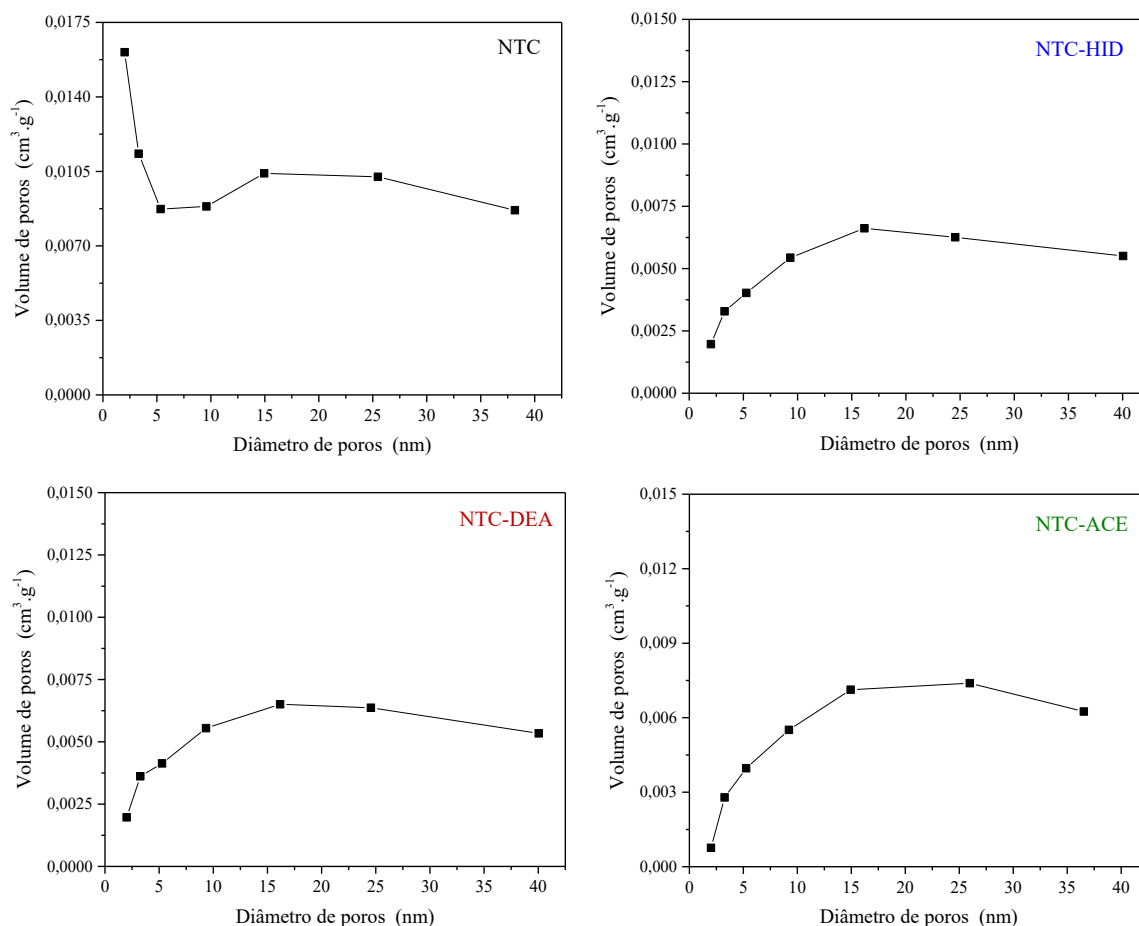


Figura 45. Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção dos suportes de nanotubos de carbono não funcionalizado (NTC);

funcionalizado com hidrogênio (NTC-HID) funcionalizado com dietilamina (NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (NTC-ACE).

À incorporação da platina aos materiais carbonáceos provocou uma diminuição no volume total de nitrogênio adsorvido e, por consequência, reduziu os valores das áreas superficiais específicas de todas as amostras, conforme ilustrado na Tabela 22. Este efeito pode ser atribuído a uma provável obstrução dos poros nas matrizes em decorrência da deposição de platina.

Tabela 22. Áreas superficiais específicas dos suportes e catalisadores.

Suporte	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Catalisador	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
CA	343	P-CA	35
CA-HID	3,2	P-CA-HID	1,8
CA-DEA	3,3	P-CA-DEA	1,0
CA-ACE	3,5	P-CA-ACE	3,0
CNE	558	P-CNE	477
CNE-HID	386	P-CNE-HID	317
CNE-DEA	18	P-CNE-DEA	17
CNE-ACE	15	P-CNE-ACE	13
NTC	170	P-NTC	158
NTC-HID	77	P-NTC-HID	67
NTC-DEA	76	P-NTC-DEA	69
NTC-ACE	78	P-NTC-ACE	66

## 4.2 AVALIAÇÃO CINÉTICA DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO COM VAPOR D'ÁGUA

### 4.2.1 Avaliação da estabilidade dos catalisadores no meio reacional

Antes dos experimentos cinéticos para a determinação da energia de ativação e das ordens aparentes, as temperaturas reacionais foram ajustadas de modo a obter uma conversão inferior a 10 %, mantendo o reator em regime diferencial. Os valores de conversão do monóxido de carbono em função do tempo, obtidos sobre os catalisadores de platina suportada em carvões ativados, carbonos nanoestruturados e nanotubos de carbono, funcionalizados ou não, na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR), são apresentados nas Figuras 46 a 48.

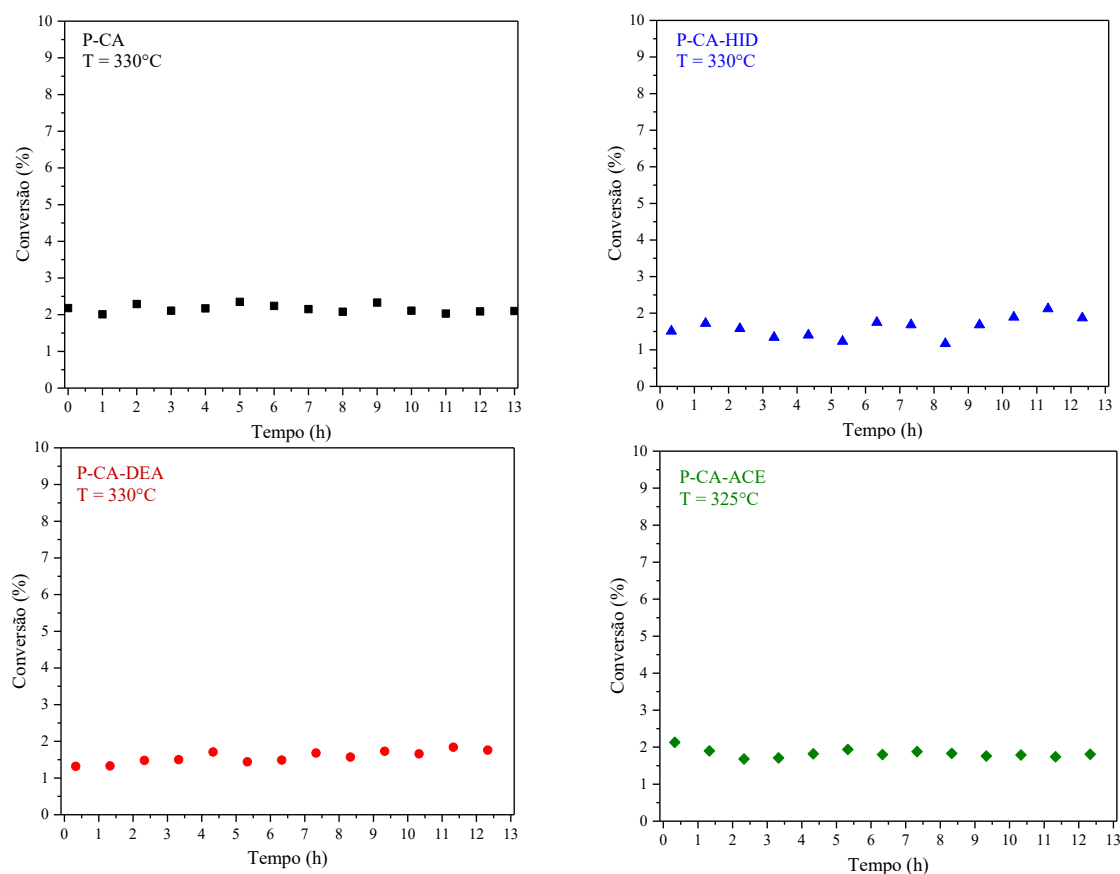


Figura 46. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).

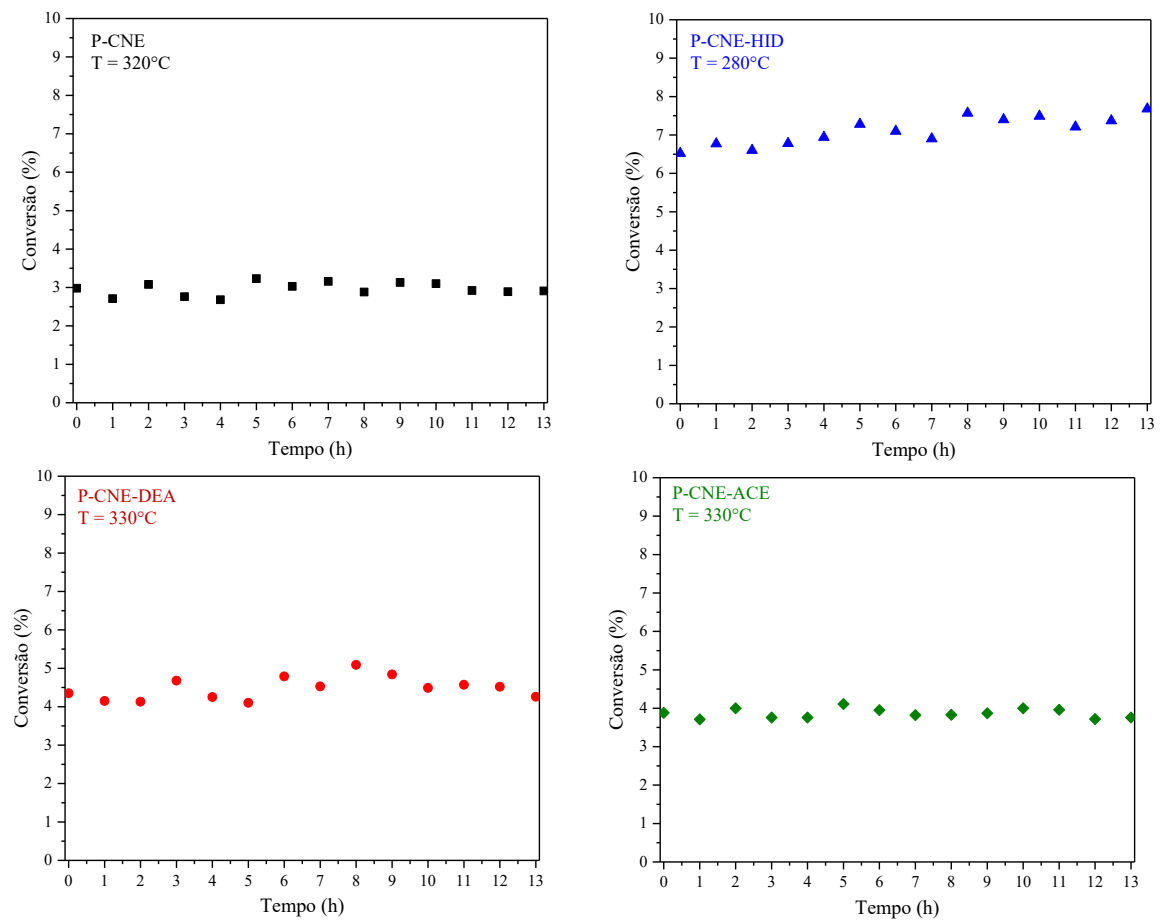
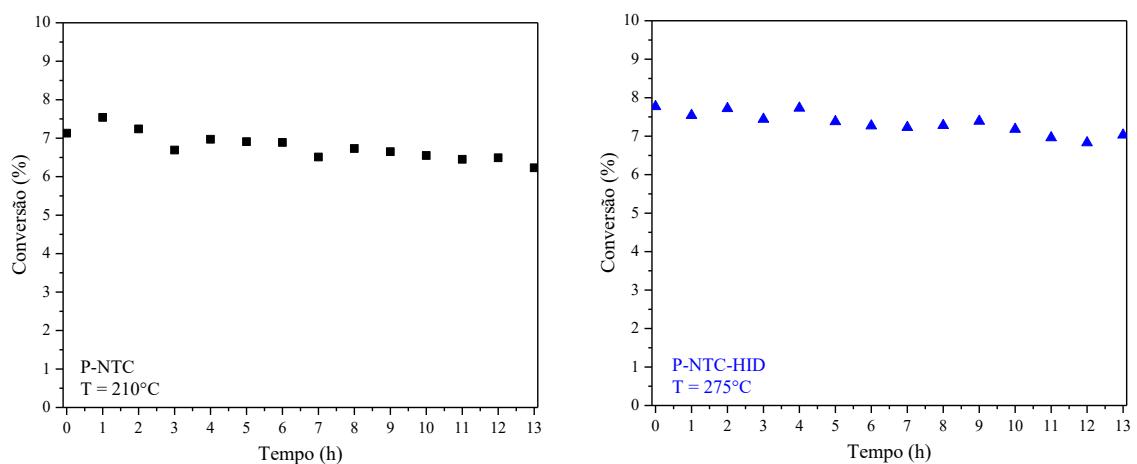


Figura 47. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em carbono nanoporoso não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).





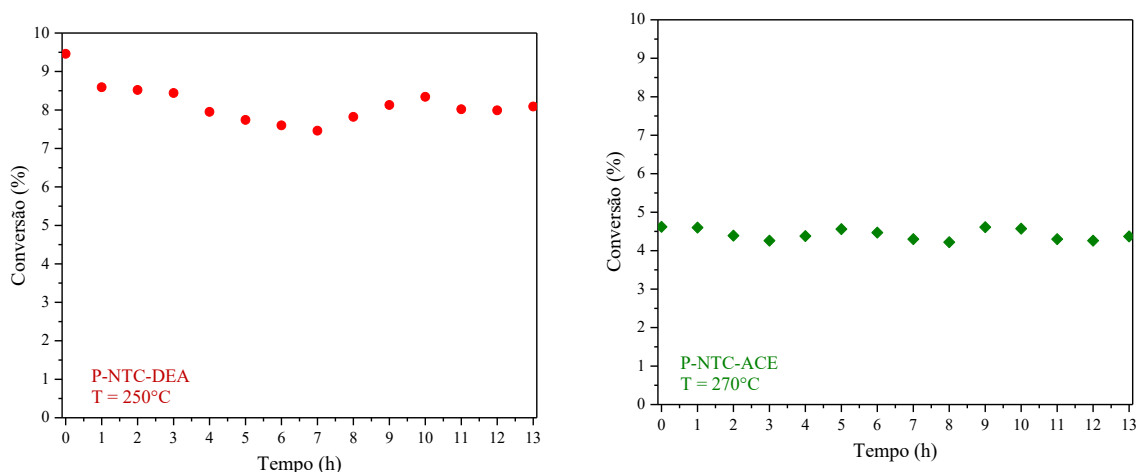


Figura 48. Conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).

Os experimentos conduzidos em diferentes temperaturas em função do tempo de reação, durante 12 h, mostraram que todos os catalisadores foram estáveis nas condições experimentais empregadas. Dessa forma, pode-se inferir que o tipo de material carbonáceo, assim como a funcionalização dos suportes não alterou a estabilidade dos catalisadores no tempo de reação estudado.

#### 4.2.2 Determinação da energia de ativação e das ordens aparentes de reação

A partir da linearização da Equação de Arrhenius, foi possível determinar a energia de ativação da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGS) sobre os catalisadores de platina suportada em carvões ativados, carbonos nanoestruturados e nanotubos de carbono, funcionalizados ou não, cujas curvas são apresentadas nas Figuras 49 a 51 (Páginas 106 a 108), respectivamente.

As ordens aparentes em relação aos reagentes e produtos foram determinadas a partir do coeficiente angular da regressão linear do logaritmo natural da velocidade de reação ( $\ln(v)$ ) versus o do logaritmo natural da concentração das espécies, cujas curvas são apresentadas nas Figuras 52 a 54 (Páginas 109 a 111), respectivamente.

A Tabela 23 apresenta os resultados da avaliação cinética dos catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos na reação de WGS. A atividade dos catalisadores foi normalizada a temperatura de 300 °C e expressa em termos da frequência

de rotação (*TOF* - *turnover frequency*), que representa o número de moléculas de monóxido de carbono convertidas por segundo sobre a superfície do sítio de platina.

Tabela 23. Parâmetros cinéticos dos catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos na reação de WGS.

Amostra	Tem. (°C)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)	TOF a 300°C (s <sup>-1</sup> )	Ordens (± 0,07)			
				CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
P-CA	330	95 ± 7	7,86.10 <sup>-4</sup>	0,24	-0,22	-0,55	1,11
P-CA-HID	330	98 ± 4	7,43.10 <sup>-4</sup>	0,27	-0,15	-0,45	0,96
P-CA-DEA	330	95 ± 4	5,13.10 <sup>-4</sup>	0,62	-1,23	-0,64	1,54
P-CA-ACE	325	94 ± 6	3,49.10 <sup>-4</sup>	0,91	-0,67	-0,40	1,12
P-CNE	320	73 ± 5	2,09.10 <sup>-3</sup>	0,29	-0,06	-0,43	1,07
P-CNE-HID	280	81 ± 6	1,78.10 <sup>-2</sup>	0,23	0,14	-0,29	0,87
P-CNE-DEA	330	66 ± 6	1,68.10 <sup>-3</sup>	0,21	-0,15	-0,35	0,94
P-CNE-ACE	330	61 ± 6	2,18.10 <sup>-3</sup>	0,24	-0,30	-0,50	1,16
P-NTC	210	98 ± 2	2,39.10 <sup>-2</sup>	0,04	-0,05	-0,43	0,58
P-NTC-HID	275	95 ± 2	6,04.10 <sup>-3</sup>	0,04	-0,10	-0,42	0,87
P-NTC-DEA	250	87 ± 2	1,70.10 <sup>-2</sup>	0,03	-0,04	-0,38	0,65
P-NTC-ACE	270	82 ± 3	7,58.10 <sup>-3</sup>	0,04	-0,09	-0,44	0,91

Conforme mostrado na Tabela 23, os catalisadores baseados em carvão ativado exibiram energias de ativação bastante similares na faixa de 94 a 98 kJ.mol<sup>-1</sup>, sugerindo que os sítios ativos de platina nesses materiais são da mesma natureza. Na série dos carvões ativados, os catalisadores mais ativos foram as amostras P-CA e P-CA-HID, que apresentaram praticamente a mesma *TOF*, estando a diferença observada dentro do erro experimental da medida. Dessa forma, observa-se que a grande variação observada entre as áreas superficiais específicas desses sólidos, 35 contra 1,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, não influenciou de maneira significativa a velocidade da reação. Além disso, a funcionalização com hidrogênio não alterou de maneira apreciável as ordens aparentes em relação aos reagentes e produtos quando comparada ao carvão ativado não funcionalizado. Por outro lado, as amostras tratadas com dietilamina e ácido acético promoveram expressivas variações nas ordens aparentes.

No caso dos catalisadores de carbono nanoestruturado, as energias de ativação variaram entre 61 e 81 kJ.mol<sup>-1</sup>. A amostra obtida a partir da funcionalização com hidrogênio foi a mais ativa dessa série, apresentando um *TOF* de 1,78.10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, sendo uma ordem de magnitude superior às demais amostras. Neste caso, sugere-se que houve um efeito conjunto da elevada área superficial específica da Amostra P-CNE-HID (317 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) aliada à presença de grupos superficiais de oxigênio, favorecendo a interação entre o

suporte de carbono e a platina. Além disso, as ordens aparentes não variaram de maneira significativa entre as amostras, com exceção das ordens em relação ao dióxido de carbono que variaram entre -0,30 e 0,14.

Nos catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono houve uma influência negativa da funcionalização nos sólidos obtidos. A ordem de atividades encontradas nessa série foi P-NTC > P-NTC-DEA > P-NTC-HID  $\approx$  P-NTC-ACE. As energias de ativação variaram de 82 a 98 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto as ordens em relação ao monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio foram similares nas amostras estudadas. Por outro lado, nesta série de catalisadores, pôde-se observar uma correlação entre a ordem aparente em relação à água com a atividade das amostras, mostrando que o aumento da ordem em relação à água reduziu a atividade dos catalisadores.

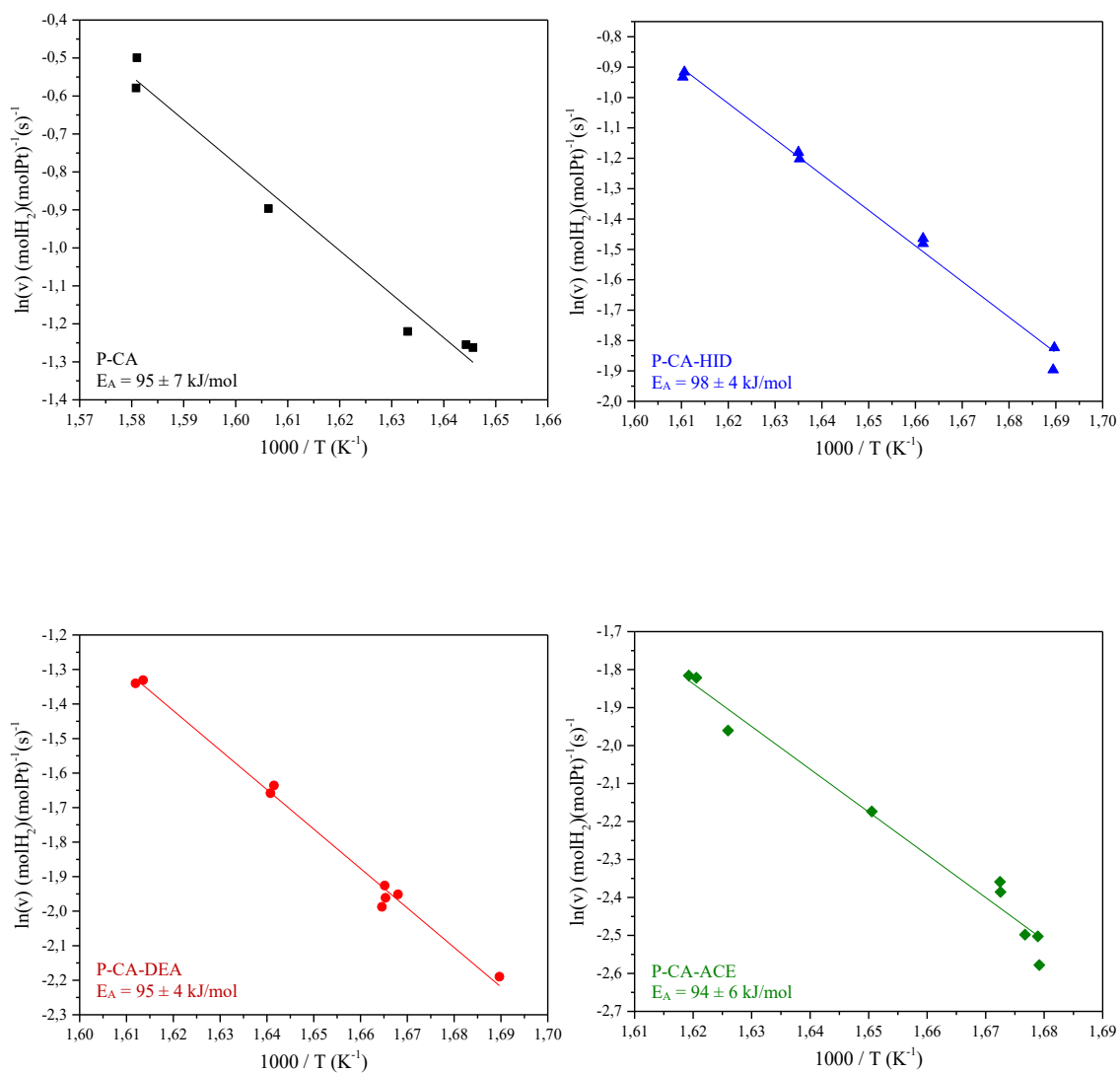


Figura 49. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).

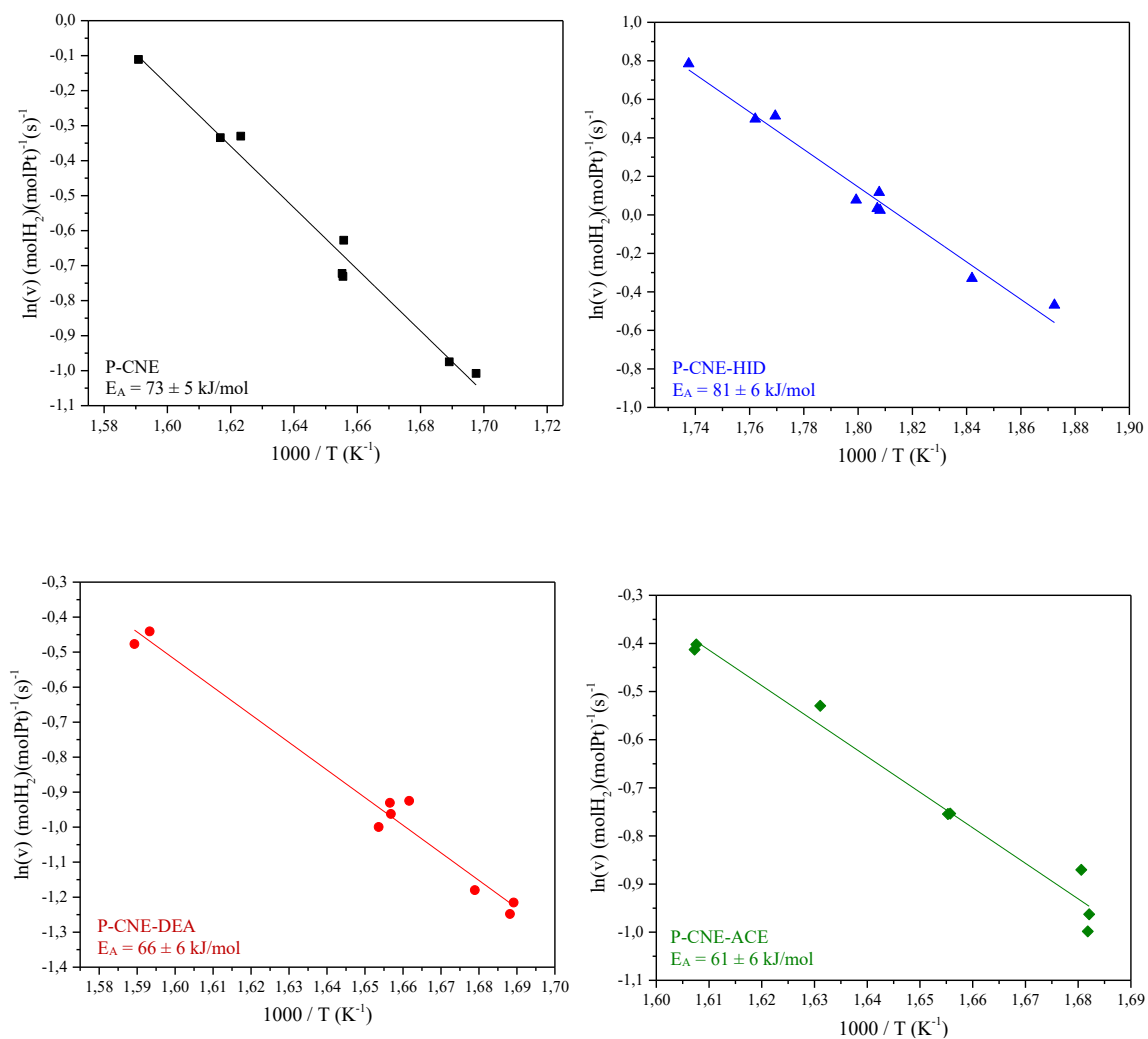


Figura 50. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).

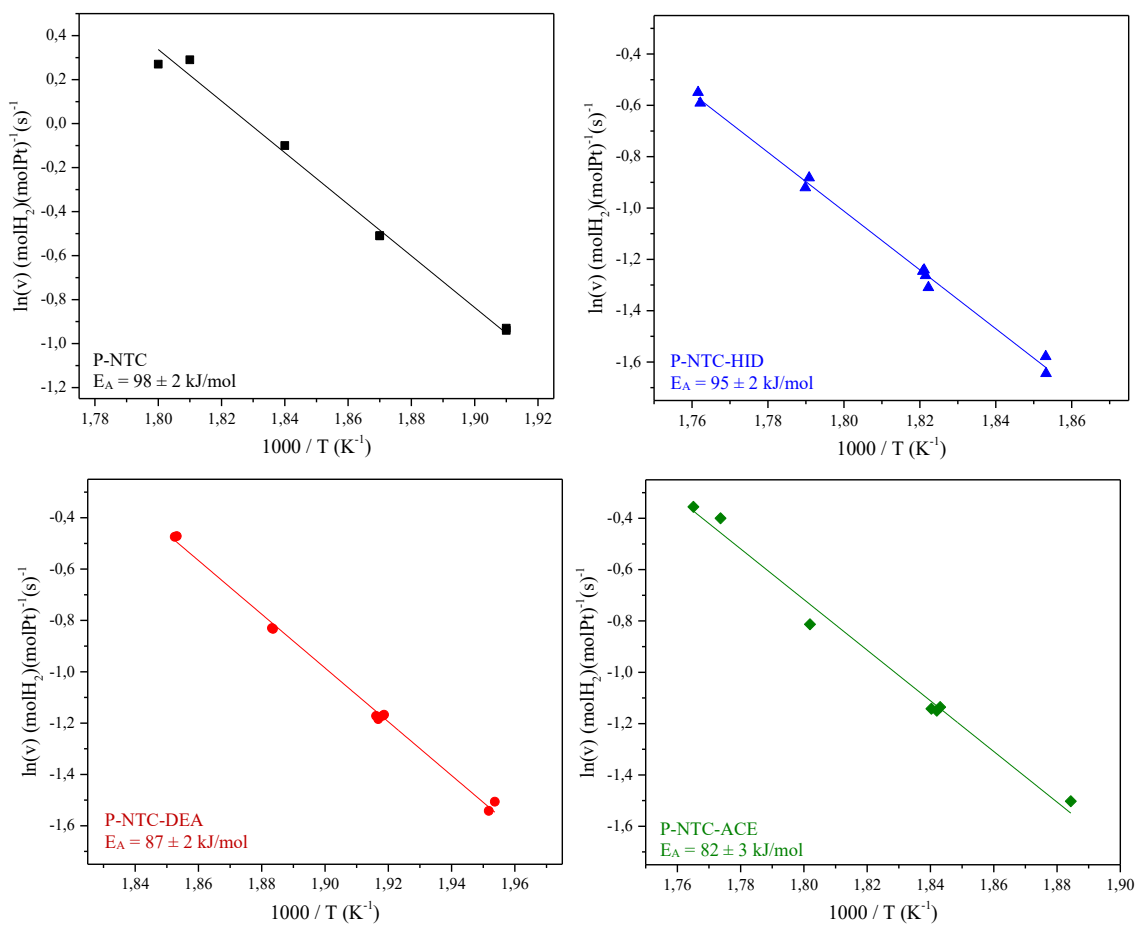


Figura 51. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o inverso da temperatura para os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).

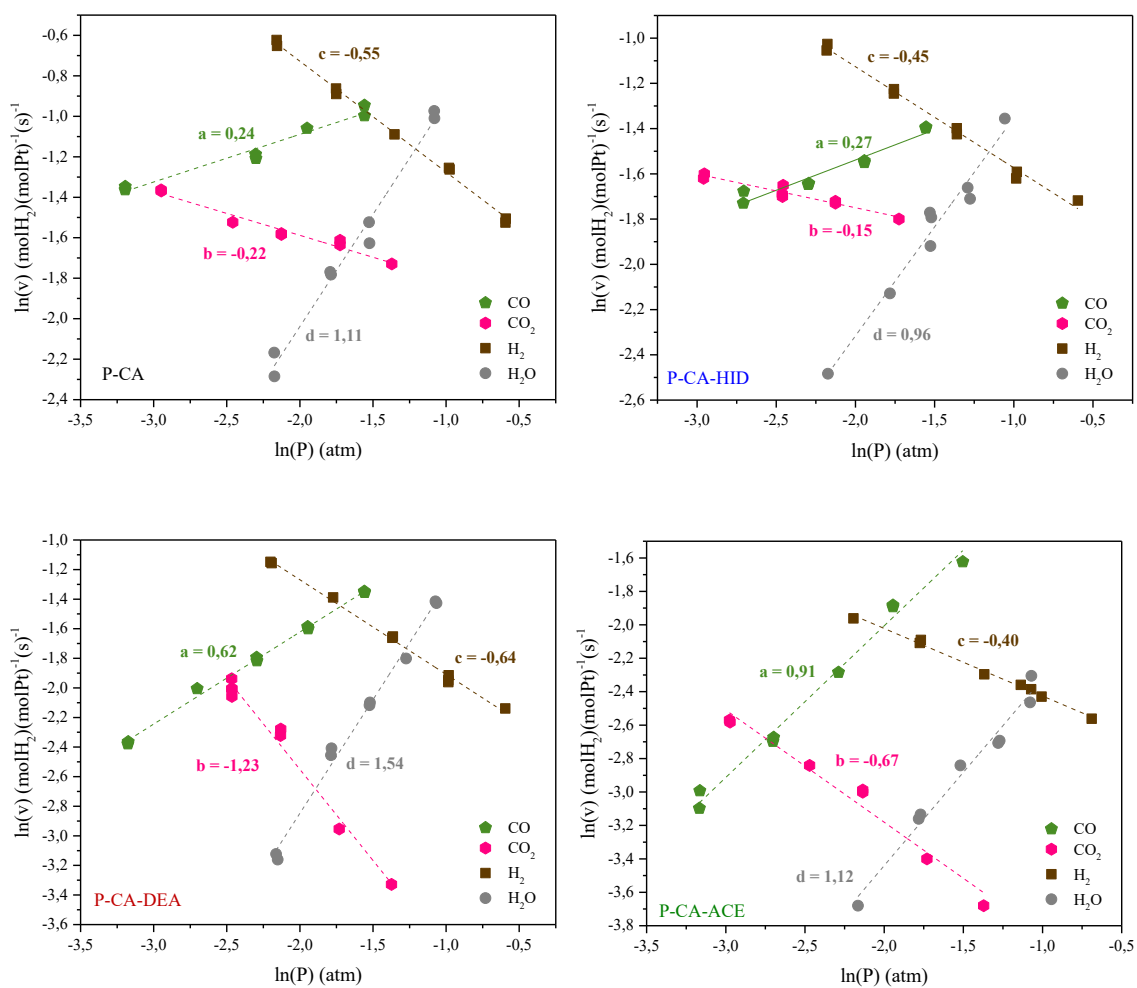


Figura 52. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em carvão ativado não funcionalizado (P-CA); funcionalizado com hidrogênio (P-CA-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CA-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CA-ACE).

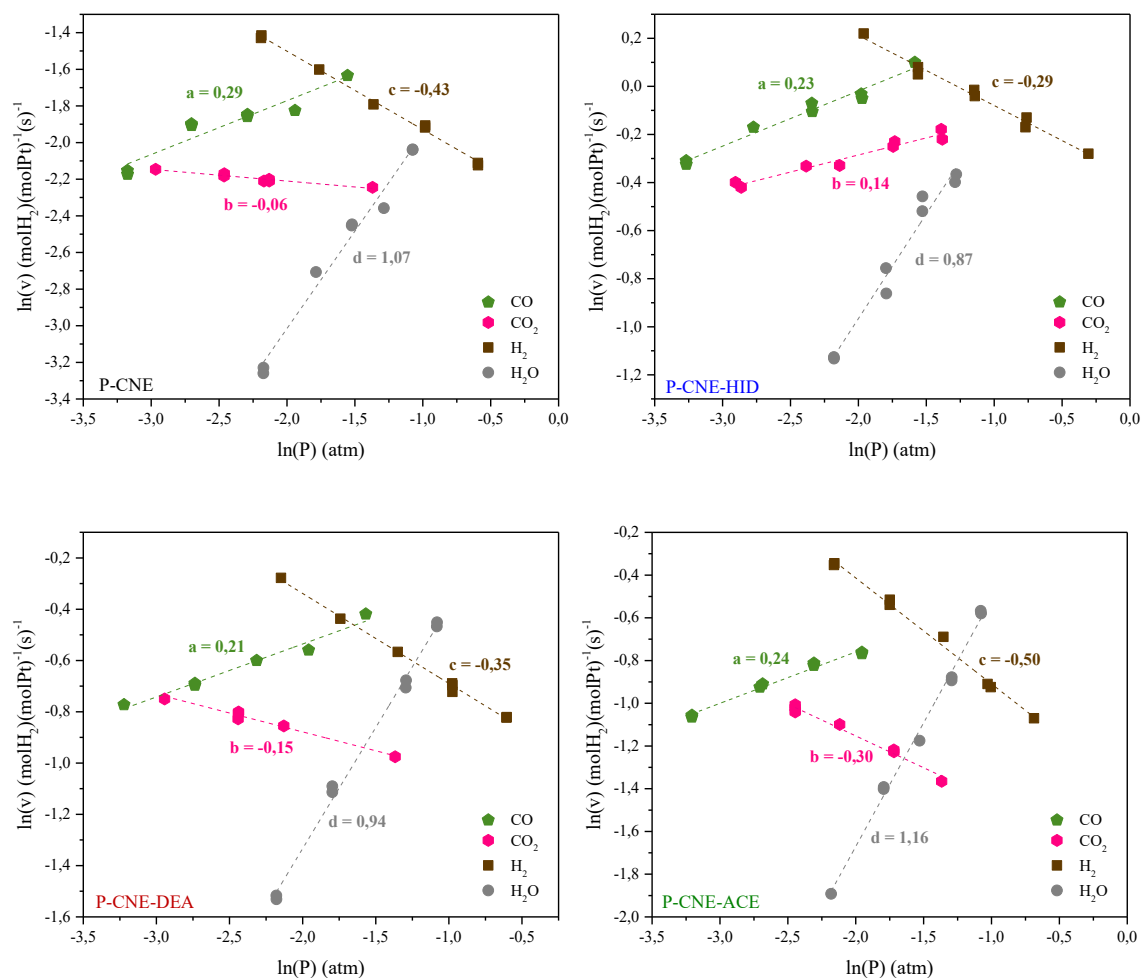


Figura 53. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em carbono nanoestruturado não funcionalizado (P-CNE); funcionalizado com hidrogênio (P-CNE-HID); funcionalizado com dietilamina (P-CNE-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-CNE-ACE).



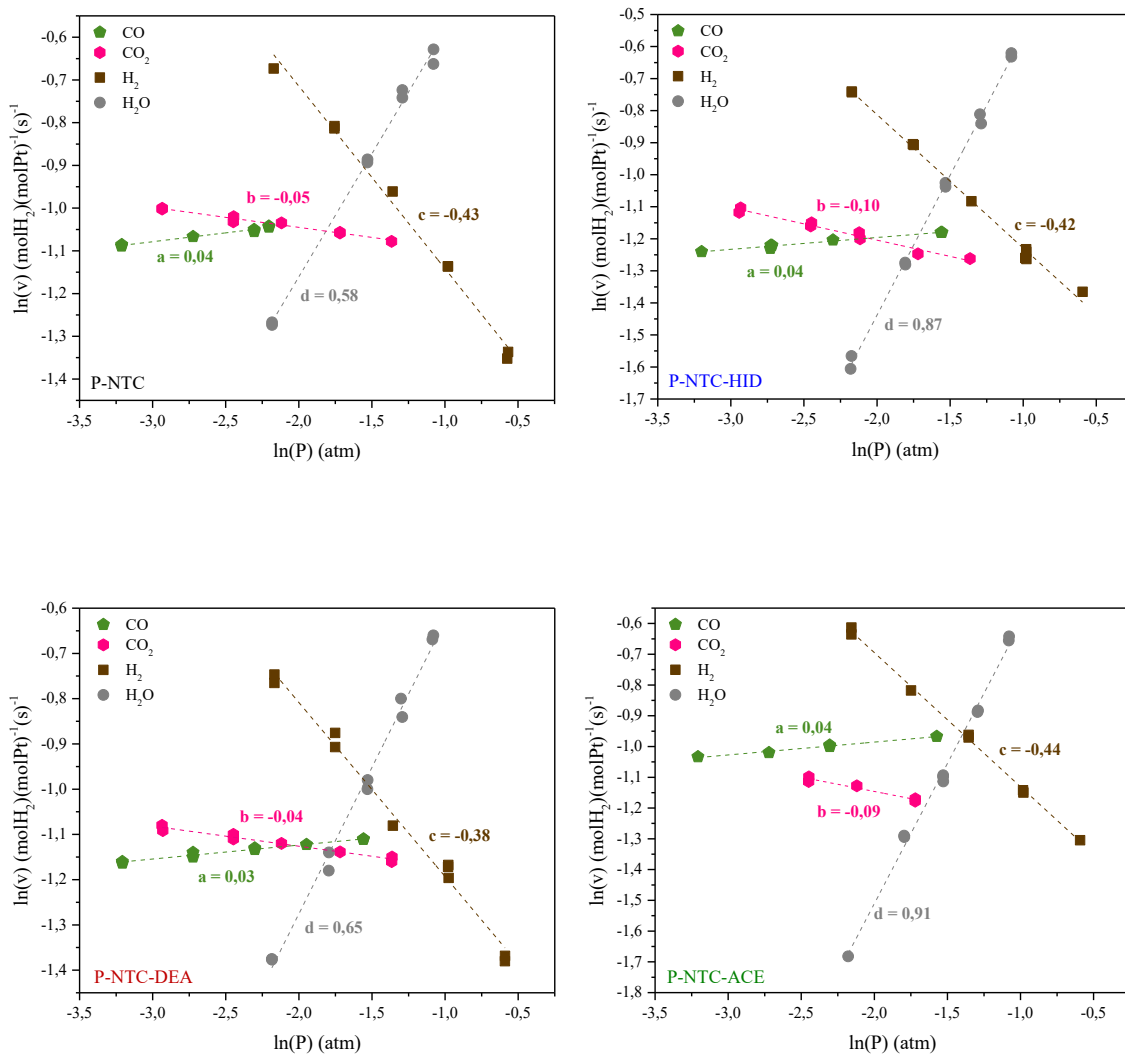


Figura 54. Curvas do logaritmo natural da velocidade versus o logaritmo natural da concentração dos reagentes e produtos para os catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono não funcionalizado (P-NTC); funcionalizado com hidrogênio (P-NTC-HID); funcionalizado com dietilamina (P-NTC-DEA) e funcionalizado com ácido acético (P-NTC-ACE).

## 5 CONCLUSÕES

Os tratamentos de purificação e funcionalização com hidrogênio, dietilamina e ácido acético promoveram a eliminação de impurezas e a incorporação de grupos funcionais nos carvões ativados, carbonos nanoestruturados e nanotubos de carbono estudados, mas aumentaram a quantidade de defeitos na superfície e a desordem estrutural dos sólidos.

A estabilidade térmica dos carbonos foi alterada com as etapas de purificação e funcionalização em comparação com o suporte como sintetizado. Além de apresentarem um rendimento final menor, a degradação dos suportes funcionalizados se deu em temperaturas mais baixas quando comparado aos demais.

Os carbonos produzidos apresentaram baixo grau de cristalinidade, confirmando o caráter amorfo dos materiais carbonáceos.

As etapas de purificação e funcionalização causaram alterações nas propriedades texturais dos sólidos, ocorrendo uma redução significativa na área superficial específica e na quantidade de microporos dos sólidos, provavelmente à criação de defeitos e/ou ao colapso parcial/total das estruturas porosas. A deposição de platina sobre os sólidos também causou uma diminuição da área superficial específica dos materiais, atribuído à provável obstrução dos poros.

O método de impregnação via úmida incipiente foi eficiente na preparação de catalisadores baseados em platina (5 %) suportados em materiais carbonáceos, com valores próximos aos nominais.

Todos os catalisadores foram ativos na WGS a 1 atm e foi observado que o tipo do material carbonáceo e as funcionalizações influenciaram substancialmente a atividade catalítica da platina.

Os catalisadores suportados em nanotubos de carbono apresentaram energias de ativação na ordem de 82 a 95 kJ.mol<sup>-1</sup> e as etapas de funcionalização promoveram uma influência negativa na atividade catalítica das amostras. Por outro lado, nos carvões ativados e nos carbonos nanoestruturados houve um aumento da performance devido aos processos de purificação e funcionalização, indicando que o tratamento com hidrogênio foi a funcionalização mais eficiente na preparação desses materiais.

## 6 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor a realização dos seguintes trabalhos futuros:

7.1. Investigar novos métodos de funcionalização dos materiais carbonáceos, de modo a maximizar a quantidade de grupos funcionais a ser inseridos na superfície.

7.2. Examinar novos métodos de incorporação da platina nos materiais carbonáceos de modo a obter catalisadores mais ativos na reação de WGS.

7.3. Estudar a adição de outros metais sobre as características e propriedades de catalisadores baseados em platina suportados em materiais carbonáceos, na reação de WGS.

## 7 REFERÊNCIAS

- ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 1–12, jan. 2014.
- ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M. C. Environmental friendly dopant for the high-temperature shift catalysts. **Catalysis Today**, v. 62, n. 2–3, p. 201–207, nov. 2000.
- AUER, E. et al. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, n. 2, p. 259–271, out. 1998.
- BAGHERI, S.; MUHD JULKAPLI, N.; BEE ABD HAMID, S. Functionalized Activated Carbon Derived from Biomass for Photocatalysis Applications Perspective. **International Journal of Photoenergy**, v. 2015, n. JANUARY, p. 1–30, 2015.
- BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 1, n. 2, p. 180–192, fev. 2005.
- BALL, M.; WIETSCHHEL, M. The future of hydrogen – opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 615–627, jan. 2009.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- BERA, P. et al. Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Combustion Synthesized  $Ce_{1-x}Pt_xO_2$  Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 96, n. 3/4, p. 213–219, jul. 2004.
- BINIÁK, S. et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1799–1810, 1997.
- BOEHM, H. . Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, fev. 1994.
- BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C. Properties and Catalytic Applications of Carbon Nanotubes. **ChemInform**, v. 44, n. 43, 2013.
- BUITRAGO, R. et al. Water gas shift reaction on carbon-supported Pt catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 19–24, jan. 2012.
- BURNS, D. T.; PICCARDI, G.; SABBATINI, L. Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 1–2, p. 57–87, 2008.
- CANDELARIA, S. L. et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion.

**Nano Energy**, v. 1, n. 2, p. 195–220, mar. 2012.

CHENG, X. et al. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersing in Water and Association with Biological Effects. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–12, 2011.

COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624–1652, 22 ago. 2006.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F.; VENERI, O. **Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles**. London: Springer London, 2011.

DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 1, p. 1–8, 1 jun. 2004.

DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.

DRESSELHAUS, M. S. et al. **Raman spectroscopy of carbon nanotubes** **Physics Reports**, mar. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157304004570>>. Acesso em: 9 jul. 2014

EDWARDS, M. A. et al. Microstructural studies of the copper promoted iron oxide/chromia water-gas shift catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 15, p. 3902–3908, 2002.

EDWARDS, P. P. et al. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4356–4362, dez. 2008.

ENTERRÍA, M.; FIGUEIREDO, J. L. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. **Carbon**, v. 108, p. 79–102, 2016.

EVANS, M. J. . et al. The effect of chlorination on surface properties of activated carbon. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1677–1682, 1 nov. 1998.

FARRAUTO, R. et al. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM Fuel Cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 1–27, ago. 2003.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Phys. Rev. B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, fev. 2010.

FRITZ, A.; PITCHON, V. The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis.

**Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 1, p. 1–25, 1 set. 1997.

FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 290–296, ago. 2011.

FUENTES, E. M. et al. The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 815–828, jan. 2014.

GALLETTI, C. et al. Gold-Supported Catalysts for Medium Temperature-Water Gas Shift Reaction. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 6–7, p. 688–692, 9 jun. 2009.

GARCÍA-CORTÉS, J. M. et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions on activated carbon-supported platinum. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 25, n. 1, p. 39–48, fev. 2000.

GOKHALE, A. A.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 4, p. 1402–1414, jan. 2008.

GONZALO, J. A.; MUNOZ, F.-F.; SANTOS, D. J. Using a rate equations approach to model World population trends. **Simulation-Transactions of the Society for Modeling and Simulation International**, v. 89, n. 2, p. 192–198, 2013.

GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M.; OLLIS, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 90–102, jan. 1981.

HÄRING, H.-W.; AHNER, C.; BELLONI, A. **Industrial gases processing**. [s.l.] Wiley Online Library, 2008.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, dez. 2004.

HILL, J. M. Sustainable and/or waste sources for catalysts: Porous carbon development and gasification. **Catalysis Today**, v. 285, p. 204–210, 2017.

HO, J. C. et al. Technological barriers and research trends in fuel cell technologies: A citation network analysis. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 82, n. 1, p. 66–79, fev. 2014.

HWANG, K.-R. et al. Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst for a single-stage water-gas shift reaction: Ti addition effect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6044–6051, maio 2013.

IIDA, H.; KONDO, K.; IGARASHI, A. Effect of Pt precursors on catalytic activity of

Pt/TiO<sub>2</sub> (rutile) for water gas shift reaction at low-temperature. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 4, p. 240–244, 2006.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.

INAGAKI, M. et al. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. **Carbon**, v. 107, p. 448–473, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Key World Energy Statistics. In: [s.l: s.n.]. v. 2013p. 17–44.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, dez. 2007.

JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: Role of pretreatment on formation of surface carbonates and formates. **Catalysis Letters**, v. 96, n. 1–2, p. 97–105, 2004a.

JACOBS, G. et al. Water-gas shift: Comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, n. 2, p. 203–214, 2004b.

JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: Comparison of thoria and ceria catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1–2, p. 27–33, 2004c.

JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift catalysts. In: **Catalysis**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007. p. 122–285.

KONWAR, R. J.; DE, M. Effects of synthesis parameters on zeolite templated carbon for hydrogen storage application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 175, p. 16–24, 2013.

LEVENT, M. Water–gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 6, p. 551–558, jun. 2001.

LIKODIMOS, V. et al. Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> hydrothermal oxidation. **Carbon**, v. 69, p. 311–326, 2014.

LIM, S.; BAE, J.; KIM, K. Study of activity and effectiveness factor of noble metal catalysts for water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 870–876, 2009.

LIMA, S. B. et al. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 344–354, 2013.

- LLOYD, L. **Handbook of Industrial Catalysts**. [s.l.] Springer, 2011.
- LU, A.-H.; HAO, G.-P. Porous materials for carbon dioxide capture. **Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)**, v. 109, p. 484, 2013.
- LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164–169, fev. 2014.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. [s.l.] Elsevier, 2006.
- MASUDA, M.; MIYAHARA, K. Isotopic study of water gas reaction catalyzed by platinum. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 47, n. 5, p. 1058–1063, 1974.
- MATOS, I.; BERNARDO, M.; FONSECA, I. Porous carbon: A versatile material for catalysis. **Catalysis Today**, v. 285, p. 194–203, 2017.
- MENDELOVICI, L.; STEINBERG, M. Methanation and water-gas shift reactions over Pt/CeO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 285–287, nov. 1985.
- MOHR, S. H. et al. Projection of world fossil fuels by country. **Fuel**, v. 141, p. 120–135, fev. 2015.
- MU, Y. et al. Controllable Pt Nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22212–22216, dez. 2005.
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). **Climate**. Disponível em: <<http://www.noaa.gov/>>. Acesso em: 7 maio. 2016.
- NEWSOME, D. S. **The Water-Gas Shift Reaction** **Catalysis Reviews**, 1980.
- NISHIHARA, H.; KYOTANI, T. Templated nanocarbons for energy storage. **Advanced Materials**, v. 24, n. 33, p. 4473–4498, 2012.
- NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. [s.l.] Academic Press, 1972.
- OVESEN, C. V. et al. A Kinetic Model of the Water Gas Shift Reaction. **Journal of Catalysis**, v. 468, p. 445–468, 1992.
- PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I. Effects of promotion of TiO<sub>2</sub> with alkaline earth metals on the chemisorptive properties and water-gas shift activity of supported platinum catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 738–746, 2011.
- POH, C. K. et al. Citric acid functionalized carbon materials for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 176, n. 1, p. 70–75, 2008.



- POLOVINA, M. et al. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. **Carbon**, v. 35, n. 8, p. 1047–1052, 1 jan. 1997.
- POPOV, V. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, n. 3, p. 61–102, 15 jan. 2004.
- QUERINO, P. S.; BISPO, J. R. C.; RANGEL, M. C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the WGS. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 920–925, out. 2005.
- RAMACHANDRAN, R.; MENON, R. K. An overview of industrial uses of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 7, p. 593–598, jul. 1998.
- RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, n. 3, p. 325–440, 2009.
- RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis Today**, v. 23, n. 1, p. 43–58, jan. 1995.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 159–175, 1998.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Porous carbons in adsorption and catalysis. In: **Handbook of surfaces and interfaces of materials**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 309–355.
- ROSEN, M. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 8, p. 653–659, ago. 1998.
- ROSS, J. R. H. Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 151–158, fev. 2005.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis Science and Technology**, vol. 5. Berlin: Springer, 1984.
- SALEH, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7746–7751, 2011.
- SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 185–191, 2010.
- SERP, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337–358, 28 out. 2003.
- SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L. **Carbon Materials for Catalysis**. [s.l.] Wiley, 2009.

SHIMODAIRA, N.; MASUI, A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 902–909, 2002.

SHORES, D. A.; DELUGA, G. A. Handbook of Fuel Cells. In: JOHN WILEY & SONS (Ed.). . **Handbook of Fuel Cells**. [s.l: s.n.]. v. 3p. 190–201.

SILVA, C. L. S. et al. Effect of gadolinium on the catalytic properties of iron oxides for WGS. **Catalysis Today**, v. 213, p. 127–134, 2013.

SILVA, L. A. DA et al. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. **Catalysis Today**, v. 289, p. 237–248, 2017.

SMIRNIOTIS, P.; GUNUGUNURI, K. **Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2015.

SMITH R J, B.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. S. **A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics** **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2010.

SONG, X.; GUO, Z. Technologies for direct production of flexible H<sub>2</sub>/CO synthesis gas. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 5, p. 560–569, mar. 2006.

SOUZA FILHO, A. G. DE; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

THINON, O. et al. Screening of bifunctional water-gas shift catalysts. **Catalysis Today**, v. 137, n. 1, p. 29–35, 2008.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. **Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review** **Composites Science and Technology**, out. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026635380100094X>>

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**. [s.l.] Manson Publishing, Limited, 1996.

U.S. ENERGY INFORMATION AGENCY. **World Energy Outlook 2013**. [s.l.] IEA, 2013.

VELOSO, C. M.; RANGEL, M. DO C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2133–2141, 2009.

VENERI, O. Hydrogen as Future Energy Carrier. In: [s.l: s.n.]. p. 33–70.

VIELSTICH, W. et al. (EDS.). **Handbook of Fuel Cells**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

WANG, Y. et al. Silica-encapsulated platinum catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 342–350, out. 2012.

WANG, Y.-J. et al. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 9, p. 3433–3467, 13 maio 2015.

WERNER, S. **Ultra-Low Temperature Water-Gas Shift Reaction with Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts**. [s.l.] Ph. D. Dissertation [Online], 2011. [http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2011/2602/pdf/WernerSebastian2011\\_Dissertation.pdf](http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2011/2602/pdf/WernerSebastian2011_Dissertation.pdf) (accessed 2011), 2011.

WHITE, L. Energy production: Is short-termism damaging our planet? **Renewable Energy Focus**, v. 16, n. 5–6, p. 120–123, dez. 2015.

WILDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Metal nanoparticles and related materials supported on Carbon nanotubes: Methods and applications. **Small**, v. 2, n. 2, p. 182–193, 2006.

XUE, E.; O'KEEFFE, M.; ROSS, J. R. H. Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. **Catalysis Today**, v. 30, n. 1–3, p. 107–118, 1996.

XUE, E.; O'KEEFFE, M.; ROSS, J. R. H. A study of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts for water-gas shift reaction in the presence of H<sub>2</sub>S. **Studies in surface science and catalysis**, v. 130, p. 3813–3818, 2000.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, jun. 2015.

YANG, Y.; CHIANG, K.; BURKE, N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. **Catalysis Today**, v. 178, n. 1, p. 197–205, 2011.

YUDIANTI, R.; INDRARTI, L.; ONGGO, H. Thermal behavior of purified multi walled carbon nanotube. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 17, p. 1978–1982, 2010.

ZHANG, H. et al. Promotion Effects of Platinum and Ruthenium on Carbon Nanotube Supported Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 3, p. 438–444, 24 mar. 2011.

ZUGIC, B.; BELL, D. C.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 243–251, jan. 2014.