

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*ESTUDO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PARA A
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO*

CRISTHIANE GUIMARÃES MACIEL

SÃO CARLOS – SP

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*ESTUDO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PARA A
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO.*

CRISTHIANE GUIMARÃES MACIEL

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

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS – SP

2010

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

M152ec

Maciel, Cristhiane Guimarães.

Estudo de catalisadores de cobre suportados para a reação de oxidação preferencial do CO / Cristhiane Guimarães Maciel. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
165 f.

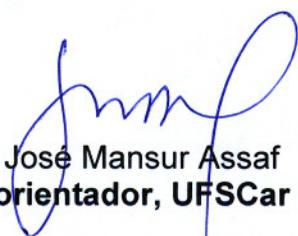
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise. 2. Prox-CO. 3. Cobre. 4. Céria. 5. Alumina. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CRISTHIANE GUIMARÃES MACIEL**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 30 DE JUNHO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
orientador, UFSCar



César Augusto Moraes de Abreu
UFPE



Maria do Carmo Rangel Santos Varela
UFBA



Elisabete Moreira Assaf
USP



Everaldo César Costa Araújo
UFSCar

***"A MAIOR GRATIFICAÇÃO QUE A VIDA OFERECE É A CHANCE DE
TRABALHAR INTENSAMENTE EM ALGO QUE VALHA A PENA!"***

THEODORE ROOSEVELT

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida, me abençoando e protegendo. Agradeço ainda pela oportunidade do estudo e aprendizado.

A minha família, pelo apoio e torcida.

Ao Prof. Mansur Assaf, pela orientação.

Aos professores do DEQ/UFSCar, em especial aos do Laboratório de Catálise.

Ao Prof. Naceur Belgacem por toda a hospitalidade e aprendizado.

Aos amigos de São Carlos, LabCat, IQSC/USP, INPG/Pagora, INPG/Phelma e de Grenoble/Lyon.

A todos os meus amigos que torceram comigo.

Ao LNLS por permitir a realização das análises de XANES/EXAFS.

Ao CNPq e a Capes pelas bolsas concedidas.

Especialmente ao Giann, que acreditou em mim quando eu mais precisei.

Sem você não teria a menor graça!

RESUMO

A reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO) tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. Com o objetivo de purificar o H₂ para o uso nas células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC), esta reação reduz os níveis de CO que saem do gás reformado para valores tolerados pelo eletrocatalisador de platina. A busca por substituintes de metais nobres como Pt e Au, os primeiros catalisadores utilizados na reação de PROX-CO, tem sido o objetivo de vários estudos. Entre os sólidos propostos para este objetivo, o sistema Cu-O-Ce tem atraído considerável atenção. Estes catalisadores mostram-se ativos e seletivos para em temperaturas apropriadas para aplicação nas células PEMFC, além de apresentarem custo baixo. A interface metal-suporte do sistema Cu-O-Ce favorece a reação de oxidação do CO e algumas de suas propriedades como dispersão metálica, tamanho de partícula e morfologia são determinantes para o bom desempenho destes catalisadores. Neste presente trabalho, catalisadores do tipo xCuO/CeO₂ e xCuO/CeO₂-Al₂O₃ (onde x é o teor de cobre) foram sintetizados, caracterizados e testados na reação de oxidação preferencial do CO. Os efeitos do teor metálico, composição do suporte, método de preparação do suporte e dos catalisadores foram estudados. Os resultados experimentais mostraram que o teor metálico influencia na atividade catalítica e que o sólido com 1% de cobre foi o mais ativo e seletivo para a PROX-CO, uma vez que a dispersão do metal na superfície do suporte, mostrada pelas técnicas de caracterização, favorece a reação de PROX-CO. Este catalisador também mostrou melhor desempenho em baixas temperaturas. O estudo do efeito do suporte na reação de PROX-CO mostrou que a

forte interação cobre-céria é um fator determinante para o bom desempenho catalítico. Com os suportes alumina pura ou céria/alumina, a interação metal-suporte é mais fraca e, como consequência, os catalisadores são menos ativos e seletivos, seja a altas temperaturas de reação, seja a baixas temperaturas reacionais. O método de preparação da céria mostrou que as características morfológicas de cada síntese levam a diferentes resultados catalíticos. E pelas análises de MEV e MET, mostrou-se que no método de preparação hidrotérmico, o cobre está mais disperso na superfície. O método de preparação dos catalisadores foi importante nos resultados de atividade catalítica. Os sólidos preparados por impregnação e pelo método do citrato apresentaram-se mais ativos e seletivos que os preparados pelos outros métodos, embora os preparados por deposição-precipitação e co-precipitação também tenham sido ativos para a PROX-CO.

ABSTRACT

The CO preferential oxidation reaction (PROX-CO) has been widely studied in last few years. Aiming H₂ purification for proton-exchange membrane cells (PEMFC) use, the main role of the PROX-CO reaction should be reduce the CO contained in reformed gas to an acceptable level of CO concentration that do not provoke deactivation of Pt electrocatalyst. The search for substitutes for noble metals like Pt and Au, the first catalysts tested in PROX reaction, has been the subject of several studies. Among the proposed new solid, the Cu-O-Ce have received considerable attention. These catalysts have been shown be active and selective for PROX-CO in a temperature range that is appropriate for application in PEMFC cells and are materials of low cost. The metal-support interface of Cu-O-Ce system favors the CO oxidation reaction and some properties as metallic dispersion, particle size and morphology are determinants for the better performance of these catalysts. Therefore, in this present work, xCuO/CeO₂ and xCuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst (where x is the copper loading) were synthesized, characterized and tested in the CO preferential oxidation reaction. The effects of metal content, support composition, support preparation method and catalysts preparation method were evaluated. Experimental results showed that the metallic content influences the catalytic performance and the catalyst with 1% of copper content was the most active and selective for the PROX-CO. That catalyst also showed the best performance at lower temperature reaction. The study of the effect of support nature in the PROX-CO reaction showed that the strong interaction copper-ceria is a

determining factor for the good performance of the catalysts. With alumina or ceria/alumina supports, the metal-support interaction is weaker and, in consequence, the catalysts were less active and selective. The preparation method study of ceria support showed that morphologic characteristics from its synthesis lead to different results of catalytic activity. The catalyst preparation method was important to catalytic activity results. The solids prepared by impregnation and citrate method were more active and selective than others. Although the catalysts synthesized by the deposition-precipitation and co-precipitation methods have also been active for the PROX-CO.

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
FIGURA 2.1: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE HIDROGÊNIO	5
FIGURA 2.2 – MODELO HIPOTÉTICO DE UM CATALISADOR IDEAL PARA A PROX-CO E DUAS ESTRATÉGIAS POSSÍVEIS DE SE ALCANÇAR O COMPORTAMENTO IDEAL	18
FIGURA 2.3: CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA DE FACE CENTRADA DO ÓXIDO DE CÉRIO COM ESTRUTURA CRISTALINA	26
FIGURA 2.4: MODELO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE CÉRIA PREPARADOS PELOS MÉTODOS CONVENCIONAIS	28
FIGURA 2.5: NANOTUBOS DE CÉRIA	29
FIGURA 2.6: DIAGRAMA DE TRANSIÇÃO DE FASES DA ALUMINA	31
FIGURA 2.7: MODELO DE REAÇÃO PARA A PROX-CO UTILIZANDO O CATALISADOR CuO-CeO_2	36
FIGURA 2.8: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE OBTENÇÃO DO SUPORTE ÓXIDO DE CÉRIO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	44
FIGURA 2.9: ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DO SUPORTE CÉRIA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO	46
FIGURA 5.1.1. DIFRATOGRAMA DA CÉRIA E DOS CATALISADORES $x\text{CuO/CeO}_2$	74
FIGURA 5.1.2. PERFIS DE H_2 -RTP DOS CATALISADORES $x\text{CuO/CeO}_2$	76
FIGURA 5.1.3. ESPECTROS DE IV DA CÉRIA E DOS CATALISADORES SUPORTADOS	78
FIGURA 5.1.4. TESTES DE ATIVIDADE E SELETIVIDADE PARA OS CATALISADORES $x\text{CuO/CeO}_2$	80
FIGURA 5.1.5. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CO_2 E H_2O - XCO E SELETIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS CATALISADORES 5CuO/CeO_2 , $2,5\text{CuO/CeO}_2$ E	82

1CuO/CeO₂. CONDIÇÕES REACIONAIS 50%H₂, 4%CO, 2%O₂, 10% H₂O, 15% CO₂ E N₂.

FIGURA 5.1.6. ENSAIO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA EM PRESENÇA DE CO₂ E H₂O A 150°C PARA 1CuO/CeO₂. CONDIÇÕES REACIONAIS: 50%H₂, 4%CO, 2%O₂, 10% H₂O, 15% CO₂ E N₂. **84**

FIGURA 5.2.1. PERFIS DE DRX DOS COMPOSTOS: (A) 5CuO/CeO₂, (B) 2,5CuO/CeO₂, (C) 1CuO/CeO₂, (D) 5CuO/Al₂O₃, (E) 2,5CuO/Al₂O₃, (F) 1CuO/Al₂O₃, (G) 5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (H) 2,5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (I) 1CuO/CeO₂-Al₂O₃ **90**

FIGURA 5.2.2. PERFIS DE H₂-RTP DOS CATALISADORES: (A) 5CuO/CeO₂, (B) 2,5CuO/CeO₂, (C) 5CuO/Al₂O₃, (D) 2,5CuO/Al₂O₃, (E) 5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (F) 2,5CuO/CeO₂-Al₂O₃. **91**

FIGURA 5.2.3: ESPECTRO DE H₂-RTP/XANES IN SITU DO CuO/CeO₂ SOB CONDIÇÕES DE REDUÇÃO A 25 ATÉ 300 °C. **94**

FIGURA 5.2.4: ESPECTRO DE XANES PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA: CuO E Cu **95**

FIGURA 5.2.5. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS: (A) xCuO/CeO₂, (B) xCuO/Al₂O₃, (C)xCuO/CeO₂-Al₂O₃. **100**

FIGURA 5.2.6. SELETIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS: (A) 5CuO/CeO₂, (B) 2,5CuO/CeO₂, (C) 1CuO/CeO₂, (D) 5CuO/Al₂O₃, (E) 2,5CuO/Al₂O₃, (F) 1CuO/Al₂O₃, (G) 5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (H) 2,5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (I) 1CuO/CeO₂-Al₂O₃. **102**

FIGURA 5.2.7: ESPECTRO DE XANES-PROX-CO IN SITU RELATIVO AO CATALISADOR 5CuO/CeO₂. **104**

FIGURA 5.3.1: DIFRATOGRAMA DOS SUPORTES E CATALISADORES PREPARADOS POR PRECIPITAÇÃO E PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO **110**

FIGURA 5.3.2. PERFIS DE H₂-RTP DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES CALCINADOS **112**

FIGURA 5.3.3. ESPECTROS DE FTIR DOS SUPORTES E CATALISADORES SUPOSTADOS	113
FIGURA 5.3.4. MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO DOS CATALISADORES SUPOSTADOS	114
FIGURA 5.3.5. MICROGRAFIAS DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES SUPOSTADOS	115
FIGURA 5.3.6. MICROGRAFIAS COM MAPEAMENTO ATÔMICO PARA OS SÓLIDOS CALCINADOS	116
FIGURA 5.3.7. ANÁLISE QUALITATIVA DE EDX DOS SÓLIDOS CALCINADOS	119
FIGURA 5.3.8. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS SUPOSTADOS	120
FIGURA 5.3.9. ENSAIOS DE SELETIVIDADE PARA OS CATALISADORES SUPOSTADOS	122
FIGURA 5.4.1 – ATIVIDADE CATALÍTICA PARA A PROX-CO COM CATALISADORES 5CuO/CeO ₂	128
FIGURA 5.4.2. DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES CALCINADOS	131
FIGURA 5.4.3. PERFIS DE H ₂ -RTP DOS CATALISADORES CALCINADOS	133
FIGURA 5.4.4. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DOS CATALISADORES SUPOSTADOS	135
FIGURA 5.4.5 – MICROGRAFIAS DOS SÓLIDOS CALCINADOS	137

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
TABELA 5.1.1. RESULTADOS DE SBET, DISPERSÃO DO COBRE (DCu), ÁREA SUPERFICIAL METÁLICA (ASM) E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DO COBRE (TM) PARA O SUPORTE CÉRIA E xCuO/CeO ₂	73
TABELA 5.1.2. ANÁLISE QUANTITATIVA DO CONSUMO DE HIDROGÊNIO OS SÓLIDOS xCuO/CeO ₂	77
TABELA 5.2.1: RESULTADOS DE ANÁLISE TEXTURAL DOS CATALISADORES.	96
TABELA 5.3.1. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DOS CATALISADORES CALCINADOS	118
TABELA 5.4.1 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DCu, ASM E TM	131

SUMÁRIO

	PÁGINA
RESUMO	I
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	7
2.2 A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX-CO)	10
2.3 INFLUÊNCIA DA H ₂ O E DO CO ₂ NO GÁS DE ALIMENTAÇÃO PARA A PROX-CO	13
2.4 AS REAÇÕES DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA (WGSR) E METANAÇÃO	15
2.5 CATALISADORES PARA A PROX-CO	17
2.6 SÍTIOS ATIVOS PARA A OXIDAÇÃO DO CO E DO H ₂	23
2.7 O ÓXIDO DE CÉRIO	25
2.8 A ALUMINA	30
2.9 MECANISMO DE REAÇÃO PARA A PROX-CO UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO CUO/CEO ₂	31

2.10 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	36
2.10.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	36
2.10.2 MÉTODO DO CITRATO DE PECHINI	37
2.10.3 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO	38
2.10.4 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO	38
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	40
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	41
4.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	42
4.2.1 OBTENÇÃO DA CÉRIA	42
4.2.1.1 OBTENÇÃO DA CÉRIA PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	43
4.2.1.1 OBTENÇÃO DA CÉRIA PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO	45
4.2.2 OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS	47
4.2.2.1 OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DO CITRATO	47
4.2.2.2 OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	48
4.2.2.3 OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO	49
4.2.2.4 OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO	50
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	51
4.3.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA – BET	52
4.3.3 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (H ₂ -RTP)	54

4.3.4 MEDIDA DA DISPERSÃO E DA ÁREA METÁLICA POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE SUPERFÍCIES OXIDADAS (S-RTP)	56
4.3.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE – XANES)	60
4.3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	61
4.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	62
4.3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	62
4.3.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS DE RAIOS X (XPS)	64
4.3.10 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR – ICP E AAS	64
4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS	64
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO	
5.1.1 INTRODUÇÃO	69
5.1.2 EXPERIMENTAL	70
5.1.2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	70
5.1.2.2 CARACTERIZAÇÃO	71
5.1.2.3 ENSAIOS CATALÍTICOS	71
5.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	72
5.1.3.2 ATIVIDADE CATALÍTICA	79
5.1.4. CONCLUSÕES	84

5.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SUPORTE NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO	85
5.2.1 INTRODUÇÃO	85
5.2.2. EXPERIMENTAL	86
5.2.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	86
5.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO	86
5.2.2.3 ENSAIOS CATALÍTICOS	88
5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	88
5.2.3.2 ATIVIDADE CATALÍTICA	98
5.2.4. CONCLUSÕES	104
5.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO SUPORTE NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO	106
5.3.1 INTRODUÇÃO	106
5.3.2. EXPERIMENTAL	107
5.3.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	107
5.3.2.2 CARACTERIZAÇÃO	107
5.3.2.3 ENSAIOS CATALÍTICOS	108
5.3.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
5.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	109
5.3.3.2 ATIVIDADE CATALÍTICA	119
5.3.4.CONCLUSÕES	122

5.4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO	124
5.4.1 INTRODUÇÃO	124
5.4.2 EXPERIMENTAL	125
5.4.2.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	125
5.4.2.2 CARACTERIZAÇÃO	125
5.4.2.3 ENSAIOS CATALÍTICOS	126
5.4.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
5.4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	130
5.4.4. CONCLUSÕES	137
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES FINAIS	139
CAPÍTULO 7. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	142
CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
ANEXOS	152

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento da população e com a dependência do petróleo como principal fonte energética, o final do século XX foi marcado por emissões descontroladas de gases tóxicos ao meio ambiente.

Nas primeiras décadas do século XXI, devido ao uso intenso das fontes não-renováveis de energia e à ausência de regulamentações no setor de distribuição energética, ocasionando perdas de energia, acidentes com radiações eletromagnéticas, localização e custos de centrais elétricas, a preocupação com o consumo global de energia intensificou-se. O uso racional de energia e a busca por fontes alternativas eficientes e com ciclos de vida renováveis passaram a ser prioridades. E dos diversos sistemas de geração de energia considerados ambientalmente corretos, as chamadas células a combustível têm se destacado [1].

As células a combustível são dispositivos que convertem hidrogênio em energia elétrica através de um eletrocatalisador, constituindo uma alternativa viável para a produção de energia limpa. As principais aplicações estão nas

residências e nos transportes públicos e privados, embora micro-instalações e instalações portáteis a estacionárias também façam uso desta tecnologia [1].

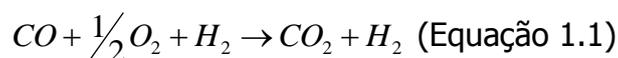
Vários tipos de células a combustível foram desenvolvidos e cada um se adequa a um tipo de uso definido. Devido às perspectivas de uma alta eficiência energética sem emissão de poluentes, as células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC) têm sido estudadas nas últimas duas décadas para uso residencial e especificamente para o uso veicular, enfatizando à baixa emissão de poluentes [1-2].

As células PEMFC são alimentadas com hidrogênio e a alta pureza do gás de alimentação é essencial. Algumas tecnologias são empregadas para que se alcance esta baixa concentração de CO: membranas de Pt ou Pd, metanação e oxidação preferencial do CO. Destas técnicas, a reação de PROX-CO tem sido o método mais promissor e economicamente mais viável [2-5].

A importância da purificação do hidrogênio no gás reformado se dá pelo fato de que as células a combustível primárias são diretamente incompatíveis com a quantidade do monóxido de carbono contido no gás reformado, uma vez que o CO quimissorve-se fortemente nos eletrodos de platina provocando a desativação do eletrocatalisador. Desta forma, depois da etapa direta de produção do hidrogênio onde é obtido o gás reformado, as reações de deslocamento gás-água e oxidação preferencial do CO são necessárias para a redução do monóxido para até 10 ppm [2].

O processo de obtenção do hidrogênio com teor de CO tolerado para aplicação nas células PEMFC consiste basicamente das seguintes etapas: reações de reforma, reação de deslocamento gás-água a alta temperatura (HTWGSR) seguida pela reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura (LTWGSR). A composição típica dos gases que saem do reator de WGSR é aproximadamente 53% H₂, 13%CO₂, 1,3% CH₄, 0,5-1% CO e 20-30% H₂O. Em seguida, a próxima etapa é a reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO) onde a quantidade de CO é reduzida a 10-100ppm [2-9].

A reação de oxidação preferencial do CO é um método promissor e econômico para que o nível de CO esteja dentro do tolerado pelo eletrocatalisador de platina. A Equação 1.1 mostra a reação de PROX-CO: reação do monóxido de carbono com oxigênio, tendo como produto o dióxido de carbono. Nota-se que é imprescindível que não ocorra a oxidação simultânea do hidrogênio produzindo vapor d'água [3, 7-10].



A PROX-CO tem sido muito estudada nas últimas décadas e catalisadores de platina têm se mostrado ativos para a reação. Catalisadores de ouro suportados, com tamanho de partícula menor que 5nm mostraram atividade catalítica superior à da platina. No entanto, catalisadores de metais nobres têm

aplicação limitada devido à alta seletividade para a oxidação do H_2 a temperatura superior a $100^\circ C$, além do alto custo, disponibilidade limitada e da necessidade de dois reatores para a redução dos níveis de CO até 10 ppm [2-3, 6].

Desta forma, outros grupos de catalisadores têm sido estudados como substituintes de platina e ouro. Catalisadores de cobre suportados, principalmente em céria, apresentam boa conversão do CO e alta seletividade em baixa temperatura, além de apresentarem tolerância à presença de CO_2 e H_2O no gás de alimentação [2, 4, 6, 10-13].

A importância da céria se dá pelo fato do par redox Ce^{+4}/Ce^{+3} possibilitar ao material agir como um estoque de oxigênio, liberando e armazenando oxigênio de acordo com o estado de oxidação, fato este importante nas reações de oxidação [2, 4, 6, 10-13].

As propriedades redox e catalítica da céria estão associadas ao tamanho do cristal e aos defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio. Em cristais de céria menores que 10nm, é observado um acentuado acréscimo nas propriedades redox é observado. Em geral, o decréscimo do tamanho do cristal leva um aumento da área superficial e a uma mudança na morfologia que acaba promovendo sítios ativos em potencial [10].

Por estes motivos, o sistema $CuO-CeO_2$ tem sido explorado e aplicado à reação de oxidação preferencial do CO.

No sistema CuO-CeO₂, a atividade catalítica na PROX-CO é dependente da concentração do cobre e especificamente de seu nível de dispersão [10]. Diferentes métodos de preparação levam a diferentes graus de dispersão das espécies de cobre no suporte. Outra forma de melhorar a dispersão metálica é modificar a área superficial do material. Assim, suportes mistos de óxidos metálicos com alta área superficial e céria estão sendo estudados na busca da melhoria das características físicas e químicas do material [10, 14].

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi o de preparar, caracterizar e testar o sistema CuO-CeO₂ na reação de oxidação preferencial do CO, estudando a influência do teor metálico e do método de preparação do suporte e/ou dos catalisadores, da aplicação de um suporte misto CeO₂-Al₂O₃ e da composição do gás de alimentação na atividade catalítica. Desta forma, dividiu-se os resultados em quatro tópicos, os quais serão detalhados:

- "*Estudo da influência do teor metálico na PROX-CO*". O estudo foi feito com catalisadores 1CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 5CuO/CeO₂ todos preparados por impregnação, com o objetivo de se verificar a influência do teor metálico no desempenho dos catalisadores aplicados a PROX-CO.

- "*Estudo da influência do suporte na PROX-CO*". Neste tópico, catalisadores suportados em céria, alumina e céria/alumina foram preparados pelo método do citrato e focou-se o estudo da influência do suporte sobre a

atividade catalítica na reação de oxidação preferencial do CO.

- "*Estudo da influência do método de preparação do suporte céria na reação de oxidação preferencial do CO*". Neste tópico, o suporte céria foi preparado pelos métodos hidrotérmico e de precipitação convencional e catalisadores com estes suportes foram preparados pelo método de deposição-precipitação a fim de se verificar o desempenho catalítico destes sólidos na reação de PROX-CO. O teor metálico foi mantido em 5%.

- "*Estudo da influência do método de preparação dos catalisadores no desempenho catalítico da PROX-CO*". Catalisadores com teor metálico de 5% foram preparados pelos métodos de impregnação, deposição-precipitação, co-precipitação e citrato com o objetivo de verificar qual a influência do método de preparação na sua atividade e seletividade na reação de oxidação preferencial do CO.

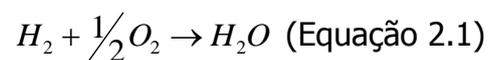
CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível representadas pela Figura 2.1 são sistemas eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. É uma tecnologia em crescimento, sobretudo para o uso na geração de energia e em veículos. Dentre suas vantagens, podem ser citadas os baixos níveis de emissão de gases e a alta eficiência [15].

O processo químico envolvido na célula a combustível é muito simples (Equação 2.1):



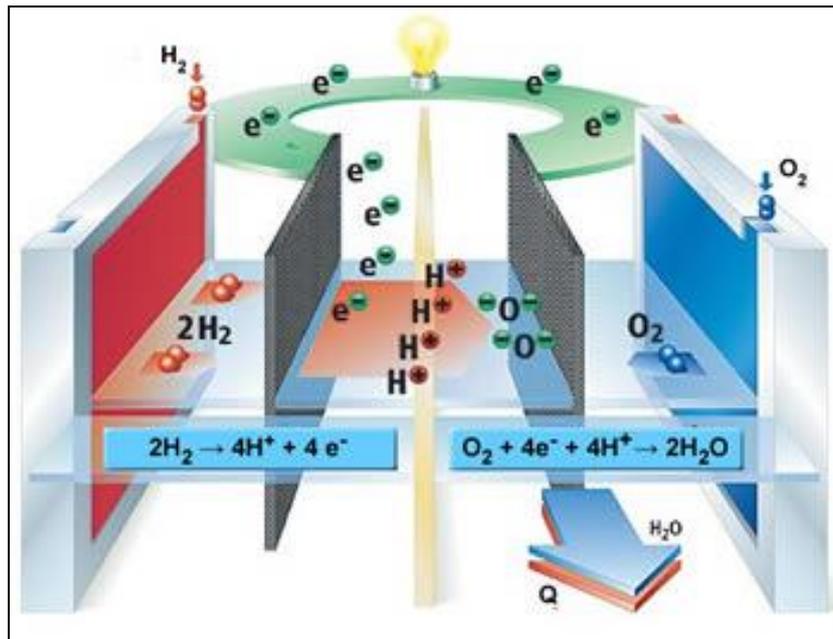
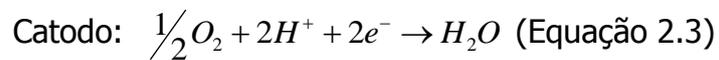
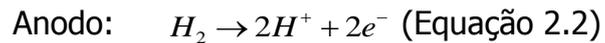


Figura 2.1: Esquema representativo de uma célula a combustível de hidrogênio.

A água é o único subproduto do processo, e isso faz com que estas células alimentadas com hidrogênio sejam consideradas “amigas do meio ambiente”. O mecanismo fundamental de operação é o inverso de uma reação de eletrólise da água: oxidação catalítica do hidrogênio no anodo (Equação 2.2) e redução do oxigênio no catodo (Equação 2.3), criando uma diferença de potencial entre esses eletrodos. Isto pode ser explorado em um circuito

externo, se um eletrólito isolante entre os eletrodos permitir a transferência de massa e energia. O produto do processo é a água e a energia química da reação é convertida em eletricidade e calor [15].



Nas células de Eletrólito Polimérico Sólido (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), o eletrólito é uma membrana condutora iônica umedecida com água. Esta célula trabalha a baixas temperaturas e uma de suas principais aplicações está em veículos. No entanto, o catalisador deste tipo de célula é sensível a concentrações de monóxido de carbono maiores que 10 ppm e agrupa-se na categoria de baixa temperatura de funcionamento [15-16].

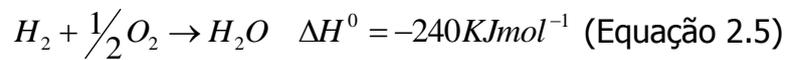
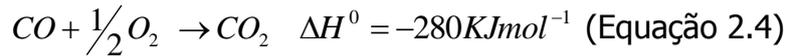
2.2. A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX-CO)

A reação de oxidação preferencial do CO em sistemas com alimentação rica em H₂ não é uma tecnologia nova. Nos anos 1960s, a Engellhard desenvolveu o processo Selectoxo™ e o primeiro catalisador para o processo, comercializado em meados dos anos 1970s, para melhoria das plantas de amônia [17].

A composição química do catalisador original era 0,3-0,5% de Pt massa/massa em alumina, promovido com óxido metálico. Desde então, catalisadores contendo Pt, sozinha ou combinada com outros metais tornaram-se focos para muitas aplicações destes catalisadores na reação de PROX-CO [17].

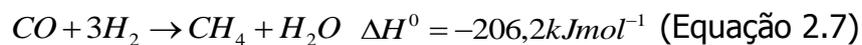
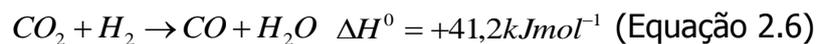
Em 1993, o primeiro trabalho referente à PROX-CO foi publicado por Oh *et al.* (1993). Neste trabalho, foram testados catalisadores de metais nobres como Rh, Ru, Pt e Pd suportados em alumina, não nobres como Cr, Fe e Mn, além do bimetálico Co/Cu e trimetálico Ni/Co/Fe. Os testes de atividade realizados mostraram que os sólidos com Pt, Rh e Ru foram os que apresentaram melhores resultados, porém uma quantidade significativa de hidrogênio foi oxidada, mostrando que os catalisadores preparados eram pouco seletivos. Os melhores resultados de conversão e seletividade foram encontrados em temperaturas entre 100-170°C e para os metais não nobres em temperaturas acima de 250°C, com seletividade de 40-50% [7].

A reação de oxidação preferencial do CO consiste na oxidação do CO por O₂ (Equação 2.4), sem a simultânea oxidação do H₂ a H₂O (Equação 2.5) [5, 8, 18].



Termodinamicamente, a oxidação do CO é mais favorável que a oxidação do H₂ ($\Delta G_{298K}^0 = -254KJ/mol$ e $\Delta G_{298K}^0 = -229KJ/mol$ respectivamente) [18].

Além da reação indesejada de oxidação do H₂, podem ocorrer a reação reversa de deslocamento gás-água (r-WGSR) e a metanação do CO, representadas pelas Equações 2.6 e 2.7 respectivamente [6, 9].



Desta forma, o grande desafio da PROX-CO é o de obter a redução da quantidade de CO para níveis tolerados pelo eletrocatalisador de platina nas células PEMFC, sem a oxidação simultânea do H₂, operando a baixa temperatura. O catalisador para a reação deve obedecer aos quesitos [2, 3, 6, 19]:

- Elevada conversão do monóxido de carbono;
- Baixa seletividade à oxidação do hidrogênio. Na realidade, o catalisador deveria ser inativo para a oxidação do H₂ evitando perdas de hidrogênio do gás de alimentação;
- Ser ativo a temperaturas baixas, definidas pelas temperaturas de trabalho das unidades de processamento de combustíveis (até 250-300°C);
- Resistir à desativação pela presença do CO₂ e H₂O presentes nos gases de alimentação.

2.3. INFLUÊNCIA DA H₂O E DO CO₂ NO GÁS DE ALIMENTAÇÃO PARA A PROX-CO

A presença de CO₂ e H₂O no gás reformado provoca diferentes efeitos no desempenho dos catalisadores aplicados à reação de oxidação preferencial do CO [3, 6]. Por exemplo, no sólido Pt/ γ -Al₂O₃ estudado por Park *et al.* (2005), a presença de água na alimentação aumenta consideravelmente a atividade catalítica em temperatura entre 110-190°C, uma vez que o vapor d'água reduz a energia de ativação em cerca de 37KJ comparada com 74KJ na ausência do vapor. Entretanto, a presença do CO₂ na alimentação decresce a oxidação do CO e o consumo de O₂. Isto pode ser atribuído à formação de espécies de carbonato sob o suporte óxido, bloqueando a participação do oxigênio na reação de oxidação do CO. Além disso, o CO₂ pode ser absorvido na interface alumina-platina, bloqueando a mobilidade do oxigênio. Porém, resultados experimentais comprovaram que o efeito positivo da H₂O é dominante perante o efeito negativo do CO₂ no gás de alimentação [3]. Entretanto, estudos recentes com o sistema CuO/CeO₂ têm mostrado diferentes influências da H₂O e/ou do CO₂ na alimentação, quando comparados com catalisadores de platina [5, 6, 11, 14].

No sistema CuO-CeO₂-Al₂O₃ estudado por Márban *et al.* (2005), a presença do CO₂ no gás de alimentação provocou um decréscimo significativo na atividade catalítica. Isto pode ser devido à adsorção competitiva entre CO e CO₂ na superfície catalítica e à formação de carbonatos sob óxidos metálicos

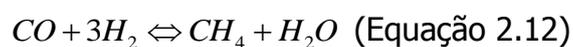
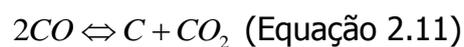
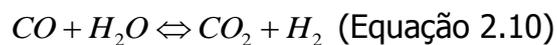
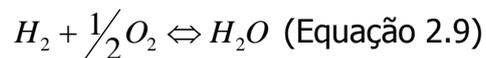
reduzidos, bloqueando, assim, a mobilidade do oxigênio na reação de oxidação do CO. O efeito negativo da H₂O também foi observado: a presença de vapor d'água no gás de alimentação também provoca um decréscimo na atividade catalítica e na seletividade. Este decréscimo pode ser atribuído ao bloqueio dos sítios ativos por adsorção de água através da formação de um complexo CO-H₂O na superfície que é menos ativo que o sítio contendo CO adsorvido apenas [11].

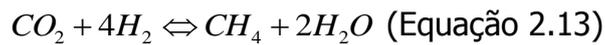
Resultados semelhantes foram obtidos por Ko *et al.* (2006), que avaliaram a influência da presença de H₂O na atividade catalítica do sistema CuO/CeO₂. Na ausência de vapor d'água no gás de alimentação, o catalisador apresentou 100% de conversão nas temperaturas de 120-170°C. Quando 2% de H₂O foram adicionadas ao sistema, o máximo de conversão de CO já alcançado à temperatura de 155-205°C. Resultados similares foram obtidos quando se adicionou 20% de H₂O no gás de alimentação [5-6, 14].

Assim, a oxidação do CO é dependente da pressão parcial do CO, CO₂ e H₂O, enquanto a oxidação do H₂ é dependente da pressão parcial do H₂, CO₂ e H₂O. A presença de CO₂ e a H₂O na mistura reacional inibe ambas as oxidações e, como resultado, a ordem de reação da oxidação é negativa em relação a pressão parcial do CO₂ e da H₂O [6].

2.4. AS REAÇÕES DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA (WGSR) E METANAÇÃO

Considerando que a reação de oxidação preferencial do CO ocorra a baixa temperatura e desconsiderando a presença de vapor d'água e de CO₂ na alimentação, pode-se estimar um número de equações possíveis de acontecer paralelamente à reação de PROX-CO. Estas equações, representadas pelos respectivos equilíbrios termodinâmicos, estão apresentadas pelas Equações 2.8-2.13 [20]:





A reação apresentada pela Equação 2.11 é completamente indesejada porque reduz a atividade catalítica pela formação de coque. As reações representadas pelas Equações 2.9, 2.12 e 2.13 também são indesejadas, porque reduzem a seletividade catalítica. Conseqüentemente, o catalisador com boa seletividade deverá promover as reações mostradas pelas Equações 2.8 ou 2.10 [20].

As reações de metanação apresentadas pelas Equações 2.12 e 2.13 têm suas constantes de equilíbrio muito pequenas (da ordem de 10-20) a baixa temperatura e resultados experimentais comprovam que ambas as reações não ocorrem [20].

A reação de formação do coque, Equação 2.11, é favorecida a baixa temperatura, porém a constante de equilíbrio é da ordem de 20 vezes menor que as constantes de equilíbrio das oxidações do CO e H₂ no mesmo intervalo de temperatura. Sob o ponto de vista termodinâmico, não há restrições para a oxidação do CO ser realizada com 100% de seletividade em excesso de H₂ se ambas as reações de oxidação ocorrerem em equilíbrio [20].

2.5. CATALISADORES PARA A PROX-CO

Os catalisadores para a PROX-CO publicados na literatura podem ser divididos em três grupos:

- Catalisadores de metais nobres (Pt, Pd, Rh ou Ir suportados em Al_2O_3 , SiO_2 ou zeólita);
- Catalisadores de ouro suportados em um ou dois tipos de óxidos: MnO_x , FeO_x , TiO_2 , Al_2O_3 , NiO, MgO e SnO_2 ;
- Catalisadores de metais não nobres, como óxidos de Cu, Mn, Co, Ni e Fe, sozinhos ou combinados [2, 4].

Diversas pesquisas mostram que os catalisadores de metais nobres como Au, Pt, Pd e Rh são ativos para a oxidação do CO, porém convertem taxas elevadas de H_2 , tornando-os pouco seletivos [2, 4, 6, 11, 21-23]. A grande parte dos metais que adsorvem CO também adsorve H_2 . Então, um catalisador seletivo seria aquele que adsorve CO a baixas temperaturas e esta adsorção tem que ser favorecida diante da adsorção do H_2 , minimizando a formação de H_2O [24]. Desta forma, Li *et al.* (2003) propuseram que o catalisador ideal para a PROX-CO deveria possuir sítios de adsorção de CO e sítios que forneçam oxigênio à reação a baixa temperatura. Assim, dois modelos hipotéticos (Figura 2.2) foram propostos pelos autores, conduzindo à seleção de materiais que tenham elevado potencial para oxidar o CO a CO_2 sem oxidar o H_2 . Estes

modelos não significam que o caminho da reação sejam os propostos, mas eles prevêm uma boa aproximação.

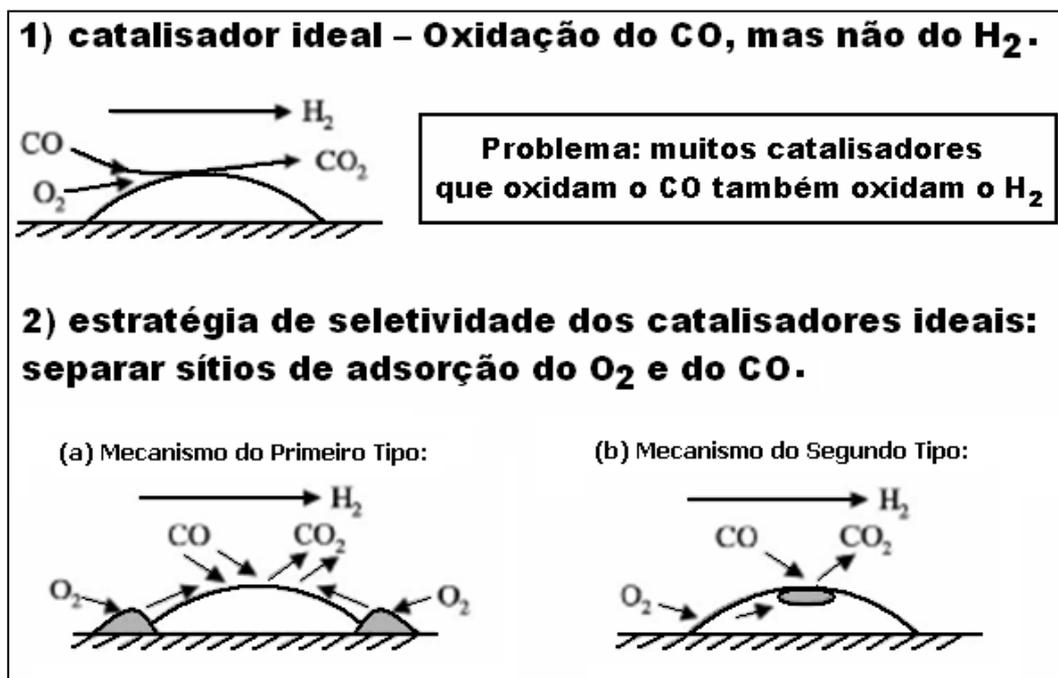


Figura 2.2 – Modelo hipotético de um catalisador ideal para a PROX-CO e duas estratégias possíveis de se alcançar o comportamento ideal.

No mecanismo do primeiro tipo (a), catalisadores de Pt ou Pd suportados em céria foram utilizados. Os sítios ativos (1% Pt e Pd) que adsorvem o CO estão separados dos que fornecem oxigênio adsorvido (CeO_2). No mecanismo do segundo tipo (b), os sítios ativos (Pt e Pd) estão inter-dispersados nos sítios do suporte. Em ambos os mecanismos, não há oxidação do hidrogênio (o hidrogênio não adsorve nos sítios do catalisador e não é oxidado) [24].

Os catalisadores de ouro suportados mostram boa atividade catalítica para a PROX-CO, exibindo bons resultados de conversão mesmo a baixa temperatura [25-26]. O catalisador foi extensivamente estudado para a reação de oxidação preferencial do CO e foi considerado um dos catalisadores em potencial para a PROX-CO. No entanto, o catalisador é pouco seletivo, permitindo a oxidação do H₂ a H₂O e com isso, diminuindo a seletividade da reação. Além disso, o alto custo do metal nobre fez com que as pesquisas com se buscassem substitutos para este tipo de sólido.

Sistemas catalíticos com metais de transição suportados em vários tipos de óxidos com grande área superficial têm sido estudados. Aplicações atuais consideram o sistema onde o componente ativo promovido com céria esteja suportado em outros materiais como ZrO₂ e γ -Al₂O₃ [3, 8, 27].

Recentemente, a busca por novos catalisadores mostrou que o sistema catalítico contendo CuO-CeO₂ resulta em sólidos ativos e seletivos para a PROX-CO, além de serem vantajosos do ponto de vista econômico [2-5, 8, 11-13, 27].

O bom desempenho dos catalisadores CuO-CeO₂ está diretamente ligado ao método de preparação e, conseqüentemente, à dispersão do CuO na superfície do suporte e às condições de pré-tratamento. As propriedades redox nos sítios interfaciais do CuO-CeO₂ também influenciam a alta atividade catalítica. O tamanho de partícula do óxido de cobre e o efeito promotor da céria são propostos como relevantes na atividade catalítica e na seletividade para a PROX-CO [4-5, 14].

Em geral, sob as condições reacionais da PROX-CO, o catalisador CuO/CeO₂ é encontrado na forma reduzida. Por outro lado, a natureza pirofórica do cobre reduzido é bem conhecida, o que poderia afetar a estabilidade do catalisador, além da atividade e seletividade. Estes aspectos devem ser focados de forma que testes de atividade catalítica sejam realizados até o máximo de 300°C, temperatura típica de saída do reformador, e abaixo da temperatura da reação de deslocamento gás-água [27].

Manzoli *et al.* (2005) sugeriram que a alta atividade do sistema CuO_x/CeO₂ na oxidação do CO é devida à interação da céria com espécies de cobre superficiais, induzindo a oxidação e redução dos clusters de cobre e da própria céria [27].

Liu *et al.* (2004) reportaram que o catalisador CuO-CeO₂ possui elevada atividade para a completa oxidação do CO, apresentando ainda uma atividade específica com uma ordem de magnitude maior que os catalisadores convencionais de cobre e uma atividade comparável ou superior aos catalisadores de Pt. À temperatura de 145°C, a conversão do CO foi maior que 96% e a seletividade do oxigênio na oxidação do CO foi de 97%. Os autores estudaram também o efeito do teor de cobre presente nos catalisadores, concluindo que a quantidade de cobre influencia na atividade catalítica e na seletividade, sendo que uma baixa quantidade de cobre já é adequada para se obter bons resultados de atividade e seletividade. Um grande excesso de cobre favorece a formação de CuO *bulk*, que poderá ter interação indesejável com a céria e assim contribuir para uma queda da taxa de conversão do CO. As

quantidades mássicas de cobre utilizadas pelos autores na preparação dos catalisadores variaram de 0,5-30% de cobre, sendo que o melhor resultado de atividade e seletividade foi obtido com o teor de cobre de 10% [2].

Thang *et al.* (2004) estudaram o efeito dos métodos de preparação dos catalisadores de CuO/CeO₂ exercem na oxidação do CO. Os catalisadores foram preparados por co-precipitação, deposição-precipitação e impregnação. Os métodos de preparação geralmente conduzem a mudanças na morfologia e na dispersão das espécies do metal na superfície do catalisador. Assim, a escolha do método se torna importante, influenciando na atividade catalítica e na seletividade do processo. Os testes catalíticos realizados mostraram que todos os catalisadores preparados apresentaram elevada atividade para a oxidação do CO, embora os preparados por co-precipitação tenham sido os mais ativos. Os catalisadores preparados por impregnação e deposição-precipitação apresentaram atividade similar. Isto pode ser explicado pelo fato de que no método de co-precipitação as espécies de cobre estão uniformemente dispersas em todo *bulk* e o catalisador tem o tamanho médio de partículas pequeno (quando comparado com os catalisadores preparados pelos outros métodos) e maior área superficial. Essas características evidenciam uma maior interface entre as espécies de cobre e a céria, resultando numa forte interação metal-suporte. Já os catalisadores preparados por impregnação e deposição-precipitação apresentam tamanho médio de partícula grande e, conseqüentemente, baixa área superficial, e assim as espécies de cobre estão menos expostas na superfície do suporte, resultando numa fraca interação

metal-suporte. Isto sugere que a forte interação entre o cobre e a céria é responsável pela boa atividade catalítica a baixas temperaturas [28].

Outras evidências sobre a influência do suporte na atividade catalítica foram apresentadas por Ratnasamy *et al.* (2004) que prepararam catalisadores de CuO suportados em céria, zircônia e céria/zircônia e testaram na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. O CuO-CeO₂ exibiu atividade catalítica superior aos catalisadores CuO-ZrO₂ e CuO-CeO₂-ZrO₂. Isto foi atribuído ao efeito promovido pela céria no sistema CuO-CeO₂-ZrO₂, diminuindo os potenciais de redox dos pares Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0) na matriz da céria. Também foi observado através das análises de redução a temperatura programada e EPR "Electron Paramagnetic Resonance" que as espécies de cobre no sistema CuO-CeO₂ requerem menor energia para redução e re-oxidação quando comparadas com CuO puro e CuO-ZrO₂. Os testes de atividade mostraram que os catalisadores CuO-CeO₂ e CuO-CeO₂-ZrO₂ foram estáveis em até 18 horas [29].

2.6. SÍTIOS ATIVOS NA OXIDAÇÃO DO CO E DO H₂

Se as reações de oxidação de CO e H₂ competem pelo mesmo sítio ativo, suas taxas de oxidação podem ser afetadas pelas concentrações de H₂ e CO, respectivamente. Dados experimentais comprovam que a oxidação do CO e do H₂ catalisados por CuO-CeO₂ são independentes, sugerindo que os sítios ativos para a oxidação do CO sejam diferentes da oxidação do H₂ [6].

No sistema CuO-CeO₂ aplicado à oxidação do CO, foi observado um efeito sinérgico entre a CeO₂ e espécies de Cu. A reação se passa na interface entre as partículas de cobre finamente dispersas e a cérria, e pequenas partículas de cobre próximas da cérria, são as responsáveis pela atividade catalítica. O oxigênio proveniente da cérria oxida o CO adsorvido nas partículas do cobre. A oxidação do H₂ ocorre de maneira similar [6, 8].

Os catalisadores do tipo Cu_xCe_{1-x}O_{2-y}, dependendo do método de preparação e da quantidade de cobre (x), podem apresentar distintas fases cristalográficas, tanto para cérria quanto para o óxido de cobre, quando valores de x são altos e são empregados tratamentos térmicos a altas temperaturas. Para baixos valores de x e tratamento térmico a baixa temperatura (menor que 600°C), o sólido exibe apenas CeO₂ na fase fluorita. A elevada dispersão do CuO no suporte, que é reduzida a baixas temperaturas comparando com o CuO *bulk*, pode adsorver facilmente o CO. Como consequência, o catalisador exibiu alta atividade para a PROX-CO [20, 30].

As interações entre o cobre e a céria indicaram que o catalisador é promovido bifuncionalmente (cobre e céria participam do mecanismo de reação). Estudos espectroscópicos com CuO/CeO₂, CuO/Al₂O₃, CuO/CeO₂-Al₂O₃ revelaram que somente uma pequena e limitada quantidade de cobre interagindo com a céria é capaz de produzir uma grande conversão do CO, fazendo com que a formação de uma solução sólida ao longo da CeO₂ *bulk* se torne extremamente improvável [20].

Em trabalho publicado por Lee *et al.* (2008), os autores identificaram os três estados de oxidação possíveis do cobre no catalisador CuO-CeO₂: Cu⁰, Cu⁺ e Cu⁺². É bem conhecido que o CO é facilmente dessorvido por Cu⁰ e Cu⁺², mas é quimissorvido nos sítios Cu⁺. Destas três espécies de cobre, somente as espécies Cu⁺-carbonila são observadas no catalisador CuO-CeO₂ nas reações de oxidação do CO ou oxidação preferencial do CO. Neste mesmo trabalho, os autores observaram que com o catalisador CuO-CeO₂ totalmente oxidado, cerca de 70% do Cu⁺² são reduzidos a Cu⁺ quando uma pressão de 1Torr de CO a 27°C é aplicada ao sistema e o estado de oxidação +1 permanece inalterado em atmosfera de O₂ sob pressão de 1Torr e temperatura de 100°C, indicando que o cobre com valência +1 é muito estável [4].

Manzoli *et al.* (2005) relataram que na superfície Cu {111}, a seletividade da oxidação do CO sobre Cu(0) é relacionada com as taxas das reações: O+H→OH e CO+O→CO₂. À baixa temperatura, a formação do CO₂ é favorecida em relação à formação da H₂O devido à baixa energia de ativação. A oxidação do H₂ e do CO competem pelo oxigênio e o consumo de O₂ na

oxidação do H_2 é maior com o aumento da temperatura. Isto indica que a energia de ativação na oxidação do H_2 é maior que na oxidação do CO [27].

2.7. O ÓXIDO DE CÉRIO

Os elementos das terras raras constituem um grupo cujo nome mostra ser inadequado uma vez que o cério, o mais abundante, apresenta uma concentração na crosta terrestre superior à do cobre. O dióxido de cério ou céria (CeO_2) é um sólido não estequiométrico de duas fases, compostas de Ce^{+3} e Ce^{+4} . O óxido de cério é um óxido com estrutura do tipo fluorita (CaF_2), com uma estrutura cúbica de face centrada (Figura 2.3) na qual o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam os vértices do cubo. Uma vez que o número de íons O^{2-} é o dobro dos íons Ce^{+4} , o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo, de modo que quatro íons Ce^{+4} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O^{2-} [31-33].

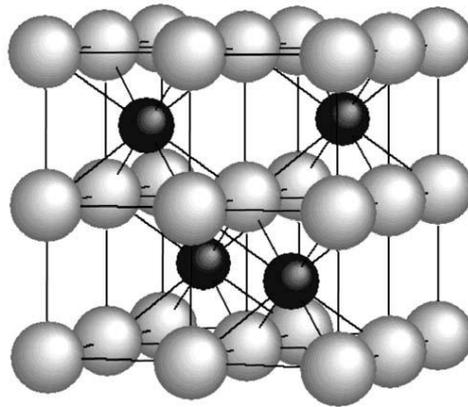


Figura 2.3: Célula unitária cúbica de face centrada do óxido de cério com estrutura cristalina.

As importantes propriedades que a céria apresenta, tais como a estabilidade térmica e química e alta capacidade para armazenar e liberar oxigênio faz com que este óxido metálico receba atenção para aplicação em reações de oxidação [3].

Normalmente, o óxido de cério é empregado em combinação com outros óxidos metálicos ou metais nobres depositados em um suporte termicamente estável. Isto significa que a céria pode funcionar como um promotor eletrônico/estrutural, mas que não atua como um verdadeiro componente ativo apesar da favorável propriedade redox e da mobilidade de oxigênio [3].

A céria também é conhecida por sua aplicação nos chamados catalisadores de três vias para eliminação de gases tóxicos formados em motores a combustão, onde o efeito benéfico da céria é proveniente da

interação céria-metal precioso e na atividade do par redox Ce^{+3}/Ce^{+4} .

Especificamente, a céria é reconhecida por:

- Afetar a dispersão dos metais suportados;
- Promover a reação de oxidação do CO por armazenar O_2 ;
- Favorecer a atividade catalítica na interface metal-suporte;
- Aumentar a estabilidade térmica do suporte;
- Estocar e liberar oxigênio e
- Promover o decréscimo da formação de carbono na superfície catalítica [34].

O óxido de cério pode formar óxidos não estequiométricos sob tratamento térmico em atmosfera de H_2 e vácuo. A exposição da céria a uma atmosfera oxidante, mesmo a temperatura ambiente, leva à re-oxidação dos óxidos, formando a CeO_2 . Na presença de alumina, em atmosfera de H_2 e altas temperaturas, a CeO_2 pode reagir e formar $CeAlO_3$ [35].

O efeito promotor da céria foi originalmente atribuído ao aumento da dispersão metálica e da estabilidade do suporte quanto à sinterização térmica. Mais tarde, o óxido de cério foi apontado como um componente quimicamente ativo, atuando como estocador de oxigênio (armazenando oxigênio) na presença de gases redutores e fornecendo oxigênio em presença de gases oxidantes. Atualmente, a participação da céria é importante na interação

metal/céria através das propriedades redox, afetando as propriedades catalíticas [16, 30].

O óxido de cério com estrutura cúbica do tipo fluorita apresenta três planos de baixo índice: o plano $\{111\}$ muito estável, o plano $\{110\}$ menos estável e o plano de alta energia $\{001\}$. As simulações computacionais predizem que a energia necessária para criar vacâncias de oxigênio em um dado plano está relacionada à sua estabilidade. A estabilidade do plano $\{111\}$ é maior que dos planos $\{001\}$ ou $\{110\}$, o que faz com ele seja o menos reativo [30].

Assim, controlar a forma dos cristais do óxido é importante do ponto de vista da aplicação catalítica. Entretanto, os métodos convencionais de preparação de nanopartículas de céria mostram os planos mais estáveis $\{111\}$ expostos, resultando em menor reatividade. Estes planos estão mostrados na Figura 2.4 [30].

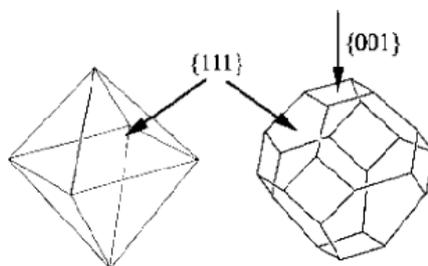


Figura 2.4: Modelo estrutural de nanopartículas de céria preparados pelos métodos convencionais.

Recentemente, outros métodos de preparação, como o método hidrotérmico, produzem nanopartículas de céria unidimensionais, e os planos expostos destes sólidos são os mais reativos $\{001\}$ e $\{110\}$. A Figura 2.5 apresenta estes planos em nanotubos (nanorods) da céria.

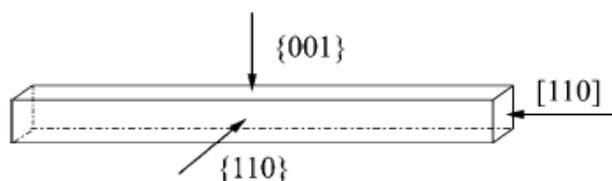


Figura 2.5: Nanotubos de céria.

Zhou *et al.* (2005) relataram que um significativo aumento na atividade catalítica na oxidação do CO foi observada com catalisadores CuO/CeO₂ na forma de bastonetes (nanotubos) quando comparados com as nanopartículas, apesar dos primeiros apresentarem uma área superficial específica menor e um maior tamanho de partícula. As análises de redução a temperatura programada realizadas mostraram ainda um efeito sinérgico mais favorável entre o CuO e os bastonetes do que as nanopartículas e este efeito auxilia na mudança do estado de valência do CuO (Cu⁺²/Cu⁺(Cu⁰)) e favorece a céria no suprimento de oxigênio para a oxidação do CO (Ce⁺⁴/Ce⁺³) [30].

2.8. A ALUMINA

A alumina, principalmente na forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é amplamente usada em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais porque é de baixo custo e estável, além de possuir alta área superficial, adequada a muitas aplicações industriais [34].

De acordo com Ferreira (2005), as transformações entre as fases da alumina dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, pois ela existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A estabilização da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não é usual a altas temperaturas, freqüentemente observando-se uma mistura das fases γ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com importantes percentuais desta última quando a alumina é preparada a partir de sais solúveis [34].

A alumina é o suporte mais amplamente utilizado, mas tende a perder sua alta área superficial quando submetida a severas condições operacionais, típicas do processo de combustão. A perda da alta área da alumina se inicia em temperaturas até menores que 800°C , devido à eliminação de microporos. Mas é em temperaturas acima de 1000°C que ocorrem perdas críticas da área superficial, com a transição da fase γ -alumina para a fase α -alumina de menor área superficial [35].

O resumo das transições das fases das aluminas é apresentado na Figura 2.6.

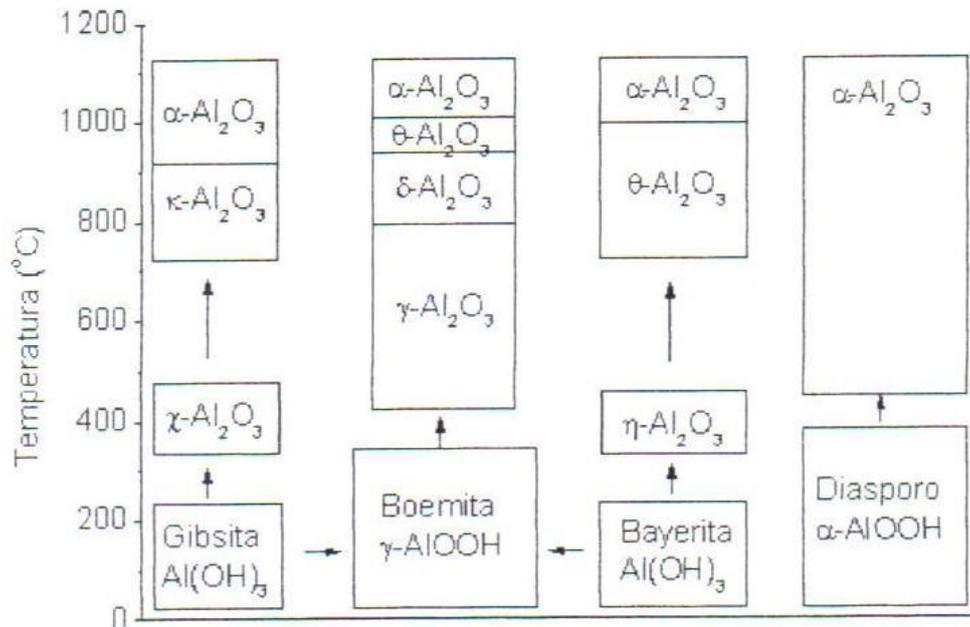


Figura 2.6: Diagrama de transição de fases da alumina.

2.9. MECANISMO DE REAÇÃO DA PROX-CO UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO CuO/CeO_2

Alguns mecanismos são sugeridos para a oxidação preferencial do CO sobre o sistema $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ (suportado em céria ou num suporte misto). Os autores basearam-se em dados experimentais para se adequarem ao melhor mecanismo [27].

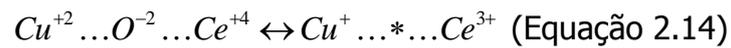
A oxidação do CO sobre metais, especialmente metais nobre (Pt, Pd e Au) segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood: CO e o O₂ adsorvem nos mesmos sítios. Muitos autores têm proposto também o mecanismo de Eley-Rideal para a reação: o CO gasoso reage diretamente com o oxigênio adsorvido [24, 27, 30].

No entanto, o mecanismo para a PROX-CO sobre metais não-nobres suportados em óxidos metálicos é totalmente diferente. De fato, a reação ocorre em dois estágios de acordo com o mecanismo de Mars-van Krevelen, proposto em 1954 [30]. Este sugere que as reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas por óxidos ocorrem, numa primeira etapa, entre o óxido e o hidrocarboneto. O hidrocarboneto é oxidado e o óxido é parcialmente reduzido.

No caso específico da reação de PROX-CO, o CO que é adsorvido no metal é oxidado pelos átomos de oxigênio ativo do óxido metálico, formando uma vacância de oxigênio e um átomo de metal vizinho é reduzido. Numa segunda etapa, o óxido reage com o O₂ voltando ao estado inicial, e o agente oxidante é o O₂- proveniente do óxido. Com isso, o átomo metálico superficial é re-oxidado pelo oxigênio gasoso [13].

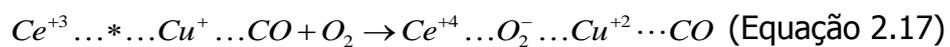
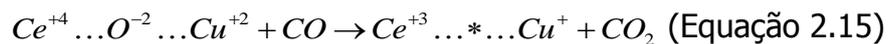
Diversos autores provaram experimentalmente este mecanismo e fizeram de forma explicativa este mecanismo.

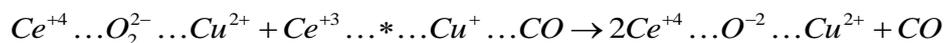
Marbán *et al.* (2005) e Martínez-Arias *et al.* (1995, 2005), propuseram um esquema, de acordo com a Equação 2.14, onde o par $Ce^{+4}-O^{-2}-Cu^{+2}$ é rapidamente reduzido pelo CO para formação do CO_2 .



onde * significa vacâncias de oxigênio.

As sucessivas reações do mecanismo são mostradas nas Equações 2.15-2.19.





(Equação 2.19)

Este mecanismo é similar ao proposto por Sedmack *et al.* (2005) com catalisadores CuO/CeO₂. De acordo com os autores, as moléculas de CO (e também de H₂) são adsorvidas na região interfacial cobre-céria do catalisador, a fase mais reativa para a oxidação do CO e do H₂, e reagem com o oxigênio de qualquer espécie (O_2^- , O_2^{2-} , O^-) adsorvido na superfície para produzir CO₂ (e H₂O), reduzindo o Cu⁺² a Cu⁺. A céria então fornece o ânion de oxigênio faltante para a interface cobre-céria e finalmente as vacâncias formadas são preenchidas pelo oxigênio gasoso. A correlação entre propriedades redox e catalítica do sistema indica fortemente que o mecanismo para a reação é o de Mars-van Krevelen.

Em geral, nos mecanismos redox, quando o produto oxigenado (CO₂ ou H₂O) é desorvido na superfície, são criadas vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias são, então, preenchidas com oxigênio da fase gasosa, oxidando os cátions reduzidos. Esta incorporação do oxigênio da fase gasosa na superfície do óxido não necessariamente acontece no mesmo sítio em que ocorre a reação. Ao contrário, o oxigênio que preenche a vacância do oxigênio recém formado pode ser transportado na rede do catalisador. Resultados

experimentais comprovaram que quantidades substanciais do oxigênio *bulk* pode ser extraído do sólido CuO/CeO₂ pela redução com CO a 400°C. Esta quantidade de oxigênio é suficiente para reduzir todo o Cu⁺² a Cu⁰ e reduzir a superfície da céria [20].

Segundo Lee *et al.* (2008), o catalisador CuO-CeO₂ com 1% em massa de cobre não apresenta espécies Cu⁺² até mesmo quando é calcinado em ar a temperatura alta, no entanto Cu⁺ foi identificado no catalisador antes e após a calcinação. Entretanto, o catalisador com teor de 1% de cobre também é ativo na PROX-CO. Isto mostra que as espécies estáveis Cu⁺ foram as responsáveis pela atividade catalítica e não a espécie oxidada Cu⁺². Desta forma, o mecanismo proposto, que envolve o par redox Cu⁺²/Cu⁺, não está envolvido na reação sobre este tipo de catalisador. Uma análise do processo redox sobre CO e O₂ indica que as mudanças no estado de oxidação ocorrem principalmente na céria, enquanto o cobre permanece no estado de oxidação Cu⁺ estável [4].

Assim, o grupo propôs um modelo reacional para a PROX-CO como mostrado na Figura 2.7. Neste modelo, CO e H₂ adsorvem nos sítios Cu⁺ e Cu⁰, respectivamente. As espécies adsorvidas migram para a interface cobre-céria e são oxidadas a CO₂ e H₂O pelo oxigênio fornecido pela céria. A céria então é reduzida a Ce⁺³ e uma vacância de oxigênio é criada. O oxigênio molecular na mistura reacional completa a vacância e restabelece o estado de oxidação para Ce⁺⁴.

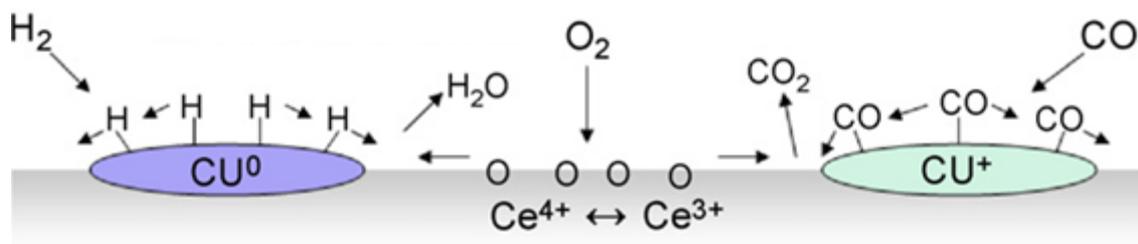


Figura 2.7: Modelo de reação para a PROX-CO utilizando o catalisador CuO-CeO₂.

2.10. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Conforme foi mencionado, o método de preparação leva a sólidos com diferentes características químicas e morfológicas, interferindo assim na atividade catalítica. Os métodos de preparação dos catalisadores e suportes foram escolhidos de forma a tentar realçar as principais características de cada sólido.

2.10.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

Neste método, o catalisador e o suporte são co-precipitados ao mesmo tempo. As soluções de partida são geralmente nitratos, que apresentam alta solubilidade, sendo as soluções precipitadas com hidróxidos ou carbonatos. O

precipitado obtido passa por etapas de lavagem, secagem e decomposição em ar até à calcinação final, para a obtenção da estrutura [36-37].

Este método pode ser dividido em dois grupos: (a) a precipitação de um único composto, no qual os cátions que estarão presentes no óxido misto são separados da solução na forma de um composto misto e (b) a co-precipitação de uma mistura, na qual os precursores obtidos são bastante heterogêneos. Na precipitação de um único composto, os sólidos obtidos apresentam altas homogeneidade e área superficial. Por outro lado, na co-precipitação de uma mistura, se obtém catalisadores com baixa área superficial e homogeneidade. Ko *et al.* (2006) preparam catalisador CuO/CeO₂ pelo método de co-precipitação com NaOH. O catalisador apresentou 100% de conversão do CO a 120°C [5, 36-37].

2.10.2. MÉTODO DO CITRATO DE PECHINI

Neste método, geralmente parte-se de soluções de nitratos, carbonatos ou cloretos apropriados, tratados com ácido cítrico e etilenoglicol.

Marbán *et al.* (2005) prepararam o sistema CuO-CeO₂ pelo método do citrato. Segundo resultados obtidos experimentalmente, com o método consegue-se obter um sólido com distribuição homogênea do óxido metálico [11, 36].

2.10.3. MÉTODO DE DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO

Este é um método simples e rápido, no qual as soluções de partida são geralmente nitratos e acetatos que possuem alta solubilidade, e são precipitadas com uréia. Na síntese de catalisadores suportados basta que o suporte seja suspenso em uma solução com quantidades apropriadas de nitrato (ou acetato) e uréia, com aquecimento e agitação constante. Assim a uréia vagarosamente se decompõe, formando amônia em suspensão, causando uma co-precipitação preferencial de hidróxidos dentro dos poros do suporte. Depois de remover o excesso de água e secar a amostra, o sólido é calcinado [36].

2.10.4. MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

Consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar para decompor o sal, depositando, assim, a fase ativa em toda a superfície do suporte (interna e externa). A quantidade de material poderá ser introduzida em uma única etapa de impregnação ou em várias, porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser insolubilizado por calcinação.

Este é um dos métodos de preparação mais utilizados para preparar catalisadores com o propósito de usá-los na PROX-CO, sendo citado inúmeras vezes [3, 14, 27, 30, 37].

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

Os objetivos principais do trabalho são:

- Síntese e caracterização de catalisadores de cobre suportados em céria, alumina e céria/alumina para aplicação na reação de oxidação preferencial do CO;
- Estudo do efeito do teor de cobre nas propriedades dos catalisadores da PROX-CO, verificando-se o desempenho dos catalisadores a partir de vários teores diferentes da fase ativa;
- Estudo do efeito do suporte na atividade catalítica com o objetivo de se verificar as diferentes interações existentes entre o metal e o suporte e como estas interações influenciam na atividade catalítica;
- Influência do método de preparação na atividade catalítica, avaliando as características químicas e físicas que cada método de preparação confere ao catalisador, relacionando-as com a atividade e seletividade na reação de PROX-CO;
- Estudo do efeito da adição de vapor d'água e CO₂ na atividade e seletividade da reação de PROX-CO, verificando os efeitos destes gases na atividade e seletividade catalítica.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES UTILIZADOS

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

• Ácido Cítrico	(MERCK)
• γ -Al ₂ O ₃	(MERCK)
• Etilenoglicol	
• Hidróxido de amônio (25%)	(MERCK)
• Hidróxido de sódio	(Vetec)
• Nitrato de cério hexahidratado	(Aldrich Chem. Co.)
• Nitrato de cobre trihidratado (99%)	(Quimibras)
• Nitrato de amônio	
• Nitrato de alumínio	
• Uréia	
• Ar sintético	(AGA)

• Hélio 99,99%	(AGA)
• Hidrogênio 99,99%	(AGA)
• Mistura 5% H ₂ /N ₂	(White Martins)
• Mistura CO/N ₂ (5%)	(White Martins)
• N ₂ (BET) e N ₂ O (área metálica)	
• Nitrogênio 99,99%	(AGA)
• Nitrogênio Líquido	(White Martins)

4.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

4.2.1. OBTENÇÃO DA CÉRIA

O dióxido de cério foi obtido por dois métodos diferentes:

- Método Hidrotérmico – HT
- Método da Precipitação – PP.

4.2.1.1. OBTENÇÃO DA CÉRIA PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO.

O procedimento da síntese seguiu os passos descritos abaixo:

- Dissolução de 1,5g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água;
- Adição de solução de NaOH 10% sob agitação;
- Após 15 minutos, transferência do precipitado para uma autoclave de 50mL e adição de água deionizada até preencher o volume de 80% da autoclave;
- Aquecimento em autoclave a 110°C por 10 horas;
- Resfriamento à temperatura ambiente;
- Coleta do produto por filtração;
- Lavagem com água deionizada para remoção de íons remanescentes;
- Secagem a 60°C por 12 h;
- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por um período de 4 h.

A CeO_2 obtido pelo método hidrotérmico foi utilizada na síntese dos catalisadores de cobre suportados em céria preparados por impregnação e deposição-precipitação (quando citado).

A Figura 2.8 apresenta um esquema do método de preparação do suporte.

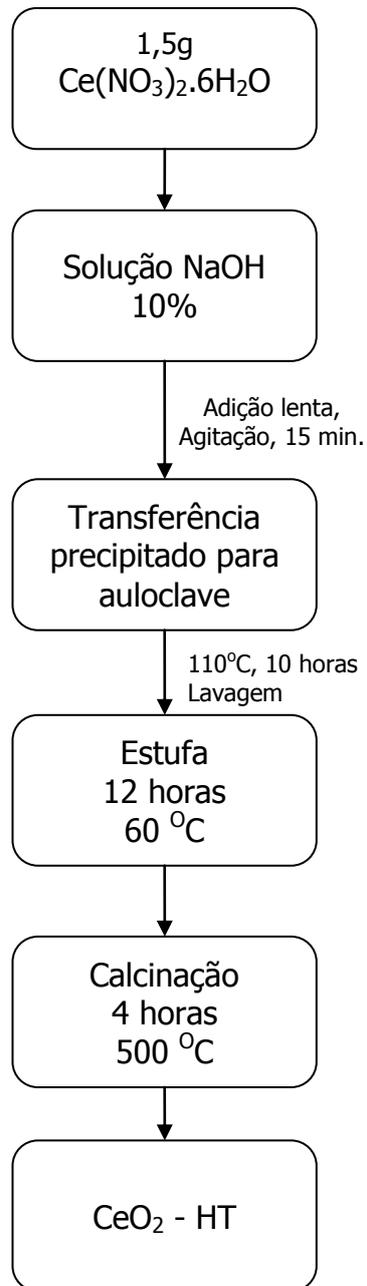


Figura 2.8: Esquema representativo de obtenção do suporte óxido de cério pelo método hidrotérmico.

4.2.1.2. OBTENÇÃO DA CÉRIA PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO

Para esta preparação, foi utilizado o sal nitrato de cério hexahidratado.

- Soluções aquosas equimolares de $(\text{CeO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e NH_4OH 1M foram preparadas separadamente. A solução de hidróxido de amônio foi usada como agente precipitante com a finalidade de exceder o produto de solubilidade. Deste modo, a precipitação só ocorre quando os produtos das concentrações (ou melhor, da atividade) dos íons atingem um valor maior que o do produto de solubilidade (K_{ps}), ou seja, só há formação de precipitado quando o produto das concentrações (ou mais rigorosamente das atividades) dos íons correspondentes ultrapassarem o valor do produto de solubilidade do precipitado a uma dada temperatura da espécie química que se deseja precipitar. O hidróxido de amônio foi também usado para o controle do pH do sistema.
- Transferência para um béquer de 1000mL da NH_4OH , sob agitação e aquecimento (a $T=60^\circ\text{C}$).
- Adição da solução de nitrato de cério à solução do hidróxido de amônio e envelhecimento por 4 h.
- Filtração a vácuo do precipitado a fim de separar o sólido da solução e sucessivas lavagens com água deionizada com o objetivo de retirar o excesso de hidróxido de amônio presente.
- Secagem em estufa a 60°C por 12 h.

- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de 5°C/min por um período de 4 h.

A Figura 2.9 apresenta o esquema de preparação do óxido de céria pelo método da precipitação.

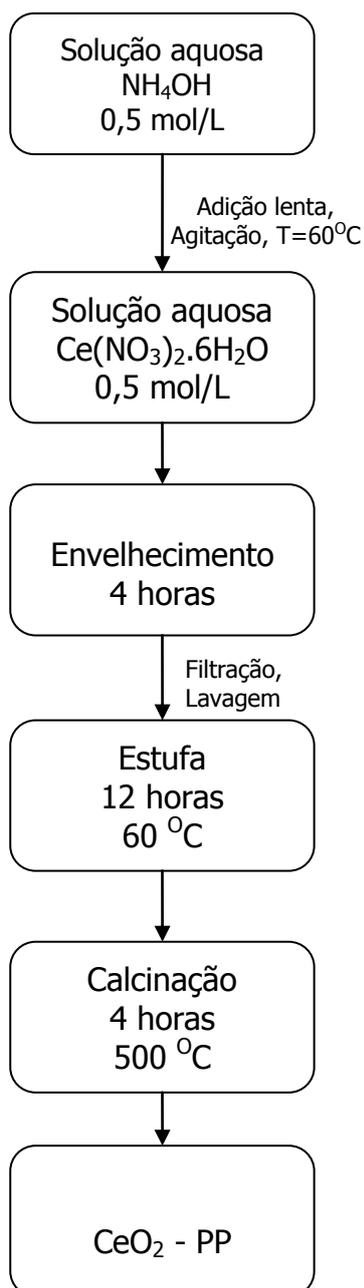


Figura 2.9 – Esquema de preparação do suporte céria pelo método da precipitação.

4.2.2. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS

Os catalisadores de cobre com teor mássico de cobre de 1, 2,5 e 5% suportados em céria, alumina ou céria/alumina foram preparados pelos métodos do citrato (PEC), co-precipitação (COP), deposição-precipitação (DEP) e impregnação (IMP).

4.2.2.1. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DO CITRATO

Este método de preparação foi utilizado para síntese dos catalisadores de cobre com teor de 1, 2,5 e 5% suportados em céria, alumina ou céria/alumina. Na preparação da céria/alumina utilizou-se razão molar igual a 1/5. Os sólidos preparados por este método foram denominados $x\text{CuO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PEC}$.

- Soluções aquosas equimolares 0,5 M de nitrato de cobre tri-hidratado, nitrato de alumina penta-hidratado ou nitrato de céria hexa-hidratado foram preparadas e aquecidas a 50°C;
- Solução aquosa equimolar de ácido cítrico na razão molar 1/5 com relação ao cobre, aquecida a 50°C;

- Mistura das soluções aquosas dos sais precursores em um béquer sob agitação e aquecimento a 50°C;
- Adição lenta da solução do ácido cítrico, sob agitação e aquecimento;
- Adição lenta de etilenoglicol na proporção molar 1/5 com relação ao cobre, sob agitação e aquecimento;
- Transferência do conjunto líquido para um béquer de 2000mL;
- Aquecimento em banho de areia a 100°C por 48 horas. Durante este período foi necessário fazer a quebra mecânica do sólido em formação;
- Secagem em estufa a 60°C por 12 horas;
- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de 1°C/min por um período de 4 horas.

4.2.2.2. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPOSTADOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

Para esta síntese, utilizou-se o hidróxido de sódio como agente precipitante. Os sólidos obtidos serão denominados por CuO/CeO₂-COP.

- Soluções aquosas equimolares 0,5 M de nitrato de cobre tri-hidratado, nitrato de cério hexa-hidratado foram preparadas e aquecidas a 50°C;
- Solução aquosa 1M de NaOH;
- Adição simultânea das soluções dos sais precursores à solução de NaOH, agitação e aquecimento a 50°C;
- Envelhecimento por 2 h;
- Filtração a vácuo e sucessivas lavagens com água deionizada a fim de remover íons remanescentes;
- Secagem em estufa a 60°C por 12 h;
- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de 1°C/min por um período de 4 horas.

4.2.2.3. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO

Este é um método simples e rápido, no qual as soluções de partida são os sais de nitratos que possuem alta solubilidade e são precipitadas com uréia. Na síntese de catalisadores suportados basta que o suporte seja suspenso em uma solução com quantidades apropriadas do nitrato e uréia, com aquecimento e agitação constante. Assim a uréia vagarosamente se decompõe, formando

amônia em suspensão, causando uma co-precipitação preferencial de hidróxidos dentro dos poros do suporte.

Os sólidos obtidos foram denominados CuO/CeO₂-DEP.

- Solução aquosa equimolar 0,5 M de nitrato de cobre tri-hidratado;
- Quantidade equimolar de CeO₂-PP ou CeO₂-HT ;
- Preparação de solução aquosa 0,5M de uréia;
- Adição das soluções dos sais e da uréia ao suporte calcinado;
- Aquecimento a 80°C com agitação até completa evaporação;
- Secagem em estufa a 60°C por 24 h;
- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de 1°C/min por um período de 4 h.

4.2.2.4. OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

Na síntese dos sólidos por impregnação, utilizou-se céria obtida pelo método hidrotérmico – CeO₂-HT.

- Solução aquosa equimolar 0,5 M de nitrato de cobre tri-hidratado;
- Quantidade equimolar de CeO₂-HT;

- Completa evaporação do soluto em rota-evaporador sob agitação e aquecimento a 60°C;
- Secagem em estufa a 60°C por 12 h;
- Calcinação a 500°C com fluxo de ar sintético de 80mL/min, rampa de aquecimento de 1°C/min por um período de 4 horas.

4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a verificação das fases formadas na síntese dos catalisadores, foi utilizada a análise por difração de raios x. Com esta técnica é possível identificar a cristalinidade do material e a presença de fases indesejáveis.

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

- Radiação: $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de Varredura: 2°/min;

- Variação do ângulo 2θ : 10-80°.

Os picos de difração foram comparados com os padrões do banco de dados dos arquivos JCPDS – “International Center of Diffraction Data”, Pensilvânia, EUA (1994).

4.3.2. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA – BET

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

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

Considerando válidas as hipóteses de BET, a adsorção pode ser descrita pela (Equação 4.1), a baixos valores de pressão parcial:

$$\frac{P}{V.(P^{sat} - P)} = \frac{1}{c.V_m} + \frac{(c-1).P}{V_m.c.P} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde:

- P é a pressão de operação;
- V é o volume de gás adsorvido;
- P^{sat} é a pressão de saturação do gás;
- c é uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;
- V_m é o volume da monocamada de adsorção por massa de catalisador.

Através do valor de V_m , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície (Equação 4.2):

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{VM} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde:

- N_A é o número de Avogadro;
- n é o número de moléculas adsorvidas;
- VM é o volume molar do gás nas condições normais de temperatura e pressão.

Assim, pode-se calcular a área superficial específica do catalisador, uma vez que se conhece a área ocupada por cada molécula (e para o nitrogênio este valor é de $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ a -195°C). Os dados experimentais foram obtidos em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200 e as amostras foram previamente ativadas a 300°C , em nitrogênio, e resfriadas até a temperatura de -195°C , para possibilitar a adsorção física deste gás, em diferentes valores de pressão parcial.

4.3.3. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (H_2 -RTP)

A técnica de H_2 -RTP é utilizada para obterem-se informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre o suporte. Através desta técnica, é possível identificar as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

Uma mistura gasosa (5% H_2/N_2) passa através de um leito de partículas do catalisador em condições controladas de vazão e pressão, enquanto a temperatura é aumentada uniformemente. Hidrogênio é consumido durante a

redução das espécies e essa quantidade é medida através de um detector de condutividade térmica. A análise dos resultados fornece informações sobre o número de espécies reduzidas através da quantidade de picos definidos pelo perfil de H₂-RTP.

O trabalho experimental foi realizado em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 equipado com detector de condutividade térmica; foi realizada aquisição de dados, que foram registradas por um microcomputador. Utilizou-se para as análises um micro reator de quartzo e uma massa de 50 mg de cada catalisador.

As condições experimentais foram:

- Rampa de aquecimento: 10°C/min;
- Vazão volumétrica da mistura 5% H₂/N₂: 30 mL/min;
- Faixa de temperatura da análise: temperatura ambiente até 1000°C;
- Pressão no reator: pressão atmosférica.

Através da técnica de H₂-RTP é possível fazer um estudo da distribuição das espécies redutíveis presentes na amostra e do mecanismo de redução.

4.3.4. MEDIDA DA DISPERSÃO E DA ÁREA METÁLICA POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE SUPERFÍCIES OXIDADAS (S-RTP)

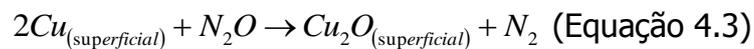
Informações sobre a dispersão do cobre e seus parâmetros relativos (área superficial específica do Cu e diâmetro médio de cobre), são essenciais para interpretação da atividade catalítica [14, 38].

A dispersão do cobre foi medida pelo método de passivação por N₂O [14] utilizando Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 equipado com detector de condutividade térmica. Nesta análise, foi considerada a hipótese de que sob as condições experimentais utilizadas não há reação ou adsorção de N₂O em CeO₂. O método é simples, fornecendo resultados satisfatórios.

Para estas análises, foram utilizadas 50mg de catalisador e as seguintes etapas experimentais [14, 38]:

- Tratamento em fluxo de 30mL/min de ar a 500°C por 1 h;
- Redução com hidrogênio: RTP₁ (5% H₂/He, fluxo de 30mL/min, 10°C/min, até 450°C) e resfriamento com Ar;
- Tratamento com fluxo de 30mL/min de N₂O a 60°C por 1 h;
- Redução com hidrogênio: RTP₂ (5% H₂/He, fluxo de 30mL/min, 10°C/min, até 600°C).

Com os dados do RTP₁ determina-se a quantidade total de cobre reduzida, através da integração dos picos de redução. O tratamento com N₂O leva à oxidação do cobre metálico a Cu₂O que, sob as condições experimentais, é limitada ao número de átomos de cobre na superfície e as equações abaixo apresentam as etapas do procedimento experimental:



Na segunda redução, RTP₂, o Cu₂O é reduzido:



Desta forma, é possível calcular a dispersão do cobre (D_{Cu}), definida como a razão da quantidade de Cu exposta na superfície pela quantidade de cobre total, calculada pela integração do pico de redução no RTP₂ e RTP₁ respectivamente (Equação 4.5).

$$D_{Cu}(\%) = \left(\frac{Cu_{superficial}}{Cu_{total}} \right) \times 100 \text{ (Equação 4.5)}$$

A área superficial metálica (ASM) foi estimada pela Equação 4.6:

$$ASM (m^2 g_{Cu}^{-1}) = \left(\frac{MolH_2 \times FE \times N_A}{10^4 \times C_M \times T_{Cu}} \right) \text{ (Equação 4.6)}$$

onde:

- $MolH_2$ = mol de H_2 experimentalmente consumidos por unidade de massa de catalisador ($\mu mol_{H_2} \times g_{catalisador}^{-1}$);
- FE = fator estequiométrico (2);
- N_A = número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$);
- C_M = número de átomos de cobre por unidade de área ($1,47 \times 10^{19} \text{ átomos} \times m^{-2}$);
- T_{Cu} = teor de cobre (%).

A razão O/Cu é assumida como $\frac{1}{2}$ (FE = 2) com base em resultados experimentais [14], que prevê que depois da oxidação com N_2O em temperatura até 100-120°C, o estado de oxidação primário do cobre é Cu^{+1} .

Assume-se também que o número de átomos de cobre por unidade de área seja igual a $1,47 \times 10^{19} \text{ átomos} \times m^{-2}$, supondo que as áreas de exposição do cobre {100} {110} e {111} estão no mesmo plano e valham 0,065, 0,092 e $0,0563 nm^2$ resultando numa área superficial média do cobre de $0,071 nm^2/\text{átomo}$ [14].

O tamanho médio das partículas de cobre (TMP) foi determinado com a Equação 4.7:

$$TMP(nm) = \left(\frac{10^7 \times SK \times C_M \times T_{Cu}}{FE \times Mol_{H_2} \times N_A \times \rho_{Cu}} \right) \quad (\text{Equação 4.7})$$

onde:

- SK = constante que depende da forma da partícula e considerando as partículas como esféricas, este valor é 6;
- ρ_{Cu} = densidade do cobre ($8,92\text{g.cm}^{-3}$).

4.3.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE – XANES)

Com o objetivo de verificar o estado de oxidação do Cu em condições de oxidação preferencial do CO, utilizou-se a técnica de XANES-PROX.

Alguns sólidos foram escolhidos para os testes de atividade *in situ* na reação de oxidação preferencial do CO. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas diluídas com nitreto de boro (50mg de catalisador, diluição 1:1) formadas pela prensagem do material e foram previamente reduzidas com mistura 5% H₂/He, com fluxo de 30mL.min⁻¹ por 30 minutos, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ a 300°C. Após a redução, o catalisador foi testado na PROX-CO com CO, O₂ e H₂ (4%, 2%, 50%, He) da temperatura ambiente até 150°C, com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹. A temperatura de 150°C para os ensaios catalíticos *in situ* foi escolhida devido aos resultados obtidos nos ensaios convencionais de atividade. Os espectros de XANES foram obtidos *in situ* durante a redução e o teste de atividade e um espectro de folha de cobre foi utilizado como padrão.

Os experimentos de XANES foram realizados na linha de luz D06A – DXAS (Espectroscopia de Absorção de Raios x Dispersivo) do Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas/SP.

Nesta linha de luz, um monocromador de silício {111} foi utilizado para selecionar o feixe de luz de Síncrotron produzido pelo anel de energia de 1,37GeV com corrente máxima de 200mA.

Os espectros de XANES para a borda K do Cu foram coletados no modo de transmissão e a faixa de energia dos fótons foi de (8879-9400 eV) utilizando-se uma câmara CCD.

4.3.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados de "níveis vibracionais". Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram coletados em um equipamento PerkinElmer Instruments – modelo Paragon 1000, no Instituto Politécnico de Grenoble (INPG/Pagora) - França. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Para estas análises, aproximadamente 50mg de catalisador ou suporte foram dissolvidos em 50mg de brometo de potássio, e o sólido homogêneo resultante foi prensado para

formar pastilhas compactas. Estas pastilhas foram levadas ao equipamento para a leitura dos espectros. A faixa de varredura foi de 400 a 4000cm⁻¹.

4.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos sólidos foi investigada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio modelo Zeis Ultra-55 field emission gun (FEGSEM), localizado no Instituto Nacional Politécnico de Grenoble (INPG/Phelma).

Na preparação da amostra, aproximadamente 10mg de amostra foram dispersos em acetona e em seguida foram tratados por ultra-som a fim de promover a desaglomeração das partículas. A amostra foi depositada em um porta amostra de alumínio previamente polido e após a evaporação do solvente, a amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro a fim de proporcionar condutividade elétrica ao sólido.

4.3.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A formação da estrutura e a morfologia das partículas foram estudadas através desta técnica. A amostra em pó foi suspensa com metanol e colocada em banho de ultra-som por 1 hora. Gotas da suspensão foram colocadas em grade de ouro e esperou-se a secagem completa apropriada para análise de MET.

A análise foi realizada em um microscópio de transmissão modelo Philips CM120 operado a 200kV. As análises foram realizadas no centro de caracterização de materiais na Universidade Federal de São Carlos.

4.3.9. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS DE RAIOS X (XPS)

Experimentos de XPS foram realizados em um equipamento XR3E2 (Vacuum Generators, U.K.) com monocromador de Mg KR Xray (1253.6eV) operando a 15kV sob corrente de 20mA. Os experimentos foram realizados para determinar a composição superficial dos catalisadores.

4.3.10. ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR – ICP E AAS

Análises químicas quantitativas de absorção atômica (AAS) ou plasma induzido (ICP) foram efetuadas para determinar a composição química dos catalisadores. Os ensaios foram realizados no Laboratoire Centrale d'Analyses de Vernaison, France.

4.4. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os sólidos preparados foram submetidos a testes catalíticos para verificar o comportamento dos mesmos quanto à atividade, seletividade e estabilidade frente à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

Utilizou-se 400mg de catalisador, depositado sob um leito de lã de quartzo em um reator tubular de vidro, com um termopar acoplado para acompanhamento da temperatura. Antes da injeção dos gases reagentes, os catalisadores foram ativados passando-se hidrogênio a 300°C durante 2 horas, para reduzir as espécies oxidadas para a forma metálica. A ativação foi realizada *in situ*.

Os ensaios catalíticos foram realizados com alimentação de monóxido de carbono, ar sintético, hidrogênio e nitrogênio. A vazão dos gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS – Instruments – modelo 247 com 4 canais.

A temperatura inicial de reação foi de 300°C e, ao longo do experimento, foi alterada, em patamares com intervalos de 50°C, até à temperatura de 100°C, realizando-se ensaios de conversão dos reagentes em produtos a cada patamar.

Utilizou-se, nos testes catalíticos e na ativação, um reator tubular de leito fixo, com poço para acondicionamento de termopar para monitorar a temperatura do leito catalítico durante a reação. O reator foi posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico (EDG-FT-3) equipado com um controlador de temperatura (Flyever FE50RP). Na saída do reator, havia um termopar que monitorava a temperatura e enviava os dados para um indicador digital. A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo foi controlada com auxílio de um manômetro de mercúrio com ajustes realizados por intermédio de uma válvula que desviava parte do fluxo para o sistema de exaustão. Assim, a vazão de entrada foi controlada e medida através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que foram colocados em série para garantir sempre o mesmo fluxo de entrada. A vazão dos efluentes que não passava pelo cromatógrafo foi medida através de outro fluxímetro de bolha, determinando-se assim a vazão total de efluentes.

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

Um esquema representativo da linha de reação e informações mais detalhadas a respeito da análise dos efluentes encontram-se nos Anexos A e B.

As condições experimentais foram:

- 400mg de catalisador;
- Ativação: fluxo H₂ de 30mL/min, rampa de 10°C a 300°C;
- Reação: CO (na forma de mistura gasosa, 5% CO/N₂, fluxo 4mL/min de CO), H₂ (fluxo de 50mL/min) e oxigênio (na forma de ar sintético, fluxo de 2mL/min O₂), temperatura 300-100°C, patamar de 50°C.

A conversão do componente i é dada pela (Equação 4.8):

$$X_i(\%) = \frac{(n_i i - n_f i)}{n_i i} \times 100 \text{ (Equação 4.8)}$$

onde:

- $X_i(\%) =$ conversão do i em porcentagem;
- $n_i =$ número de mols inicial do componente i ;
- $n_f =$ número de mols final do componente i .

No processo de reação, é importante o estudo da conversão do monóxido de carbono e também do oxigênio. Desta maneira, os cálculos de conversão foram feitos para a conversão total do monóxido de carbono e para a conversão total do oxigênio.

Sabe-se que o catalisador para a PROX-CO deve ser seletivo à reação que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono, não podendo oxidar quantidades significativas de hidrogênio a água. Assim, se faz necessário o conhecimento da seletividade do catalisador.

A seletividade foi calculada segundo a (Equação 4.9):

$$S_{O_2,CO_2} (\%) = \frac{(n_i CO - n_f CO)}{2x(n_i O_2 - n_f O_2)} \times 100 \text{ (Equação 4.9)}$$

onde:

- $S_{O_2,CO_2}(\%)$ = seletividade do oxigênio para a oxidação do CO a CO_2 ;
- n_{iCO} = número de mols inicial de CO;
- n_{fCO} = número de mols final de CO;
- n_{iO_2} = número de mols inicial de oxigênio;
- n_{fO_2} = número de mols final de oxigênio.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO”

5.1.1. INTRODUÇÃO

Os vários tipos de catalisadores que têm sido propostos pela literatura como eficientes para a PROX-CO devem oxidar quantidades significativas do CO, devem ser seletivos para evitar oxidação do H₂, devem apresentar estabilidade e ainda serem tolerante à presença de H₂O e CO₂ [39-40]. Catalisadores de metais nobres do grupo da platina e do ouro nanoparticulado são empregados, porém metais preciosos têm a desvantagem do elevado custo e de não serem estáveis em intervalos grandes de tempo [39-41]. Assim, catalisadores do tipo CuO_x/CeO₂ têm sido extensivamente estudados [39-47] e apresentado resultados de atividade e seletividade, para a PROX-CO, satisfatórios.

Neste contexto, o presente capítulo apresenta a influência do teor de cobre nos catalisadores suportados em céria, aplicados à reação de oxidação preferencial do CO com alimentação rica em hidrogênio. A influência de CO₂ e H₂O na alimentação do reator também foi investigada e foi realizado um teste de estabilidade catalítica.

5.1.2. EXPERIMENTAL

5.1.2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O suporte céria foi preparado pelo método hidrotérmico e os catalisadores CuO/CeO₂ foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente; os procedimentos experimentais estão detalhados no Capítulo 4. Três diferentes teores de CuO foram escolhidos para a preparação dos catalisadores: 1, 2,5 e 5% Cu m/m; o sal Cu(NO₃)₂.3H₂O foi utilizado como precursor. A céria e os precursores foram secos a 100°C por 12 horas e então calcinados a 500°C por 4 horas, sob fluxo de ar sintético de 80mL.min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹. Os sólidos foram denominados como xCuO/CeO₂, onde x indica o teor de CuO.

5.1.2.2. CARACTERIZAÇÃO

Informações sob a redutibilidade das espécies óxidas presentes foram obtidas através das técnicas de redução a temperatura programada (H_2 -RTP) e redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP). Espectros de infravermelho foram coletados e analisados qualitativamente e a morfologia dos sólidos foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os sólidos também foram caracterizados por difração de raios x (DRX) e por medida da área superficial específica, pelo método BET. As especificações de cada técnica e equipamentos utilizados nas caracterizações são encontradas no Capítulo 4.

5.1.2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados num reator tubular de leito fixo, operado a pressão atmosférica. As amostras foram previamente reduzidas *in situ* em fluxo de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 puro, a 300°C por 2 horas. Após a redução, o fluxo dos gases reagentes foi ajustado na seguinte proporção volumétrica: 4% CO , 2% O_2 , 50% H_2 e N_2 . A temperatura reacional variou de 300°C a 100°C , com patamares 50°C .

Ensaio catalíticos objetivando a verificação do efeito da adição de CO₂ e H₂O no desempenho dos sólidos foram realizados com a adição de 15%CO₂ e 10%H₂O no gás de alimentação. Um ensaio de estabilidade térmica com o catalisador 1CuO/CeO₂, em presença do CO₂ e H₂O, foi realizado durante 12 horas a 150°C.

5.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

Resultados da análise composicional e textural para o suporte céria e os catalisadores xCuO/CeO₂ são mostrados na Tabela 5.1.1.

Observa-se um decréscimo da área superficial específica (S_{BET}) com o aumento do teor de cobre nos catalisadores xCuO/CeO₂, consistente com o aumento gradual no tamanho de partícula de cobre e conseqüentemente um decréscimo da dispersão, o que sugere que não existe bloqueio dos poros do suporte após a incorporação de cobre na superfície e/ou a área superficial metálica é maior que a do suporte [43].

Tabela 5.1.1. Resultados de S_{BET} , dispersão do cobre (D_{Cu}), área superficial metálica (ASM) e tamanho médio de partícula do cobre (TM) para o suporte céria e $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$.

<i>Sólido</i>	$\text{Cu}^a(\text{wt}\%)$	$S_{BET}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$D_{Cu}(\%)$	$ASM(\text{m}^2\text{g}_{Cu}^{-1})$	$TM(\text{nm})$	<i>Tamanho de cristalito CeO_2 (nm)^b</i>
CeO_2	---	57	---	---	---	8
$5\text{CuO}/\text{CeO}_2$	4.2	60	43	96	7	8
$2,5\text{CuO}/\text{CeO}_2$	2.4	67	71	118	6	6
$1\text{CuO}/\text{CeO}_2$	0.93	83	n.d.	n.d.	n.d.	5

n.d.: não determinado

^a Determinado por análise elementar ICP-OES no CNRS/Lyon-França.

^b Calculado a partir da equação de Scherrer.

Estes fatos também podem ser confirmados pelos resultados de difração de raios x (Figura 5.1.1). Verifica-se que somente picos de difração referentes à céria com estrutura fluorita são encontrados em todas as amostras, não se observando nenhum deslocamento destes picos com a adição de cobre. Picos de difração referentes às fases Cu, Cu_2O ou CuO [43, 44] não são observados nos catalisadores $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$ e $2,5\text{CuO}/\text{CeO}_2$ indicando uma boa dispersão do metal no suporte que, por apresentarem tamanhos de partículas pequenos associados ao baixo teor metálico, são incapazes de serem detectados pela técnica, além da baixa cristalinidade, enquanto o catalisador $5\text{CuO}/\text{CeO}_2$ exibe pequenos picos de CuO. Pode-se ainda constatar que céria {111} apresenta

maior tamanho de cristalito que aquelas com metais suportados, de acordo com a equação de Scherrer, como apresentado na Tabela 5.1.1. Polster *et al.* (2009) atribuem este fato a uma possível interrupção na cristalização da ceria devido a presença do Cu durante a síntese ou ao rompimento da rede cristalina da céria durante a calcinação [44-45, 48-49].

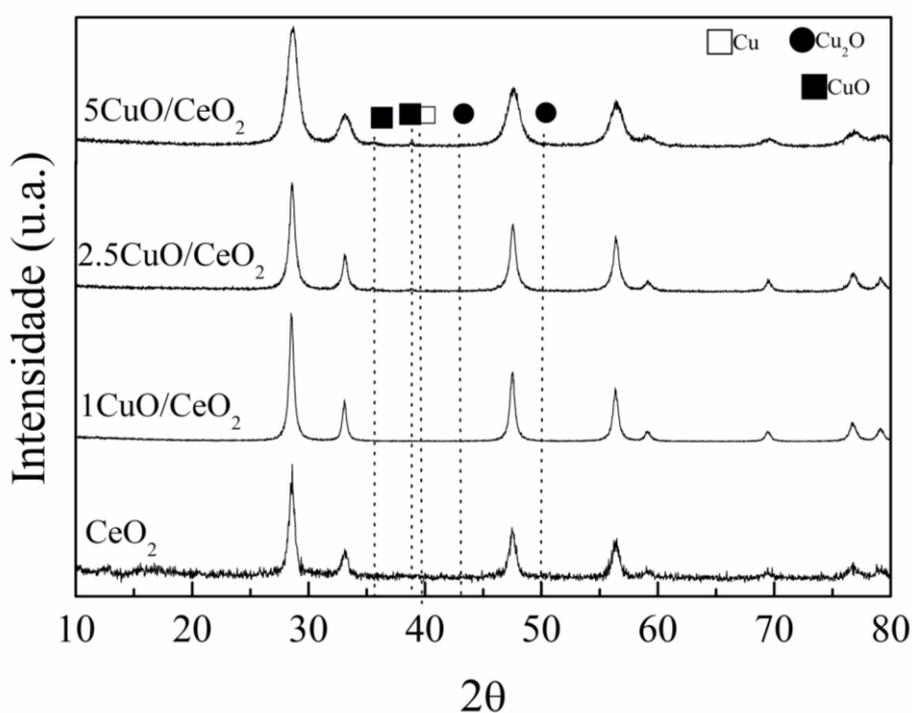


Figura 5.1.1. Difratoograma da céria e dos catalisadores $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$.

A Figura 5.1.2 apresenta os perfis de H₂-RTP obtidos com os catalisadores $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$. Segundo a literatura, o perfil de redução do CuO puro é caracterizado por um único pico de redução em aproximadamente 380°C [43, 48-51]. São observados dois picos de redução em cada amostra, indicando a

existência de duas espécies de CuO na superfície do suporte. Adicionalmente, os picos de temperatura dos catalisadores são muito menores que do CuO. O primeiro pico, que aparece em baixas temperaturas, é relativo a pequenas partículas de CuO que estão finamente dispersas e interagidas com a céria, enquanto os picos de alta temperatura representam partículas maiores do CuO *bulk* [48, 51]. Nos catalisadores com teor metálico de 1 e 2,5%, os picos de redução aparecem a 221 e 255°C, enquanto para o catalisador com teor metálico de 5% os mesmos picos aparecem a 255 e 286°C. Estes resultados indicam que as partículas metálicas no catalisador 1CuO/CeO₂ são menores, mais dispersas e mais facilmente reduzidas que nos outros catalisadores. O mecanismo de Mars-van Krevelen é o mecanismo proposto para a reação de PROX-CO em catalisadores de cobre suportados em céria. Neste mecanismo, o CO adsorvido no metal é oxidado pelo oxigênio do óxido metálico e uma vacância de oxigênio é formada e o átomo metálico vizinho é reduzido. Este é então re-oxidado pelo oxigênio da alimentação do reator e adsorvido na superfície, e retorna ao estado inicial de oxidação. Sendo assim, é importante que as espécies oxidadas sejam facilmente reduzidas para facilitar o mecanismo de reação [4, 20 51].

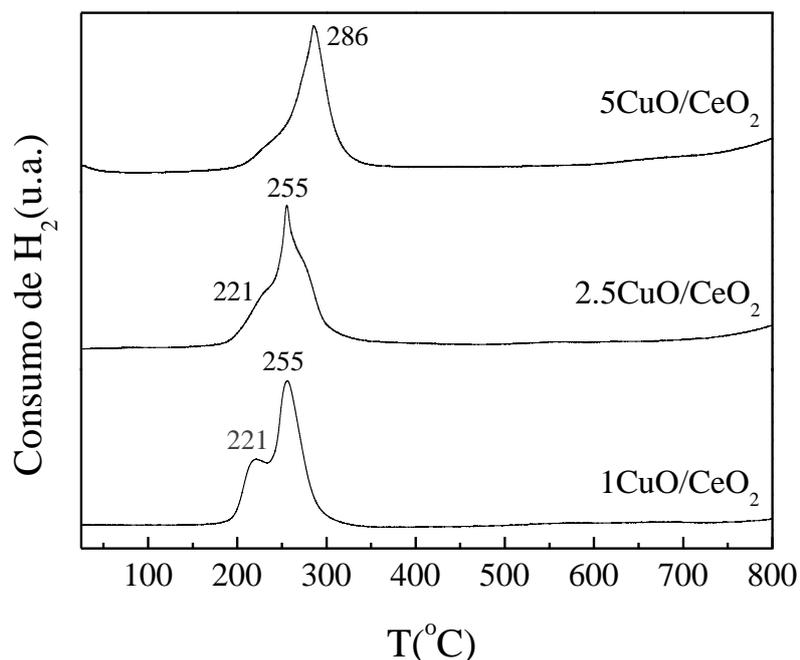


Figura 5.1.2. Perfis de H₂-RTP dos catalisadores xCuO/CeO₂.

De acordo com a literatura, a céria pura só começa a sofrer redução com H₂ a temperatura maior que 350°C e dois picos observados correspondem a redução da céria superficial, a 430°C e a 570°C a redução da céria *bulk* [52-53].

Na Tabela 5.1.2, são apresentados os resultados quantitativos referentes a deconvolução de cada pico de redução dos sólidos. No Anexo C estão apresentados os perfis de redução e a deconvolução dos picos de redução utilizados para os cálculos apresentados na Tabela 5.1.2.. Estes mostram que houve um consumo de H₂ de cerca de 469, 531 e 633 μmolH_2 por grama de catalisador para 1CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 5CuO/CeO₂, respectivamente, correspondendo a um excesso de H₂ necessários para a redução apenas do CuO. Considerando-se que o CuO e a CeO₂ estão inicialmente em seus estados

de oxidação mais altos, este excesso de H_2 pode ser devido a uma aparente redução da céria. Este fato foi também verificado por outros autores, constatando-se que a temperatura de redução da céria depende do método de preparação e do tamanho de partícula [49, 52, 54-55].

Tabela 5.1.2. Análise quantitativa do consumo de hidrogênio os sólidos $xCuO/CeO_2$.

Catalisadores	Primeiro Pico de Redução		Segundo Pico de Redução	
	Consumo H_2 ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$)	Pico de Redução ($^{\circ}\text{C}$)	Consumo H_2 ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$)	Pico de Redução ($^{\circ}\text{C}$)
1CuO/CeO ₂	185.7	221	282.9	255
2,5CuO/CeO ₂	232.7	221	298.6	255
5CuO/CeO ₂	254.3	255	378.7	286

A Figura 5.1.3 mostra os espectros de infravermelho da céria e dos catalisadores $xCuO/CeO_2$. Pode-se notar os espectros de IV dos catalisadores suportados é semelhante ao da céria, indicando que os picos de absorção observados são devido à céria, com exceção do pico na região de 1400cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento O-C-O [54-55].

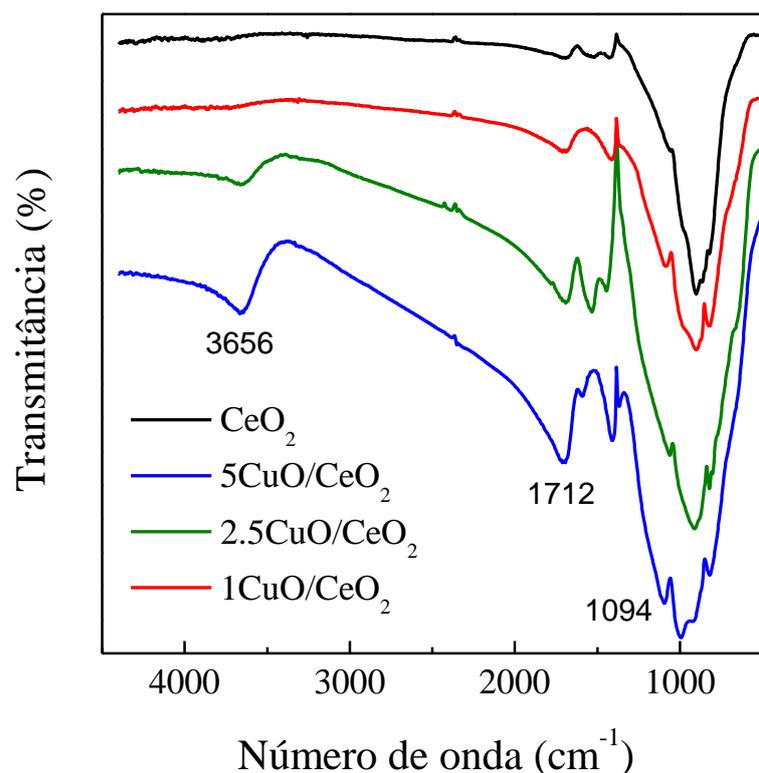


Figura 5.1.3. Espectros de IV da céria e dos catalisadores suportados.

As bandas que aparecem em 3600cm^{-1} e 1700cm^{-1} e podem ser encontradas nos sólidos $2,5\text{CuO}/\text{CeO}_2$ e $5\text{CuO}/\text{CeO}_2$, correspondem a O-H, $\nu(\text{OH})$, estiramento da água e dos grupos OH adsorvidos na água, o que pode ser um indicativo de que a superfície destes materiais estaria hidratada [56-59]. Observa-se ainda que a intensidade das bandas aumenta com o aumento do teor metálico. As bandas centradas em 1043 e 883cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C-O}$ e $\delta\text{-CO}_3^{-2}$, respectivamente, e as bandas que em encontradas em 2360cm^{-1} são devido ao CO_2 atmosférico absorvido pelo equipamento [56, 58].

Observa-se ainda que não aparecem bandas referente a nitratos ou outros reagentes, indicando que a calcinação e as lavagens do material durante a síntese foram suficientes para eliminar qualquer traço de reagente dos catalisadores sintetizados [56, 58].

5.1.3.2. ATIVIDADE CATALÍTICA

A Figura 5.1.4 apresenta os resultados dos ensaios de atividade catalítica realizados com as amostras $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$. Observa-se que os catalisadores mostraram-se ativos e seletivos na reação de oxidação preferencial do CO. Nota-se ainda apreciáveis diferenças nos resultados de atividade e seletividade em função da temperatura entre os catalisadores, no teste realizado em ausência de H_2O e CO_2 . O catalisador $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$ pode ser considerado o mais ativo e seletivo para a reação estudada. Este melhor desempenho pode ser explicado pelo fato deste catalisador apresentar o menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, uma melhor dispersão do CuO sobre a céria, como mostrada pela caracterização do catalisador, revelando que o tamanho de partícula do CuO depende do teor metálico. De acordo com os resultados de H_2 -RTP, este catalisador apresentou maior redução que os outros catalisadores e Luo et al. (1997) sugeriram que o pico de redução a baixa temperatura é atribuído as espécies de CuO que são bem dispersas e podem facilmente adsorver CO, enquanto as espécies de CuO que são reduzidas a temperatura

mais elevadas e estão associadas ao CuO *bulk*, não adsorvem o CO. Assim, o CuO que se encontra mais dispersado na superfície da céria pode ser considerado o sítio ativo responsável pela oxidação do CO a baixas temperaturas, enquanto o CuO *bulk* tem pouca influência na atividade catalítica [51].

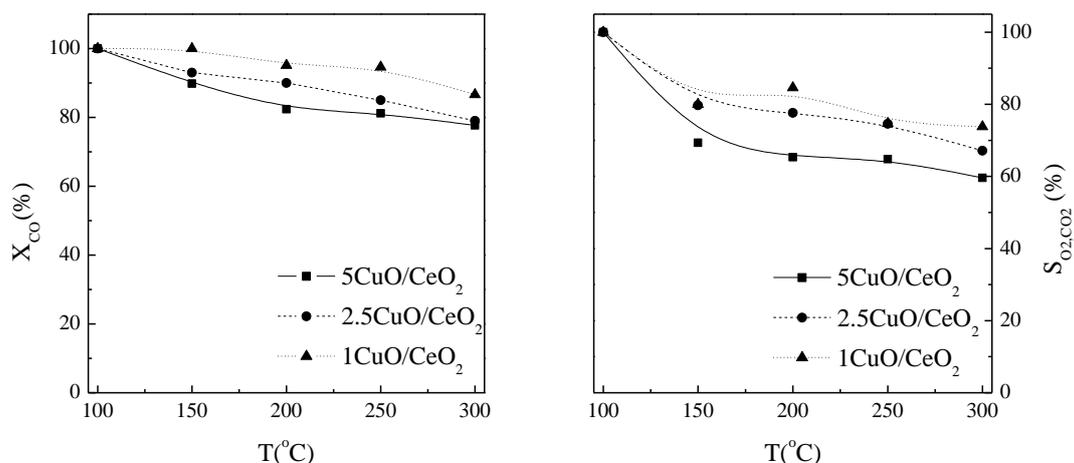


Figura 5.1.4. Testes de atividade e seletividade para os catalisadores $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$.

Em adição, é possível notar que o aumento da temperatura provoca um decréscimo no X_{CO} e na S_{O_2,CO_2} e esta tendência é semelhante em todos os sólidos. A 200°C, X_{CO} para 1CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 5CuO/CeO₂ é, respectivamente, de 95, 85 e 81%, enquanto a seletividade é de 75, 75 e 65%. Enquanto a temperatura decresce, os valores de X_{CO} e S_{O_2,CO_2} aumentam para todos os sólidos e na menor temperatura experimental, 100°C, o desempenho catalítico e a seletividade, para todos os catalisadores, atingem 100%. Caputo

et al. (2008) sugerem que a boa seletividade apresentada pelo sistema CuO/CeO₂ pode estar associado à mais fácil redutibilidade do CuO frente ao CO que frente ao H₂. Em baixas temperaturas, o efeito cinético é mais importante que o efeito do teor metálico, por isso na temperatura experimental mais baixa os resultados são idênticos [52].

Os efeitos da adição de CO₂ e H₂O no desempenho catalítico são mostrados na Figura 5.1.5. Esta adição provoca modificações apreciáveis nos resultados de X_{CO} e S_{O₂,CO₂} para os sólidos 1CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 5CuO/CeO₂, observando-se um aumento na atividade e seletividade. Em temperaturas mais elevadas, este efeito é intensificado. A conversão de CO, na ausência do CO₂ e H₂O, é de 87, 79 e 78% para os sólidos 1CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 5CuO/CeO₂, e atinge 94, 88 e 89% em presença do dióxido de carbono e vapor d'água, a 300°C. Esta tendência é repetida em todo o intervalo de temperaturas estudado.

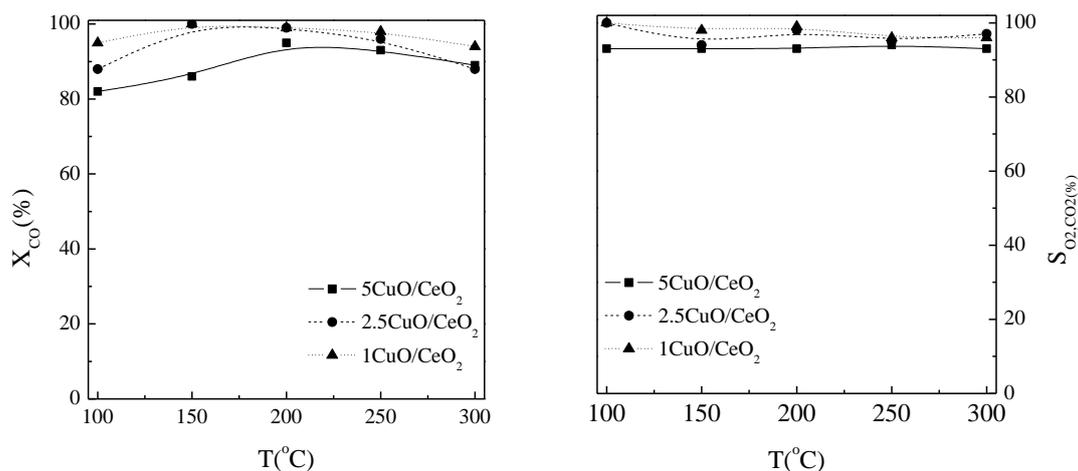


Figura 5.1.5. Influência da adição de CO₂ e H₂O - XCO e seletividade em função da temperatura para os catalisadores 5CuO/CeO₂, 2,5CuO/CeO₂ e 1CuO/CeO₂. Condições reacionais 50%H₂, 4%CO, 2%O₂, 10% H₂O, 15% CO₂ e N₂.

Em geral, a atividade catalítica tende a decrescer com a adição de CO₂ e H₂O, porque, normalmente, o CO₂ e a H₂O são adsorvidos na superfície do catalisador e bloqueiam os sítios ativos dos sólidos. Através dos resultados de atividade apresentados, pode-se dizer que a magnitude deste efeito inibitório depende fortemente da natureza dos catalisadores. Os ensaios de caracterização mostraram sólidos com partículas pequenas e dispersas no suporte, facilmente redutíveis e com morfologia favorecida para promover a PROX-CO. Este conjunto de características tornou os sólidos preparados resistentes à presença do CO₂ e H₂O, fato este desejável quando se pensa na aplicação em células PEMFC [39].

A Figura 5.1.6 apresenta o teste de estabilidade de 12 horas em presença de CO_2 e H_2O , a 150°C , realizado com o catalisador $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$. O resultado experimental mostra que a atividade catalítica durante todo o período experimental manteve-se em torno de 99-100% e a seletividade em aproximadamente 95%. Isto indica que não houve formação de coque nem ocorreu nenhum outro fenômeno de superfície que pudesse comprometer a atividade do sólido.

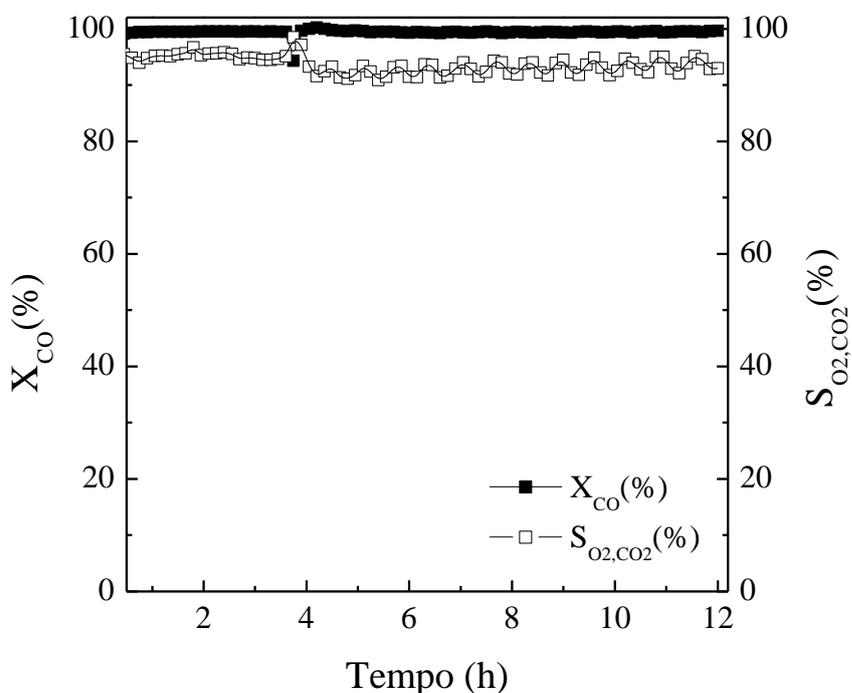


Figura 5.1.6. Ensaio de estabilidade catalítica em presença de CO_2 e H_2O a 150°C para $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$. Condições Reacionais: 50% H_2 , 4% CO , 2% O_2 , 10% H_2O , 15% CO_2 e N_2 .

5.1.4. CONCLUSÕES

O estudo apresentado mostrou o efeito do teor metálico em catalisadores de cobre suportado em céria para a reação de oxidação preferencial do CO. Os catalisadores mostraram boa atividade catalítica, especialmente o 1CuO/CeO₂ a baixas temperaturas. A oxidação do CO e H₂ são sensíveis as propriedades do sólido, como tamanho de partícula do CuO e dispersão metálica. As análises de BET, s-RTP e H₂-RTP mostraram que o catalisador 1CuO/CeO₂ é o mais disperso e esta é uma característica importante para a reação de PROX-CO. Verificou-se ainda que a adsorção de CO neste catalisador é favorecida quando comparada aos outros catalisadores testados, favorecendo assim o mecanismo de reação: mecanismo de Mars-van Krevelen.

Conclui-se ainda que o aumento da temperatura de reação desfavorece a atividade e seletividade catalítica na ausência de CO₂ e H₂O. A 150°C, o catalisador 1CuO/CeO₂ apresentou melhor desempenho, e a 100°C o desempenho de todos os catalisadores testados foi similar, indicando que os parâmetros cinéticos são mais importantes que as propriedades estruturais e morfológicas.

5.2. “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SUPORTE NO DESEMPENHO CATALÍTICO NA PROX-CO”

5.2.1. INTRODUÇÃO

Catalisadores do tipo CuO/CeO₂ mostram-se eficientes para a PROX-CO, com resultados excelentes a baixa temperatura de reação. Este bom desempenho pode ser atribuído ao par redox Cu⁺²/Cu⁺ que tem a característica da rápida reversibilidade e também à boa dispersão metálica das espécies sobre a céria [44, 60-62]. Manzoli *et al.* (2005) identificaram que a boa atividade destes catalisadores está relacionada com espécies de cobre superficiais induzidas pela interação com a céria, fator este determinante para o bom desempenho destes sólidos [63]. Gomes-Cortez *et al.* (2008) relataram que o desempenho de catalisadores de cobre suportado em céria na reação de oxidação do CO está associado à concentração e, principalmente, à dispersão de espécies de cobre no catalisador. Variando o método de preparação dos catalisadores objetivando uma melhor dispersão metálica e modificando a superfície do suporte, pode-se obter resultados mais satisfatórios [64].

Neste presente tópico, catalisadores de cobre suportados em céria, alumina ou céria/alumina, com teores de cobre de 1, 2,5 ou 5% foram preparados, caracterizados e testados na reação de oxidação preferencial do

CO. O principal objetivo foi o de investigar o efeito do suporte na atividade catalítica dos sólidos.

5.2.2. EXPERIMENTAL

5.2.2.1. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os sólidos foram sintetizados pelo método do citrato, a partir de soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, descrito no Capítulo 4. Desta forma, um total de nove catalisadores foram preparados e foram denominados $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$, $x\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $x\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde x é o teor metálico (1, 2,5 ou 5%). A razão céria/alumina foi mantida fixa e igual a 1:5.

5.2.2.2. CARACTERIZAÇÃO

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios x (DRX) e os picos de difração foram comparados com os padrões JCPDS. A área superficial específica (S_{BET}) foi medida por fisissorção de N_2 pelo método BET e informações sobre a redutibilidade das espécies metálicas foram obtidas pelas

técnicas de redução a temperatura programada (H_2 -RTP) e redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP). A partir do s-RTP foi possível calcular a dispersão do cobre (DCu), a área superficial metálica (ASM) e o tamanho médio de partícula do cobre (TM). Salienta-se que as especificações de cada técnica foram apresentadas no Capítulo 4.

Medidas *in situ* de H_2 -RTP/XANES foram realizadas na linha de luz D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz de Sincrotron (LNLS) na borda K do cobre (8979ev), utilizando-se pastilhas prensadas com cerca de 100mg de catalisador. As pastilhas foram colocadas em um suporte de aço inoxidável e posicionadas no centro de um forno, onde os gases inerte e reagente eram introduzidos. Um reator de quartzo foi utilizado e cada ponta foi selada com janelas de Kapton e flanges de alumínio e aquecidas através de lâmpadas de halogênio. As amostras foram previamente tratadas com He durante 30min, com fluxo de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os espectros de XANES foram coletados com a introdução de gás reagente ($5\%H_2/N_2$) no reator com fluxo de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, variando-se a temperatura desde a ambiente até 300°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A linha experimental foi equipada com um policromador de Si(111), operando no modo Bragg, selecionando-se assim o comprimento de onda dos raios x (8860 a 9100ev) e o feixe foi focado na amostra. Um detector do tipo CCD foi utilizado e os espectros foram coletados com 15 ms de tempo de exposição e 50 espectros para cada amostra. Um espectro de folha de cobre puro foi coletado como medida de calibração.

5.2.2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os testes de atividade catalítica na reação de oxidação preferencial do CO foram realizados conforme descrito no Capítulo 4.

Adicionalmente, ensaios catalíticos de PROX-XANES *in situ* foram realizados na linha de luz D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz de Sincrotron (LNLS) na borda K do cobre (8979ev). O procedimento operacional foi semelhante ao de H₂-RTP/XANES, exceto que após a redução do catalisador, 4%CO, 2%O₂, 50%H₂ e He foram introduzidos no reator a 130°C, por 30min.

5.2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os perfis de difração de raios x são apresentados na Figura 5.2.1. Nos três catalisadores xCuO/CeO₂ não são observados picos referentes à fase CuO; mas picos de difração referente a céria com estrutura fluorita foram detectados, sugerindo que o CuO esteja finamente disperso na superfície do suporte, ou que as partículas do metal sejam menores que o limite de resolução do equipamento (10nm) ou ainda a possibilidade de formação de uma solução

sólida Cu-Ce-O ou a combinação de todos os fenômenos descritos [3, 61, 64-65]. Nota-se ainda que a intensidade dos picos de difração da céria e o tamanho médio de cristalito da céria (calculado pela equação de Scherrer) aumenta com o aumento do teor de cobre, indicando possível interação sólido-sólido, onde parte do CuO está inserido na estrutura da céria. Por outro lado, picos de difração do CuO puderam ser detectados nas amostras 5CuO/Al₂O₃ e 5CuO/CeO₂-Al₂O₃ e este fato pode ser atribuído à dispersão heterogênea do CuO, levando à agregação de parte do cobre na superfície destes sólidos, deixando-os visíveis aos raios x [65]. Picos características de gama-alumina, alumina e céria/alumina não aparecem nos difratogramas, sugerindo a formação de estruturas amorfas.

Ensaio de H₂-RTP foram realizados para aquisição de informações a respeito da redutibilidade das espécies e identificação das temperaturas em que elas ocorrem. Os resultados são apresentados na Figura 5.2.2, com exceção dos relativos às amostras com teor de cobre de 1%, que não puderam ser observados possivelmente devido ao limite de sensibilidade do equipamento.

De acordo com Moretti *et al.* (2009), o perfil de redução do CuO puro apresenta um único pico a cerca de 400°C devido à completa redução do Cu⁺² a Cu⁰. Por outro lado, picos a cerca de 600°C, são relativos à redução limitada (cerca de 5%) da Ce⁺⁴ para Ce⁺³, que levam à provável formação de vacâncias de oxigênio na superfície do suporte CeO₂.

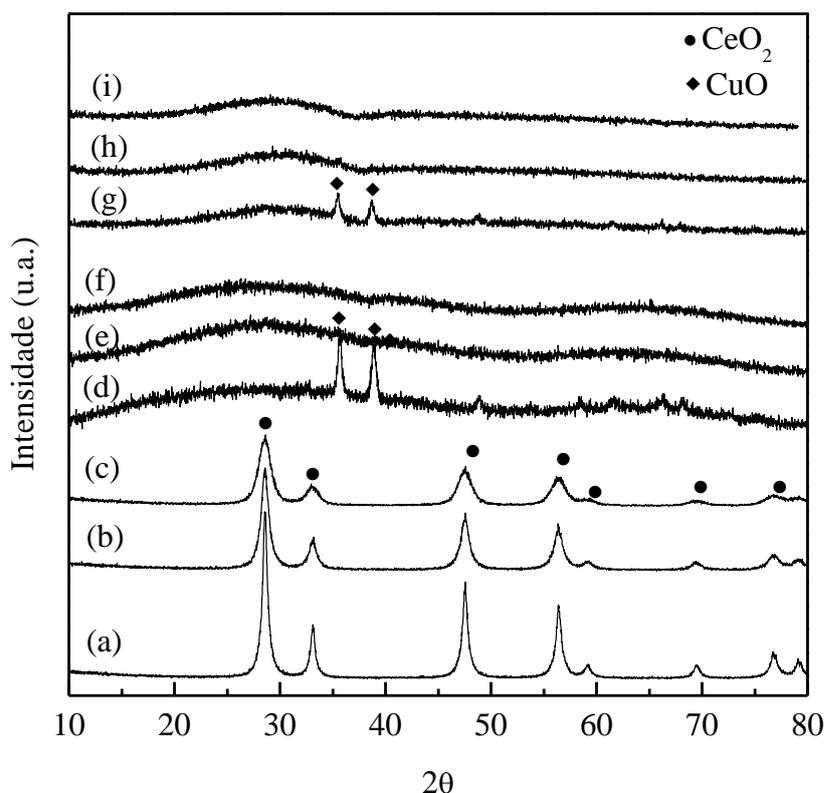


Figura 5.2.1. Perfis de DRX dos compostos: (a) 5CuO/CeO₂, (b) 2,5CuO/CeO₂, (c) 1CuO/CeO₂, (d) 5CuO/Al₂O₃, (e) 2,5CuO/Al₂O₃, (f) 1CuO/Al₂O₃, (g) 5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (h) 2,5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (i) 1CuO/CeO₂-Al₂O₃.

Ratnasamy *et al.* (2004) mostraram que a céria exibe dois picos de redução, um a 385 e outro a 521°C, e os atribuíram à redução da céria superficial e da céria *bulk*, respectivamente [66]. Para Cheekatamarla *et al.* (2005), os anions de oxigênio ligados na superfície a Ce⁺⁴ são reduzidos a 500°C, enquanto o anion de oxigênio que é vinculado a Ce⁺⁴ no *bulk* é reduzido a 750°C [67].

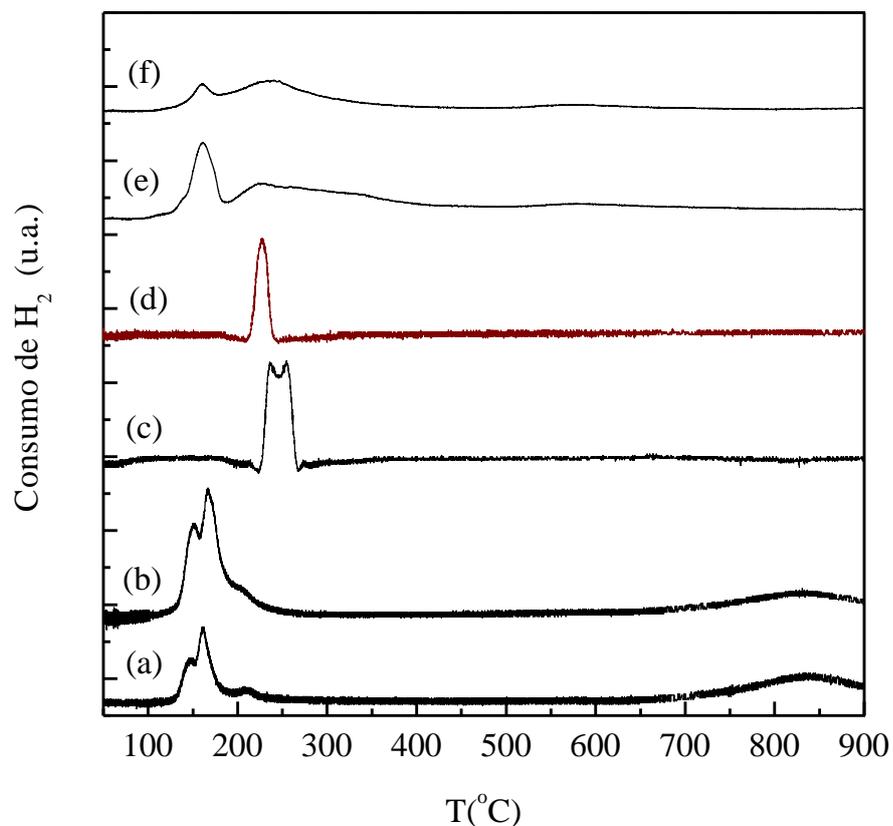


Figura 5.2.2. Perfis de H₂-RTP dos catalisadores: (a) 5CuO/CeO₂, (b) 2,5CuO/CeO₂, (c) 5CuO/Al₂O₃, (d) 2,5CuO/Al₂O₃, (e) 5CuO/CeO₂-Al₂O₃, (f) 2,5CuO/CeO₂-Al₂O₃.

Todos os catalisadores suportados em alumina apresentaram picos de redução com o máximo de temperatura a 294°C, temperatura esta menor que a de redução do CuO puro. Moretti *et al.* (2008) sugeriram que as propriedades redox do CuO são significativamente afetadas pela interação com a céria e/ou

alumina, e pequenas partículas de CuO e/ou espécies Cu⁺² são reduzidas a temperaturas menores que o CuO com tamanho de partículas maiores [68].

De acordo com a literatura [69-70], existem três tipos de espécies de cobre no sistema Cu-Ce-O: (a) cobre *bulk* no cristalito do próprio oxido; (b) espécies de CuO altamente dispersas, que não podem ser detectadas pelo DRX e (c) CuO *bulk* que pode ser detectado pela técnica. Destas espécies, a terceira é a de menor contribuição no desempenho catalítico para a reação de oxidação do CO e a segunda espécie é o componente ativo. Não há relatos de pesquisas que atribuam grande importância ao cobre isolado, nem sobre a relação entre a atividade catalítica e o estado de valência do cobre [12, 18].

Na Figura 5.2.2, observam-se dois picos de redução nos catalisadores suportados em céria, céria/alumina e alumina e um pequeno ombro, a aproximadamente 200°C, no perfil de redução do catalisador xCuO/CeO₂. Os picos a baixa temperatura indicam a redução do CuO com tamanho de partícula pequeno, facilmente redutível, e o segundo pico a temperatura mais elevada é atribuído ao CuO *bulk* com tamanho de partícula maior. A temperatura de redução do CuO *bulk* é menor nos catalisadores suportados em céria que nos outros suportes, sugerindo que quando suportado em CeO₂-Al₂O₃ e Al₂O₃, o CuO apresenta um maior tamanho de partícula. Estas observações são consistentes com as análises de DRX, nas quais os compostos 5CuO/CeO₂-Al₂O₃ e 5CuO/Al₂O₃ apresentam picos de difração relativos ao CuO indicando que, nestes sólidos, o óxido metálico tem tamanho de partícula tal que pode ser detectado pela técnica. Observa-se também nos sólidos xCuO/CeO₂ picos de

redução em aproximadamente 820°C, que pode ser atribuídos à redução da céria *bulk*. Catalisadores suportados em alumina ou céria/alumina não apresentam picos de redução referentes ao suporte, uma vez que a alumina não se reduz a temperaturas menores ou iguais as da análise e nos catalisadores suportados em céria/alumina, fica evidenciado que as características da alumina são mais evidentes que as da céria, uma vez que a razão $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 1/5.

Com o objetivo de acompanhar as mudanças no estado de oxidação do cobre durante os experimentos de redução, espectros de absorção de raios x foram coletados *in situ* na região próxima à banda k do cobre (8979eV). Um espectro representativo de XANES é mostrado na Figura 5.2.3. A energia da banda de absorção e a intensidade da linha branca são consideradas como as principais características durante o monitoramento da redução das espécies de cobre. Como mostrado na Figura 5.2.4, o espectro de CuO é caracterizado por um pico fraco de pré-absorção (pré-banda) a 8982eV, atribuído à transição 1s-3d, e um pico de absorção mais forte a 8986eV, devido à transição 1s-4p do Cu^{+2} , que ocorre nesta banda de absorção e é geralmente chamada de linha branca. Diferentemente, espectro de XANES coletado com folha de cobre exibe uma banda de absorção a 8979eV, (Cu^0 , transição eletrônica 1s-4p) e não apresenta a linha branca [71]. Observando o espectro de XANES da Figura 5.2.3 para o catalisador a temperatura ambiente, uma pré-borda característica aparece a aproximadamente 8980eV, enquanto a principal banda é observada em aproximadamente 8983-8990eV, características estas muito similares as do espectro do CuO de referência (Figura 5.2.4). Este valor encontrado é próximo

ao valor reportado por Shimizu *et al.* (2000) para CuO [72]. Entretanto, nos ensaios de redução realizados a pressão ambiente, há acréscimo de temperatura, e com isso, a intensidade da linha branca diminui e o espectro assume um perfil similar ao da folha de cobre, implicando dizer que o Cu^{+2} é reduzido a Cu^0 partir de 140°C . Além disso, o deslocamento da banda de absorção para menores energias é observado ao longo da reação, de modo que no final ela assume as características do cobre metálico.

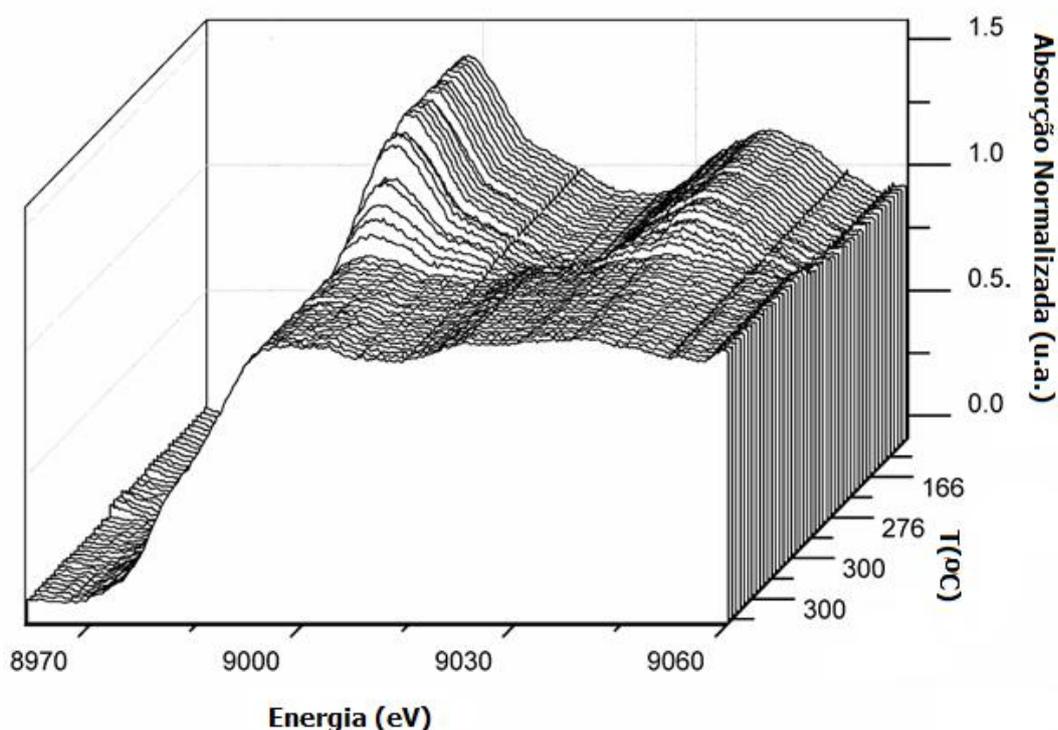


Figura 5.2.3: Espectro de H₂-RTP/XANES *in situ* do CuO/CeO₂ sob condições de redução a 25 até 300 °C.

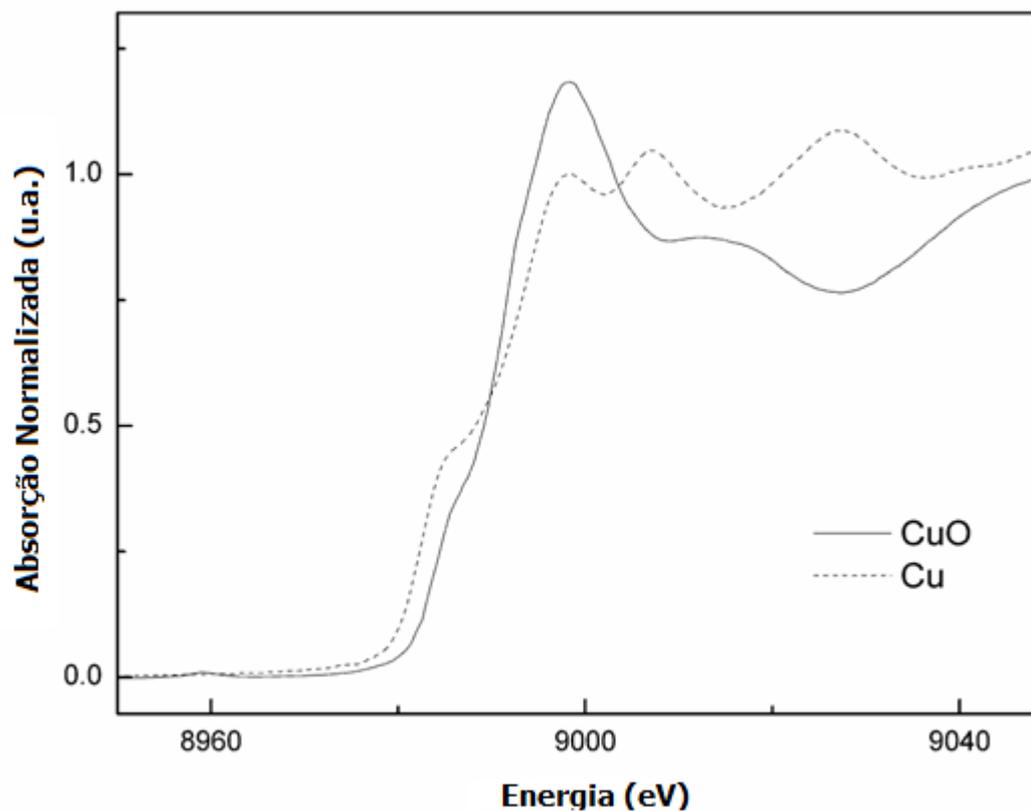


Figura 5.2.4: Espectro de XANES para os materiais de referência: CuO e Cu.

Em resumo, pode-se perceber que espécies de cobre são reduzidas num processo de uma única etapa: $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$, sem estados de oxidação intermediários. Isto indica que os picos encontrados nos perfis de H_2 -RTP correspondem à redução de espécies CuO que interagem diferentemente com o suporte.

Os dados quantitativos de s-RTP foram utilizados nos cálculos do tamanho do cristalito, da dispersão do cobre (DCu), área superficial metálica

(ASM) e tamanho médio de partícula do cobre (TM) e estão apresentados na Tabela 5.2.1, juntamente com os dados de área superficial específica (S_{BET}).

Tabela 5.2.1. Resultados de análise textural dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	$D_{Cu} (\%)$	$ASM (m^2 g_{Cu}^{-1})$	$TM(nm)$	<i>Tamanho de Cristalito (nm)⁺</i>
5CuO/CeO ₂	64	54	79	9	10
2,5CuO/CeO ₂	73	61	94	7	9
1CuO/CeO ₂	89	n.d.	n.d.	n.d.	7
5CuO/Al ₂ O ₃	233	56	77	9	n.d.
2,5CuO/Al ₂ O ₃	278	66	90	8	n.d.
1CuO/Al ₂ O ₃	297	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5CuO/CeO ₂ .Al ₂ O ₃	152	26	84	7	n.d.
2,5CuO/CeO ₂ .Al ₂ O ₃	193	56	90	8	n.d.
1CuO/CeO ₂ .Al ₂ O ₃	198	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: não determinado. + Determinado pela equação de Scherrer.

Os resultados de S_{BET} mostram que o catalisador com teor de 1% é o que apresenta maior área. Combinando os resultados de DRX, H₂-RTP e S_{BET} , pode-se sugerir que a alta área superficial apresentada é devida às pequenas

partículas deste material. Esta tendência pode também ser observada nos catalisadores suportados em alumina e céria/alumina. Nota-se ainda que catalisadores suportados em alumina apresentam maior área BET, como consequência da elevada área superficial deste suporte. Assim, os catalisadores suportados em céria possuem menor área superficial e os catalisadores suportados em céria/alumina tem os valores de área superficial específica intermediária.

Nota-se também que existe um aumento nos valores da do tamanho medido de cobre com o aumento do teor de cobre nos catalisadores suportados em céria. Lee et al. (2008) estudaram o efeito do teor de cobre na atividade de catalisadores suportados para a reação de PROX-CO e encontraram que o alto teor de cobre favorece a formação do CuO *bulk* com tamanho de partículas grandes. Assim o sólido com teor de 2,5% apresenta o CuO com melhor tamanho de partícula que o catalisador com teor de 5%. O mecanismo de reação proposto por Mars-van Krevelen para catalisadores de cobre suportado em céria diz: o CO é adsorvido no metal e oxidado pelo oxigênio do óxido metálico, formando uma vacância de oxigênio e o átomo de metal vizinho é reduzido. Numa segunda etapa, este reage com o O₂ e retorna ao seu estado de oxidação inicial. Assim, a superfície do átomo metálico é re-oxidada pelo oxigênio gasoso. É interessante que as espécies oxidadas sejam facilmente reduzidas, favorecendo o mecanismo redox. Os resultados de caracterização mostram que o mecanismo é então favorecido nos catalisadores com baixo teor de cobre [4, 13, 20, 29].

As análises de s-RTP mostram que o teor de CuO afeta a dispersão, a área superficial metálica e o tamanho médio de partícula do cobre. Estes dados são consistentes com os de H₂-RTP, nos quais se observou que a temperatura de redução é influenciada pelo tamanho de partícula. No catalisador 2,5CuO/CeO₂, as partículas de cobre estão mais dispersas na superfície da céria que no catalisador 5CuO/CeO₂, sendo que o sólido com teor metálico de 2,5% tem o tamanho médio de partícula de cobre em torno de 7nm, enquanto que no sólido com teor metálico de 5% este valor é de 9nm. Esta mesma tendência é observada para os sólidos suportados em céria/alumina e alumina. Estas considerações são importantes na compreensão do comportamento dos catalisadores na PROX-CO.

5.2.3.2. ATIVIDADE CATALÍTICA

Os resultados dos testes de atividade catalítica na reação de oxidação preferencial do CO são mostrados na Figuras 5.2.5. A primeira observação a ser feita é a de que os compostos xCuO/CeO₂ são mais ativos que os suportados em céria/alumina ou alumina. Nota-se o efeito benéfico da forte interação metal-suporte entre o cobre a céria, e uma importante característica da céria pode ser considerada: sua capacidade de estocar e liberar oxigênio na superfície catalítica. O oxigênio superficial da céria pode participar da oxidação do CO e favorecer a atividade dos catalisadores suportados em céria, e estes

catalisadores mostram-se mais ativos. O catalisador $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$, que é o mais ativo de todos, especialmente a baixa temperatura, mostra um forte acréscimo na conversão do CO em temperaturas menores que 200°C , com XCO igual a 100% a 150°C e a 100°C . Este efeito também foi observado por Ratnasamy et al (2004) e Lee et al. (2008). Ainda, de acordo com Gamarra et al (2007), a baixa temperatura de reação, a competição pelo oxigênio ativo pela reação de oxidação de H_2 é fraca, favorecendo a alta seletividade para formação do CO_2 . A elevadas temperaturas, CO e H_2 competem pelo oxigênio ativo, reduzindo a seletividade da reação, de acordo com o mecanismo de reação. Este efeito também foi verificado [12, 29, 73]. Em geral, estes catalisadores do tipo $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$ apresentam excelentes resultados de conversão do CO e temperaturas elevadas provocam nestes valores.

Zheng *et al.* (2005) sugeriram que a atividade dos catalisadores Cu-Ce-O na reação de oxidação do CO é devida, primeiramente, ao efeito da dispersão das partículas do cobre no suporte. Deste modo, um menor tamanho de partícula metálica leva a um melhor desempenho catalítico e, portanto, CuO *bulk* tem contribuição quase insignificante perante a reação.

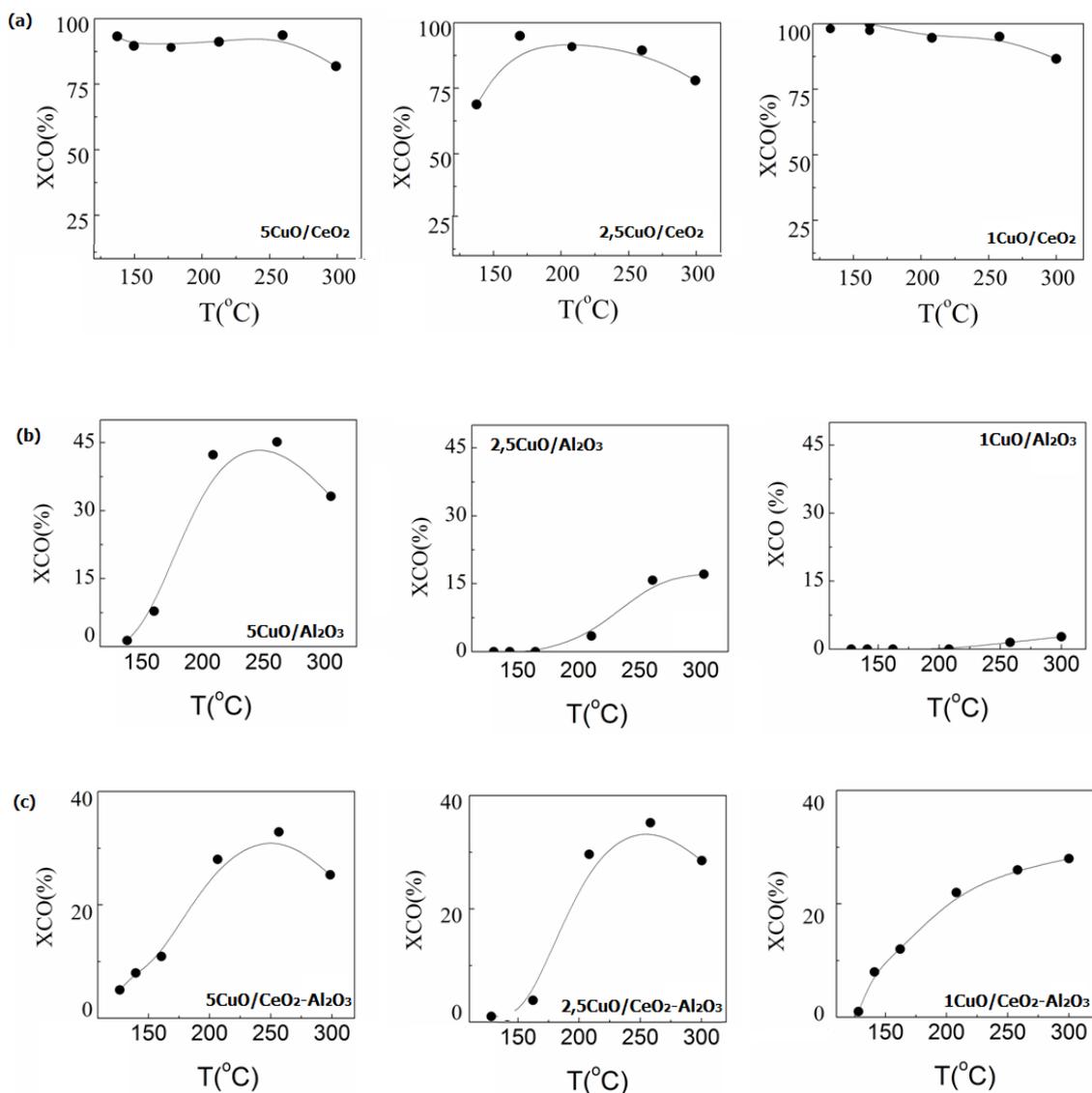


Figura 5.2.5. Atividade Catalítica dos sólidos: (a) xCuO/CeO₂, (b) xCuO/Al₂O₃, (c)xCuO/CeO₂-Al₂O₃.

Assim, as partículas de CuO finamente dispersas podem ser apontadas como as responsáveis pelos bons resultados a baixa temperatura. Tudo isso implica em dizer que a forte interação metal-suporte afeta a atividade catalítica [61]. Gomez-Cortez *et al.* (2008) acrescentam que as quantidades de oxigênio adicionadas ao reator e devidas à redução do óxido de cério, disponibilizadas

para a reação com CO ou H₂, é então controlada pelo tamanho de cristalito da céria e pela dispersão do CuO [64]. Outros pesquisadores ainda sugerem que a reação de PROX-CO ocorre na interface metal-suporte e nos catalisadores de cobre/céria, os pequenos tamanhos de partícula podem favorecer a atividade catalítica, uma vez que nestes sólidos podem existir sítios reativos específicos, criados no perímetro das nanopartículas [74].

Nos testes realizados com os sólidos xCuO/CeO₂-Al₂O₃ e xCuO/Al₂O₃, a atividade catalítica é favorecida com o aumento do teor de CuO. Com estes compostos, observa-se um máximo de XCO de 45% a 200°C para o 5CuO/Al₂O₃ e de 40% a 250°C para 5CuO/Al₂O₃-CeO₂ e 2,5CuO/Al₂O₃-CeO₂. Em baixas temperaturas, XCO decresce em todos os sólidos suportados em céria-alumina ou alumina. Estes resultados sugerem que nestes sistemas catalíticos existe uma fraca interação entre o cobre e a alumina e, portanto, uma conseqüente queda na conversão é observada quando comparada com os sólidos suportados em céria. A presença de partículas grandes de cobre reduz a dispersão do metal no suporte, empobrecendo a interação metal-suporte.

Através da comparação entre os sistemas xCuO/CeO₂, xCuO/Al₂O₃-CeO₂ e xCuO/Al₂O₃, nota-se que a forte interação existente entre o cobre e a céria, que ainda é favorecida pela boa dispersão metálica, faz do primeiro um sistema mais ativo e seletivo para a PROX-CO quando o reator é operado em baixas temperaturas. Este desempenho é importante quando o sistema é projetado para aplicação nas chamadas PEMFC que operam em baixa temperatura.

Assim como a atividade catalítica, a seletividade é também influenciada pela interação metal-suporte. Os resultados experimentais são apresentados na Figura 5.2.6. De forma similar ao comportamento observado na conversão do CO, os catalisadores suportados em céria são mais seletivos, especialmente a baixa temperatura reacional, e ainda há uma tendência de aumento da seletividade com o aumento da temperatura. Catalisadores suportados em alumina ou céria/alumina exibem boa seletividade e apresentam uma temperatura ótima, na qual a seletividade é máxima. Porém, observa-se que em temperaturas acima deste máximo, a seletividade cai consideravelmente. A diminuição da seletividade está claramente relacionada com a reação entre o hidrogênio e o oxigênio, que é favorecida a altas temperaturas. Durante todo o experimento, não foi observada a reação de metanação.

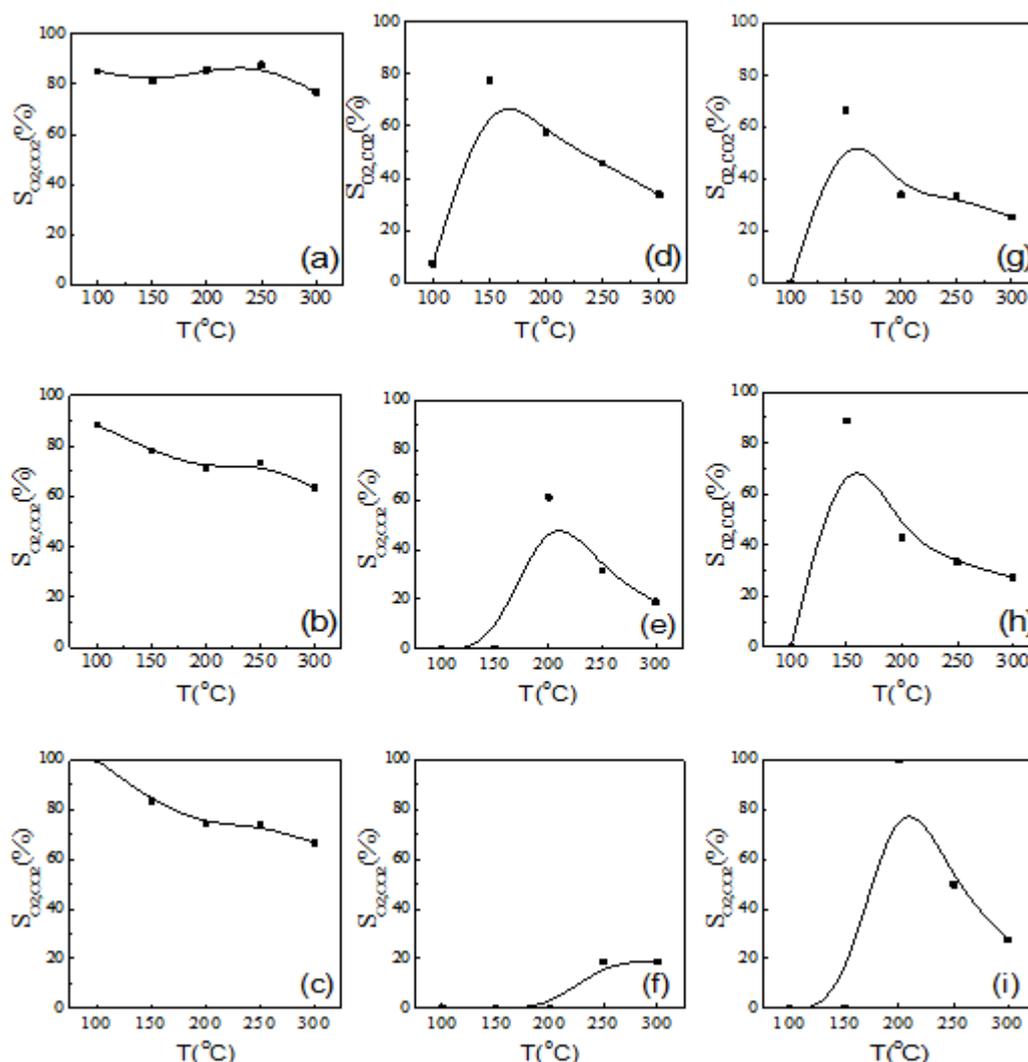


Figura 5.2.6. Seletividade Catalítica dos sólidos: (a) $5\text{CuO}/\text{CeO}_2$, (b) $2,5\text{CuO}/\text{CeO}_2$, (c) $1\text{CuO}/\text{CeO}_2$, (d) $5\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $2,5\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (f) $1\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (g) $5\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (h) $2,5\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (i) $1\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O comportamento do catalisador CuO/CeO_2 durante o ensaio reacional foi também investigado pela análise de PROX-XANES. Neste caso, a amostra $5\text{CuO}/\text{CeO}_2$ foi escolhida para representar o conjunto. A Figura 5.2.7 mostra

que o desempenho catalítico manteve-se constante entre 74 °C e 130°C e que não houve re-oxidação das espécies de cobre nestas condições reacionais, uma vez que todos os espectros de PROX-XANES coletados apresentam perfil similar ao do Cu^0 .

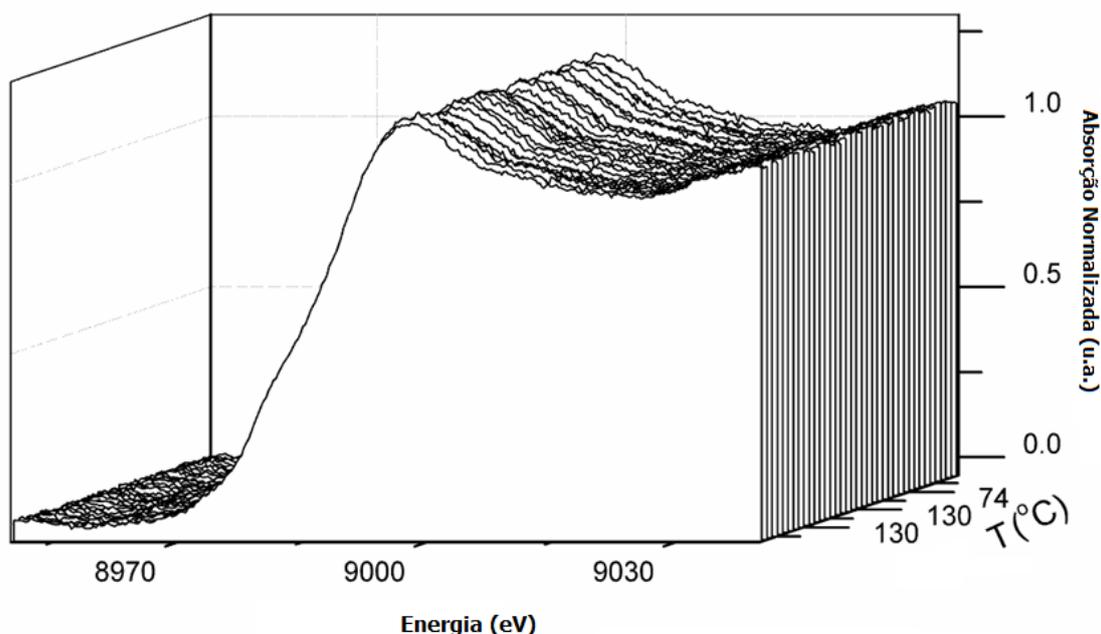


Figura 5.2.7. Espectro de XANES-PROX-CO *in situ* relativo ao catalisador 5CuO/CeO₂.

5.2.4. CONCLUSÕES

O método de preparação dos catalisadores e as condições de calcinação empregadas resultaram em catalisadores ativos e seletivos para a reação de oxidação preferencial do CO, especialmente para os sólidos suportados em

céria. O teor metálico é um importante fator no desempenho catalítico. O teor de cobre é um importante parâmetro na atividade catalítica da PROX-CO. A amostra 1CuO/CeO₂ foi a que apresentou melhores resultados de atividade e seletividade, particularmente a baixa temperatura, desempenho este desejável para aplicações em sistemas de geração de eletricidade contendo células PEMFC. As técnicas de caracterização empregadas confirmaram a presença de pequenas partículas de metal, que estavam finamente dispersas no suporte, favorecendo a atividade catalítica. Por outro lado, nos catalisadores suportados em céria/alumina ou alumina, a presença de partículas metálicas maiores desfavoreceu a interação metal-suporte, e estes sólidos não apresentaram resultados tão satisfatórios quanto os dos catalisadores suportados em céria.

O aumento da temperatura de reação provocou um decréscimo na atividade catalítica dos compostos suportados em céria e, a 100°C, verificou-se o melhor desempenho destes sólidos frente à reação de PROX-CO. Os suportados em alumina mostraram tendência contrária a esta.

Nenhuma reação paralela ocorreu, exceto a reação de oxidação do hidrogênio.

5.3. “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO SUPORTE CÉRIA NO DESEMPENHO CATALÍTICO DA PROX-CO”

5.3.1. INTRODUÇÃO

Segundo Xiaoyuan *et al.* (2001), o bom desempenho da céria nas reações de oxidação do CO e na redução do NO é consequência da estabilidade que a céria confere ao catalisador, além de promover a dispersão metálica, e da sua capacidade de armazenar/liberar oxigênio [75].

Grande atenção é dada à produção da céria nanocristalina, cujos resultados experimentais mostraram ganho na atividade catalítica quando comparados à céria microcristalina e estas melhorias foram atribuídas, primordialmente, à alta mobilidade dos íons de oxigênio [76-77].

O método de preparação do suporte leva a diferentes morfologias, as quais têm papel fundamental no desempenho catalítico dos sólidos. Desta forma, um estudo comparativo entre catalisadores $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$ na reação de oxidação preferencial do CO foi realizado, sendo que a céria foi preparada pelos métodos de precipitação convencional e hidrotérmico.

5.3.2. EXPERIMENTAL

5.3.2.1. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

O suporte ceria foi preparado pelos métodos hidrotérmico e de precipitação convencional. O preparado pelo método hidrotérmico foi denominada CeO₂-HT e o obtido por precipitação foi denominada CeO₂-PP. O procedimento experimental está detalhadamente descrito no Capítulo 4. Os catalisadores do tipo 5CuO/CeO₂ foram preparados pelo método da deposição-precipitação, também detalhado no Capítulo 4, utilizando os suportes CeO₂-HT e CeO₂-PP e seus respectivos catalisadores foram nomeados segundo o método de preparação do suporte: 5CuO/CeO₂- HT ou 5CuO/CeO₂- PP.

5.3.2.2. CARACTERIZAÇÃO

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios x (DRX) e os difratogramas foram comparados aos padrões JCPDS. A área superficial específica foi determinada pelo método BET por adsorção de N₂ e informações sobre a redutibilidade dos óxidos foi obtida através da técnica de redução a temperatura programada (H₂-RTP). Informações qualitativas de espécies que

absorvem na frequência de infravermelho foram coletados através da técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Estudos da morfologia de cada catalisador e suporte foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.3.2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os testes de atividade e seletividade catalíticas foram realizados com os catalisadores suportados, conforme discutido no Capítulo 4.

5.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os difratogramas de raios x dos suportes e dos catalisadores são apresentados na Figura 5.3.1. Verifica-se que os picos de difração são característicos da fase cerianita da céria. Os catalisadores não apresentaram picos referentes à fase CuO, podendo indicar pequeno tamanho de partícula ou estrutura seja amorfa. Estes resultados mostram a formação de céria cristalina tanto pelo método hidrotérmico quanto pelo da precipitação. O tamanho médio de cristalito da céria no suporte CeO₂-HT e CeO₂-PP foram estimados pela equação de Scherrer como 9,3 e 10,6 respectivamente (Tabela 5.3.3.1). Nos catalisadores CuO/CeO₂-HT e CuO/CeO₂-PP, os valores de tamanho de cristalito da céria foram calculados como 9,2 e 9,7 nm respectivamente, mostrando o baixo tamanho de cristalito para ambos os catalisadores. Assim, a adição do CuO na rede da céria leva a pequenos tamanhos de cristalitos quando comparados com os suportes sozinhos. Este fato é provavelmente devido a redispersão das partículas de céria pelas espécies de Cu durante a preparação. De acordo com Amin et al. (2003), em catalisadores com baixo teor de cobre, toda a vacância da rede da céria são acessíveis aos íons Cu⁺² e conseqüentemente formando uma alta dispersão das espécies de Cu com forte

interação metal-suporte. Esta observação é importante para a PROX-CO e de fato, traz efeito benéfico para a reação de oxidação do CO [78-79].

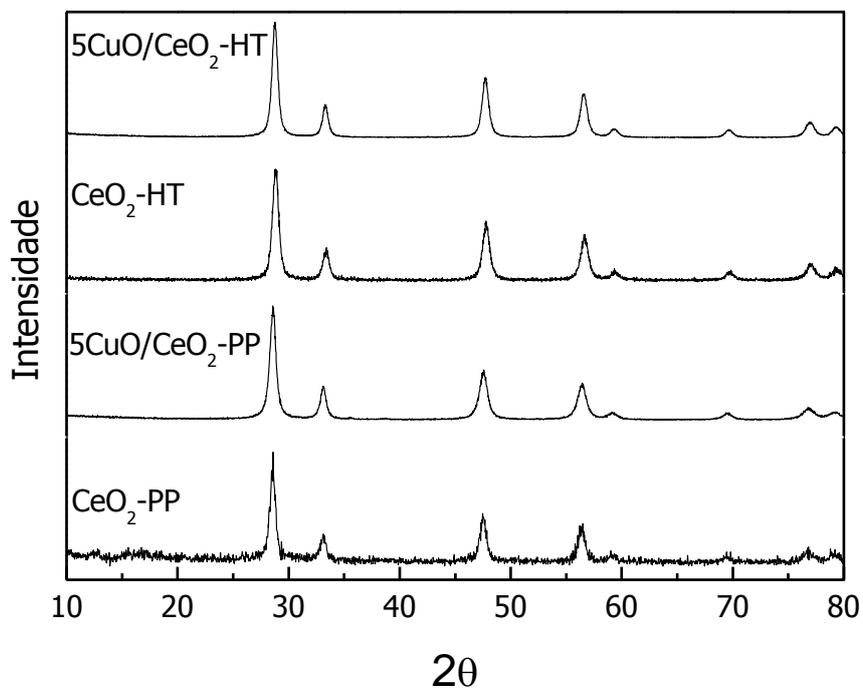


Figura 5.3.1: Difractogramas dos suportes e catalisadores preparados por precipitação e pelo método hidrotérmico.

Análises sobre a redutibilidade das espécies óxidas são apresentadas na Figura 5.3.2. Nota-se que os perfis de redução dos compostos CeO₂-HT e CeO₂-PP são semelhantes, com dois ombros de redução a temperaturas mais baixas e um pico mais intenso em temperaturas elevadas. Entretanto, a temperatura de redução dos suportes não é a mesma. A redução da cérria superficial ocorre a 473°C, enquanto a redução da cérria *bulk* ocorre a 923°C, segundo Yee et al. (2000) [80]. A redução da cérria preparada pelo método hidrotérmico começa a 389°C, enquanto a cérria preparada por precipitação tem o primeiro ombro a 500°C. Observa-se esta mesma tendência no segundo ombro de redução e no pico a alta temperatura, apesar da diferença na temperatura de redução ser menor. Na CeO₂-HT estas ocorrem em 558 e 874°C, enquanto para na CeO₂-PP em 623 e 880°C. Como já mencionado em capítulos anteriores, os ombros que aparecem a temperaturas mais baixas são relativos à redução do oxigênio superficial da cérria, enquanto o pico a temperatura elevada refere-se à redução da cérria *bulk*. Essas diferenças nas temperaturas são devidas à facilidade de redução da cérria preparada pelo método hidrotérmico, quando comparada com a CeO₂-PP.

Os perfis de H₂-RTP dos catalisadores mostram dois picos em temperaturas abaixo de 200°C e um a temperatura maior que 800°C. Como também já comentado em capítulos anteriores, as reduções a temperaturas mais baixas são devidas à redução do CuO superficial ligado à cérria, com pequeno tamanho de partícula, e à redução do CuO *bulk*, com tamanho de partícula superior ao CuO superficial. O pico de alta temperatura refere-se à cérria *bulk*. Como ambos os catalisadores foram preparados nas mesmas

condições, as mudanças na temperatura de redução podem ser atribuídas ao efeito do suporte. No catalisador 5CuO/CeO₂-HT, a redução do CuO é favorecida quando comparada

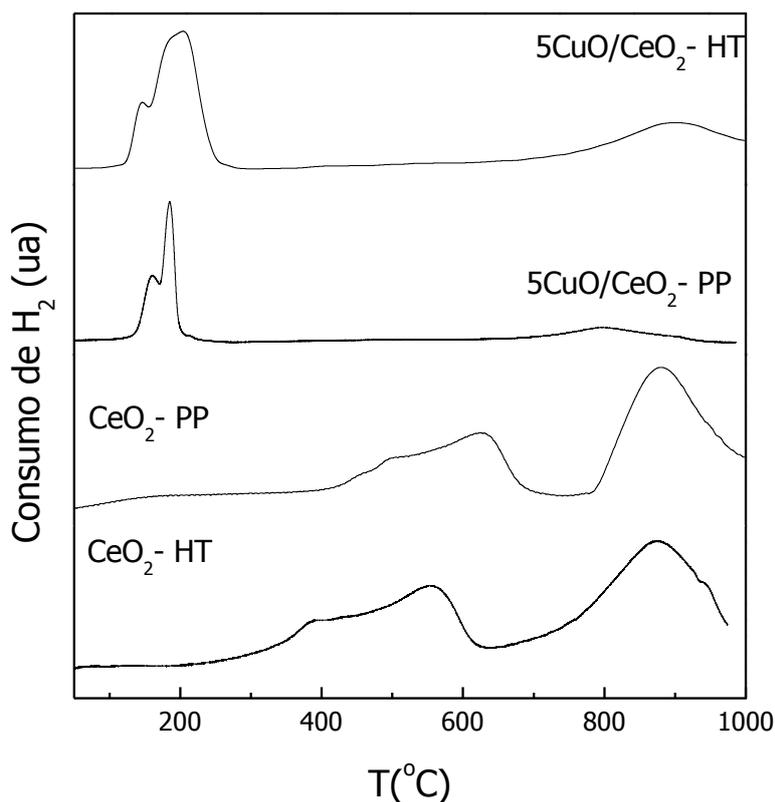


Figura 5.3.2. Perfis de H₂-RTP dos suportes e dos catalisadores calcinados.

com o sólido preparado por precipitação (picos a 139 e 185°C no composto CeO₂-HT e a 158 e 194°C no 5CuO/CeO₂-PP). Apesar da temperatura de redução da céria no catalisador 5CuO/CeO₂-PP ser menor quando comparada ao catalisador preparado pela céria hidrotérmico, o pico de redução é pouco intenso, enquanto no composto 5CuO/CeO₂-HT esta redução é mais

pronunciada, em outras palavras, a redução da céria no 5CuO/CeO₂-HT é mais favorecida que no catalisador 5CuO/CeO₂-PP, apesar de ocorrer em temperatura mais elevada. Estas diferenças observadas, tanto para a céria quanto para o CuO são importantes no entendimento do desempenho catalítico de cada sólido.

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos suportes e catalisadores são apresentados na Figura 5.3.3.

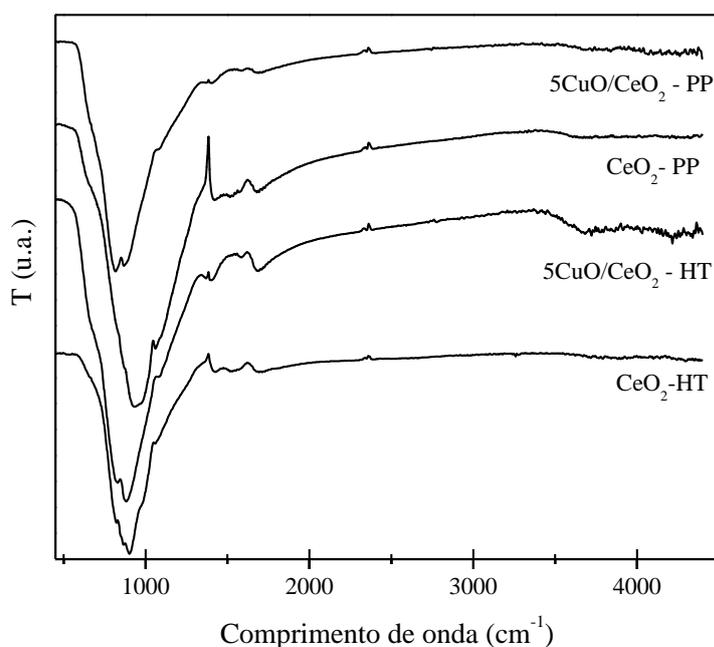


Figura 5.3.3. Espectros de FTIR dos suportes e catalisadores suportados.

Os espectros dos suportes e catalisadores são semelhantes, indicando que as espécies que absorvem na banda IV são as mesmas nos quatro compostos. Observam-se pequenos descolamentos das bandas, que podem ser

devido ao método de preparação, no qual diferentes sais precursores são utilizados. As bandas que aparecem a 1630cm^{-1} correspondem à vibração da ligação O-H, $\nu(\text{OH})$, estiramento da água ou modo de flexão dos grupos OH adsorvidos na água, o que pode ser um indicativo de que a superfície destes materiais estaria hidratada [56, 58-59]. As bandas centradas em 1043 e 883cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C-O}$ e $\delta\text{-CO}_3^{-2}$, respectivamente, e as bandas encontradas a 2360cm^{-1} são devidas ao CO_2 absorvido do ar atmosférico [56, 58]. Nenhuma banda de absorção relativa a espécies de nitrato foi encontrada, sugerindo que as condições de preparação e o tratamento térmico foram eficientes para a formação somente das espécies CuO e CeO_2 . Estes resultados mostram que o método de preparação influencia nas características morfológicas do sólido.

A Figura 5.3.4 mostra micrografias de MET para os catalisadores $5\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$ e $5\text{CuO/CeO}_2\text{-PP}$. O tamanho médio de partícula do CuO é em torno de 2nm para o $\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$ e 3nm para o $\text{CuO/CeO}_2\text{-PP}$, valores estes consistentes com os apresentados por outras técnicas de caracterização. O tamanho de partícula metálica é fundamental para a reação de oxidação preferencial do CO: o menor tamanho de partícula favorece a conversão e a seletividade da reação.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), apresentadas na Figura 5.3.5, observam-se diferenças morfológicas entre os sólidos. Nota-se que $\text{CeO}_2\text{-HT}$ e $5\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$ apresentam estrutura em forma

de placas, bem definidas, enquanto os sólidos $\text{CeO}_2\text{-PP}$ e $5\text{CuO/CeO}_2\text{-PP}$ apresentam estrutura de aspecto esponjoso, devido ao método de preparação.

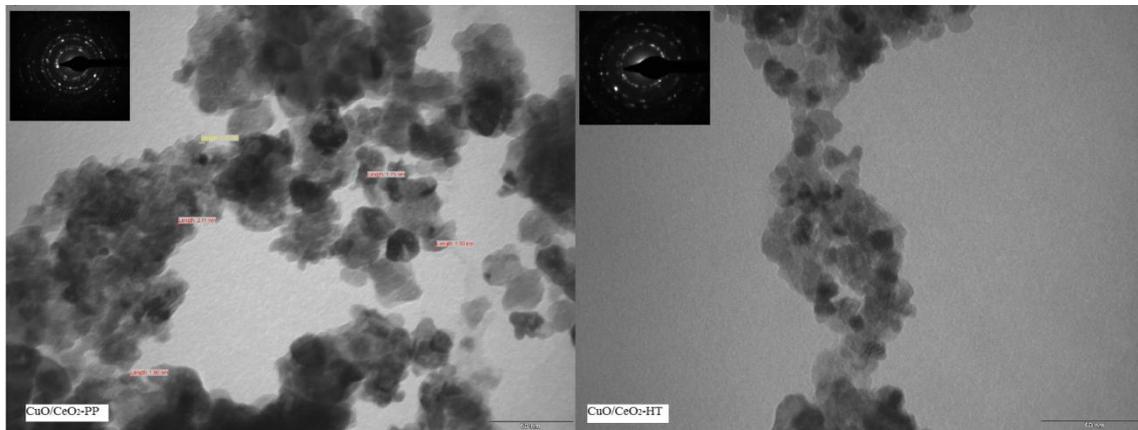


Figura 5.3.4. Micrografias de transmissão dos catalisadores suportados.

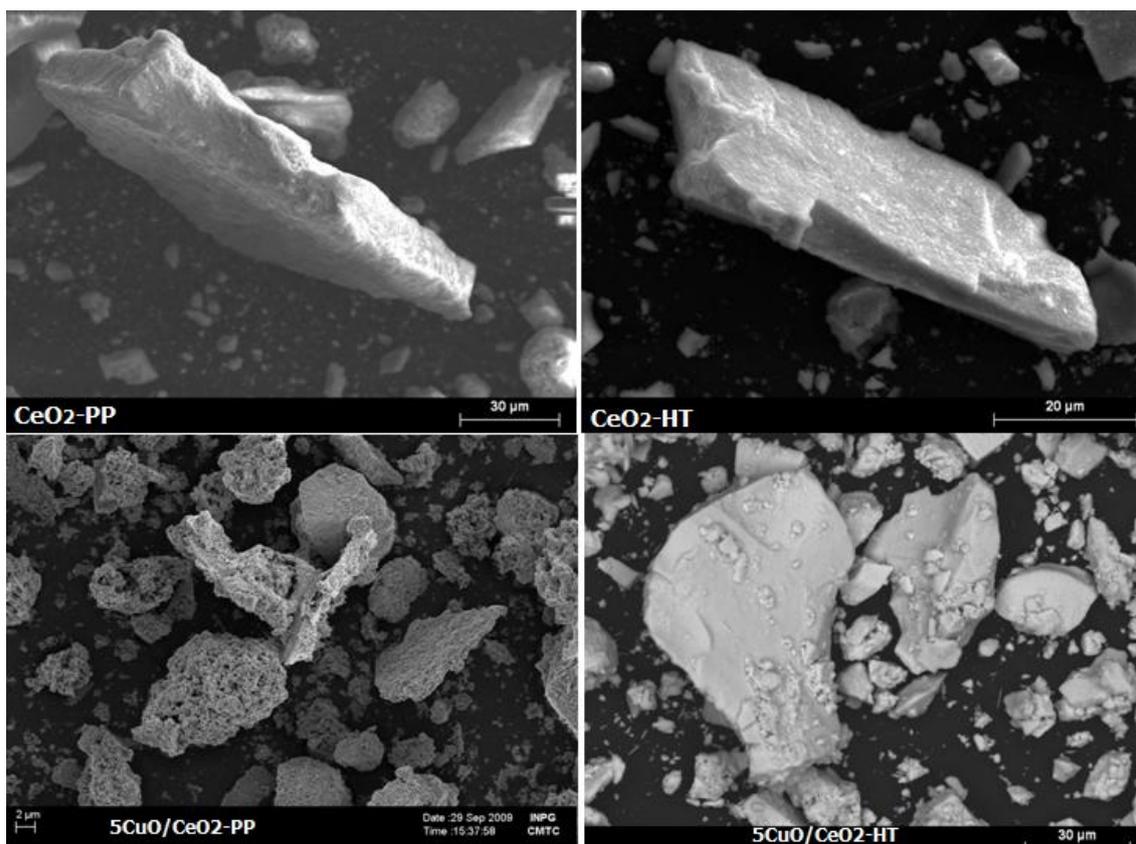


Figura 5.3.5. Micrografias dos suportes e dos catalisadores suportados.

Complementando a análise de MEV/FEG, realizou-se varredura com mapeamento atômico e as micrografias são apresentadas na Figura 5.3.6. Nota-se uma distribuição homogênea de Cu no catalisador 5CuO/CeO₂-HT, enquanto no catalisador 5CuO/CeO₂-PP este se encontra concentrado em regiões específicas da superfície, representando forte indício de uma melhor dispersão do CuO na primeira amostra, em concordância com análise de H₂-RTP.

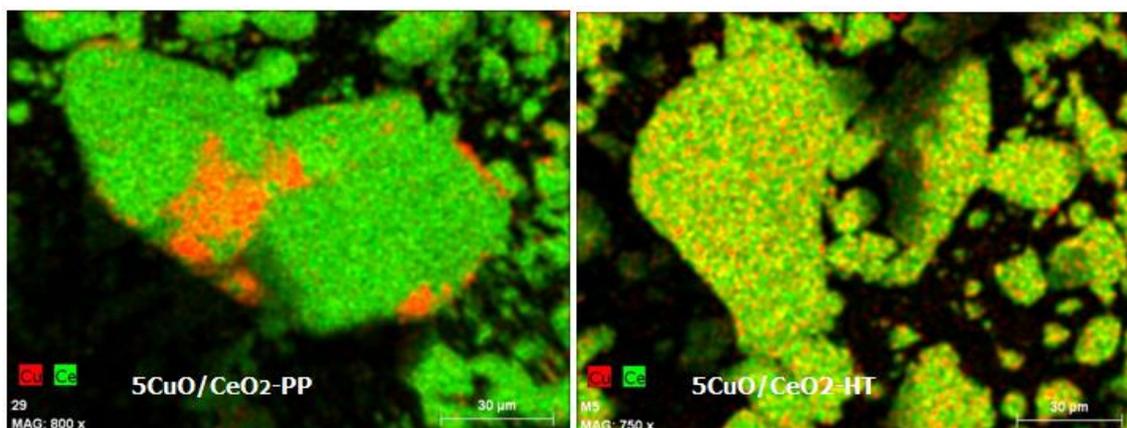


Figura 5.3.6. Micrografias com mapeamento atômico para os sólidos calcinados.

Resultados de análises textural e química quantitativa por absorção atômica, XPS, BET e análise qualitativa por EDX são apresentadas na Tabela 5.3.1 e Figura 5.3.7, respectivamente.

Como pode-se perceber pela tabela 5.3.1, a área superficial específica do CuO/CeO₂-HT é maior que a do catalisador CuO/CeO₂-PP. A área BET do

suporte $\text{CeO}_2\text{-HT}$ é também maior que do $\text{CeO}_2\text{-PP}$, indicando que o método hidrotérmico foi adequado para a preparação do suporte, resultando em sólidos com tamanho de partícula menores que o preparado pelo método de precipitação convencional. De acordo com Zec et al. (2009), quando aéria apresenta tamanho de partícula da ordem de nanômetro, favorece as taxas de capacidade redox e condutividade iônica promovendo uma maior mobilidade do oxigênio [81]. Assim, o catalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$ apresenta uma maior área BET e conseqüentemente uma maior dispersão comparada com o catalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-PP}$. O tamanho de cristal também decresce com a adição do cobre no suporte, indicando que os átomos de cobre (que são menores que os átomos de cério) estão incorporados na rede daéria [11, 82].

A análise quantitativa elementar do *bulk* mostrou que o método de deposição-precipitação foi apropriado para a preparação dos catalisadores, uma vez que os valores nominais e os reais são concordantes. Medidas da composição superficial foram realizadas por XPS e revelam que o cobre está mais distribuídos na superfície daéria no catalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$, indicando que o CuO é mais homogeneamente disperso, como também mostrada pelas análise de MEV/EDX.

A Figura 5.3.7 demonstra claramente no catalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-HT}$ os átomos de cobre estão dispersados na superfície daéria, enquanto que no catalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-PP}$, o Cu está concentrado em algumas regiões da superfície daéria. As características morfológicas como uma maior área superficial e estrutura do material na forma de placas coméria com menores

tamanho de cristalitos apresentada pelo catalisador CuO/CeO₂-HT promovem a dispersão de pequenas partículas de cobre na superfície da céria.

Tabela 5.3.1. Análise química quantitativa e textural dos catalisadores calcinados.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm) ^a		Área superficial específica(m ² /g)	
CeO ₂ -HT	9,34		71,6	
CeO ₂ -PP	10,6		44,0	
CuO/CeO ₂ -HT	9,23		63,1	
CuO/CeO ₂ -PP	9,69		34,3	

Catalisadores	Composição do <i>Bulk</i> (%) ^b				Composição Superficial (%) ^c			
	Ce	Cu	O	Ce:Cu	Ce	Cu	O	Ce:Cu
CuO/CeO ₂ -HT	74,8	4,00	21,2	18,7	67,9	3,90	28,2	17,1
CuO/CeO ₂ -PP	75,9	3,60	20,5	21,1	65,1	3,11	31,8	20,9

a – determinado pela equação de Scherrer;

b – determinado por absorção atômica;

c – determinado por XPS.

são ativos para a reação de oxidação preferencial do CO; existe uma temperatura ótima na qual a conversão do CO a CO₂ é máxima para o sólido preparado com CeO₂-PP. A 150°C, este catalisador apresenta conversão de cerca de 95% e a 100°C a esta não é maior que 70%. De maneira geral, o comportamento do catalisador 5CuO/CeO₂-HT é superior ao do 5CuO/CeO₂-PP, especialmente a baixa.

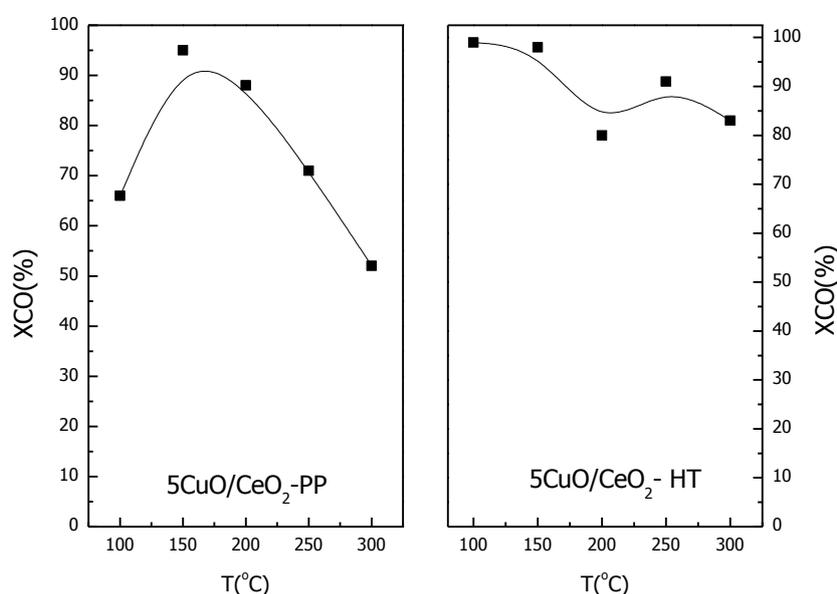


Figura 5.3.8. Atividade catalítica dos sólidos suportados.

temperatura. Enquanto a taxa de conversão com 5CuO/CeO₂-HT, acima de 200°C, flutua em torno de 80%, com o catalisador 5CuO/CeO₂-PP esta apresenta queda contínua acima de 150°C, chegando a 50% a 300°C. Também com o primeiro, observa-se aumento da atividade com o decréscimo da temperatura, se desconsideramos o comportamento atípico a 200°C. A 150°C, esta já está próxima de 100% e se mantém neste patamar a 100°C, mostrando

que o catalisador é eficiente a baixa temperatura. O desempenho destes catalisadores pode ser associado aos tamanhos de partícula e diferentes graus de dispersão, já mostrados pelas técnicas de caracterização empregadas. O método de preparação dos suportes mostrou influência relevante nas características finais dos catalisadores e, através das técnicas utilizadas, ficou nítida a tendência a um melhor desempenho por parte do catalisador 5CuO/CeO₂-HT, confirmado pelo teste de atividade catalítica. Este catalisador também apresentou seletividade superior ao 5CuO/CeO₂-PP na reação PROX, conforme mostra a Figura 5.3.9. Com o catalisador 5CuO/CeO₂-HT não ocorreu oxidação de H₂ a H₂O e a seletividade a CO₂ foi constante e igual a 100% em todo o intervalo de temperaturas. Desta forma, além de mais ativo, as características do catalisador 5CuO/CeO₂-HT favoreceram a reação de oxidação do CO frente à reação de formação de água, fato este importante para aplicação na purificação de hidrogênio para células PEMFC. Deve-se ainda ressaltar que, do ponto de vista da temperatura em que apresenta atividade mais alta, o catalisador 5CuO/CeO₂-HT também tem se apresenta mais adequado para células a combustível que operam em baixa temperatura.

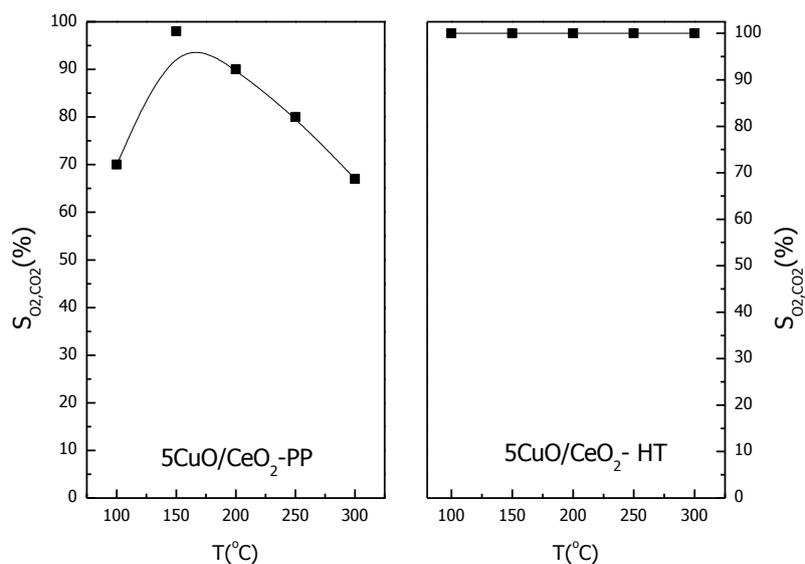


Figura 5.3.9. Ensaios de seletividade para os catalisadores suportados.

5.3.4. CONCLUSÕES

O método de preparação dos suportes exerceu influência marcante no desempenho dos catalisadores. Propriedades importantes, como tamanho de partícula e dispersão metálica, são favorecidas no sólido 5CuO/CeO₂-HT que, por conseguinte, apresentou melhor desempenho na reação de oxidação preferencial do CO.

Uma vez que diversos autores sugerem que a reação ocorre na interface metal-suporte, a maior dispersão das partículas metálicas também favorece a

oxidação do CO a CO₂ e, como constatado nos resultados de seletividade, esta característica desfavorece a reação de formação de água.

Desta forma, através das técnicas de caracterização utilizadas, pode-se compreender a influência do método de preparação do suporte na atuação dos compostos, conferindo ao catalisador 5CuO/CeO₂-HT características que o fizeram apresentar melhor desempenho catalítico.

5.4. “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NO DESEMPENHO DE CATALISADORES APLICADOS À PROX-CO”

5.4.1. INTRODUÇÃO

O sistema cobre/céria tem sido extensivamente estudado para aplicação na PROX-CO, como mostrado em capítulos anteriores. O desempenho destes sólidos depende do método de preparação dos catalisadores, uma vez que este exerce influência nas características físico-químicas dos sólidos, favorecendo ou não, por exemplo, uma melhor dispersão do metal no suporte [42, 78].

A partir destas informações, no presente tópico estudou-se a influência do método de preparação no desempenho catalítico dos catalisadores suportados em ceria. Os métodos aplicados foram os de impregnação, deposição-precipitação, citrato e co-precipitação.

5.4.2. EXPERIMENTAL

5.4.2.1. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os compostos foram preparados pelos métodos de impregnação (IMP), co-precipitação (COP), deposição-precipitação (DEP) e citrato (PEC) e denominados, respectivamente, $x\text{CuO/CeO}_2\text{-IMP}$, $x\text{CuO/CeO}_2\text{-COP}$, $x\text{CuO/CeO}_2\text{-DEP}$ e $x\text{CuO/CeO}_2\text{-PEC}$. A céria utilizada no preparo dos sólidos por IMP e DEP foi obtida através do método hidrotérmico (HT). O detalhamento do procedimento experimental de cada método encontra-se no Capítulo 4.

5.4.2.2. CARACTERIZAÇÃO

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios x (DRX) e os espectros coletados foram comparados com os padrões JCPDS. Informações sobre a área superficial específica (S_{BET}) foram obtidas por fisissorção de N_2 pelo método BET e a redutibilidade das espécies metálicas foram obtidas pela técnica de redução a temperatura programada ($\text{H}_2\text{-RTP}$) e redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP). A partir do s-RTP foi possível calcular a dispersão do cobre (DCu), área superficial metálica (ASM) e

tamanho médio de partícula do cobre (TMP). A morfologia dos sólidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e espectros de IV destes sólidos foram coletados. Análise Química Quantitativa foi realizada por ICP. As especificações de cada técnica estão detalhadas no Capítulo 4.

5.4.2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios experimentais de atividade catalítica foram realizados conforme descrito no capítulo 4.

5.4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como relatado pela literatura, o método de preparação influencia nas definições das propriedades dos sólidos, tais como a dispersão e tamanho de partícula, apontados como fatores fundamentais na atividade catalítica. Nesta etapa do trabalho, catalisadores com teor de cobre de 5% e preparados por diferentes técnicas foram avaliados na reação de PROX-CO.

A Figura 5.4.1 mostra os testes de atividade catalítica realizados com catalisadores do tipo $5\text{CuO}/\text{CeO}_2$ preparados pelos métodos PEC, COP, DEP ou IMP.

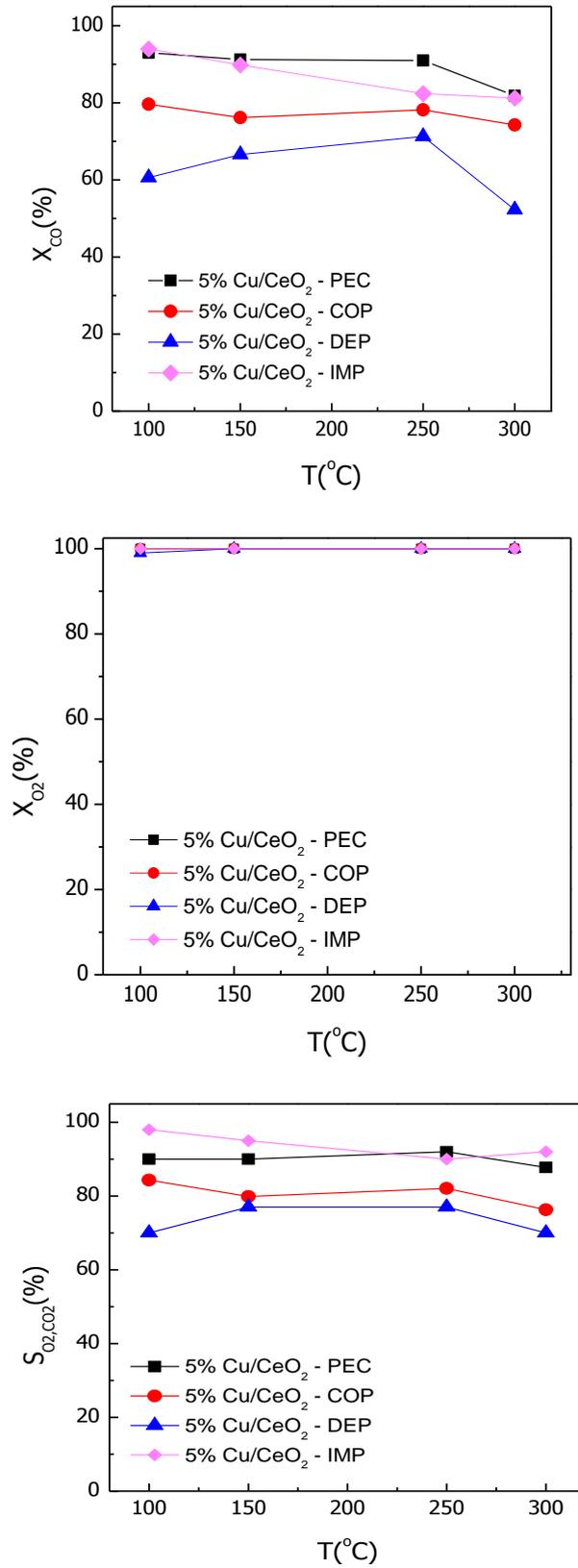


Figura 5.4.1 – Atividade catalítica para a PROX-CO com catalisadores

5CuO/CeO₂.

Os testes catalíticos apresentados pela Figura 5.4.1 mostram a influência do método de preparação na atividade catalítica e na seletividade da reação de PROX-CO. Apesar de todos os sólidos apresentarem conversão de CO superior a 50%, observa-se que os catalisadores 5CuO/CeO₂-PEC e 5CuO/CeO₂-IMP apresentaram melhores resultados de conversão do CO e de seletividade na faixa de temperatura de reação mais alta, entre 250 e 300°C. Analisando na Figura 5.4.1 o desempenho do catalisador 5CuO/CeO₂-PEC com o decréscimo de temperatura, é possível perceber que a conversão de CO aumenta de 82% a 300°C para 91% a 250°C. Abaixo de 250°C, a conversão do CO aumenta um pouco mais até que em 100°C atinge o patamar de 95%. A seletividade na reação de formação de CO₂ segue esta mesma tendência. O sólido 5CuO/CeO₂-COP seguiu este mesmo comportamento de conversão e seletividade, porém com menores valores de X_{CO} e X_{O_2} .

Na menor faixa de temperaturas, entre 150°C e 100°C, os catalisadores preparados pelos métodos citrato e impregnação foram os que mais ativos na conversão de CO a CO₂ e os que menos favoreceram a formação de H₂O, sendo que a 100°C estes sólidos apresentaram 100% de X_{CO} e 100% de X_{O_2} . Observa-se ainda, em toda faixa de temperaturas, a tendência ao aumento da conversão como decréscimo de temperatura e com o catalisador 5CuO/CeO₂-IMP, mesmo a 300°C, a conversão ainda alcançou 81,5%. O catalisador 5CuO/CeO₂-DEP foi o que apresentou menor conversão de CO e maior formação de água.

A conversão de O₂ foi praticamente constante em 100% em todas as temperaturas testadas e com todos os catalisadores; A reação de metanação

não foi observada com nenhum dos sólidos, em todos os intervalos de temperatura.

A literatura aponta que o bom desempenho dos catalisadores CuO/CeO₂ está relacionado à interface metal-suporte, ao tamanho de partícula e à consequente dispersão do metal na superfície do suporte. Os resultados de aplicação de técnicas de caracterização, apresentadas no próximo item, serão utilizados para o melhor entendimento desta relação.

5.4.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os difratogramas dos sólidos calcinados são apresentados na Figura 5.4.2.

Uma análise dos difratogramas dos catalisadores mostra que todos os sólidos apresentam resultados semelhantes, todos os picos são exclusivos da céria com estrutura cúbica de face centrada (fase cerianita), não aparecendo picos característicos do CuO nestas amostras. Como comentado em capítulos anteriores, isto é indicativo de que o metal está finamente disperso no suporte ou ainda que sua estrutura seja de baixa cristalinidade.

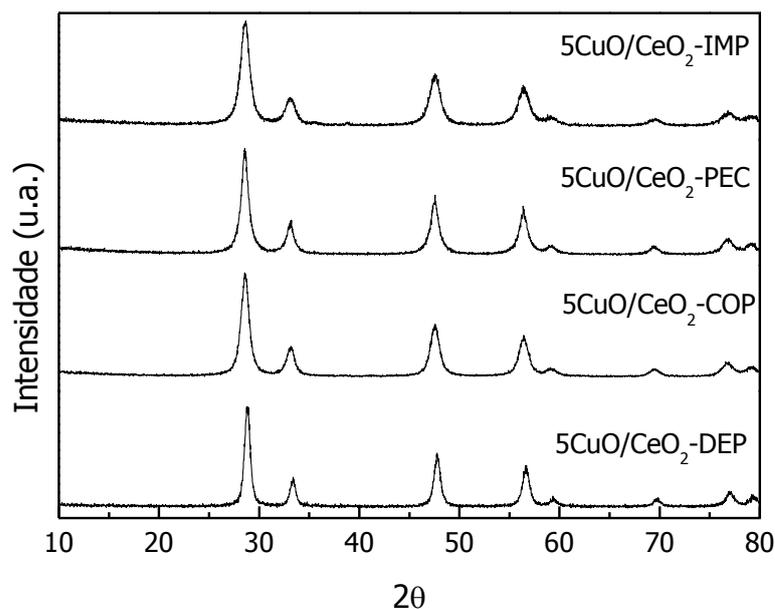


Figura 5.4.2. Difractogramas dos catalisadores calcinados.

Os resultados de análise química elementar, área superficial específica (S_{BET}), dispersão (DCu), área metálica (ASM) e tamanho médio de partícula de cobre (TM) são mostrados na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1. Análise de área superficial específica, DCu , ASM e TM .

<i>Amostra</i>	S_{BET} (m^2/g)	<i>Teor Real</i> <i>de Cu</i> <i>(%)*</i>	DCu (%)	ASM <i>(m^2/g_{cat})</i>	TM (nm)
5CuO/CeO ₂ -PEC	46,4	4,9	61,2	94,7	7,1
5CuO/CeO ₂ -COP	81,6	5,0	62,3	109	6,2
5CuO/CeO ₂ -DEP	34,3	4,9	39,1	71,2	9,5
5CuO/CeO ₂ -IMP	60	4,92	43	97	8,0

*Determinado por análise química elementar – ICP.

Os resultados mostrados na Tabela 5.4.1 estão em concordância com os dados fornecidos pelo DRX, onde nenhuma amostra apresentou tamanho médio de partícula de CuO superior a 10nm, que muitos autores consideram como tamanho limite de detecção pela técnica. Nota-se ainda que o catalisador preparado pelo método DEP foi o que apresentou menor valor de área superficial específica, e conseqüentemente menor dispersão metálica.

O catalisador 5CuO/CeO₂-PEC não apresentou uma área superficial específica alta, porém mostrou uma boa dispersão e tamanho de partícula um pouco maior que a dos sólidos 5CuO/CeO₂-COP e 5CuO/CeO₂-IMP. Pode-se dizer que a método de adição do precursor da fase ativa ao suporte favoreceu a dispersão das partículas metálicas. Outro fato importante que pode ser observado é que a dispersão no sólido preparado por deposição-precipitação é muito inferior à das outras amostras. Conseqüentemente, a ASM e TM também são desfavorecidos. O fato do catalisador 5CuO/CeO₂-DEP ter apresentado desempenho catalítico inferior aos preparados por outros métodos está relacionado com a menor dispersão e maior tamanho de partícula metálica, desfavorecendo o efeito sinérgico cobre/céria. Esta análise reforça o fato da atividade catalítica estar ligada ao tamanho de partícula do sólido (detectadas pelas análises térmicas e indiretamente confirmadas pelo DRX) e, simultaneamente, à dispersão.

Através das análises de redução a temperatura programada (H₂-RTP) pode-se identificar as espécies presentes são redutíveis no intervalo de

temperatura tratado. A Figura 5.4.3 mostra os perfis de redução a temperatura programada dos sólidos.

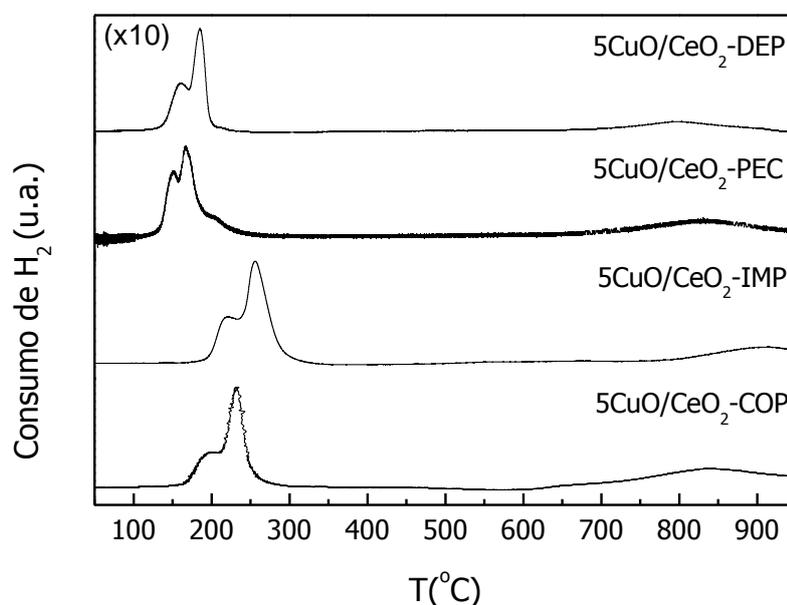


Figura 5.4.3. Perfis de H₂-RTP dos catalisadores calcinados.

Nos resultados apresentados podem ser identificados picos característicos de redução dos óxidos de cobre (entre 139-250°C) e de cério (entre 812-911°C).

A redução do óxido de Cu²⁺ a Cu⁰, apresentada na Figura 5.4.3, é caracterizada pelo aparecimento de dois picos, o primeiro (α) a $T_R \approx 140-220^\circ\text{C}$ e o de maior temperatura (β) a $T_R \approx 178-250^\circ\text{C}$, que se referem, respectivamente, a espécies de cobre com tamanho de partícula pequeno, e a partículas de CuO ligadas fortemente ao suporte céria.

O catalisador preparado por deposição-precipitação é o que apresenta menores temperaturas de redução das espécies de cobre, porém é também o que apresenta menor consumo de H_2 (uma vez que o sinal do perfil de H_2 -RTP está multiplicado por 10), indicando que as espécies metálicas neste sólido estão menos expostas na superfície, como detectado pela análise de área metálica.

As temperaturas de redução das espécies de cobre apresentadas pelos catalisadores estão em faixas menores que os encontrados na literatura [41, 46, 49] reflexo da boa dispersão das partículas do cobre na superfície e do pequeno tamanho de partícula metálica.

O pico de alta temperatura (acima de 800°C) é atribuído à redução da céria *bulk*. No catalisador $5\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-PEC}$, a redução da céria se deu em temperatura menor que nos catalisadores $5\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-IMP}$ e $5\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-COP}$, indicando que neste catalisador a céria tem maior facilidade de redução.

As diferenças morfológicas apresentadas pelos catalisadores de acordo com o método de preparação também são apontadas pelas técnicas de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura, e os resultados estão apresentados nas Figuras 5.4.4 e 5.4.5, respectivamente.

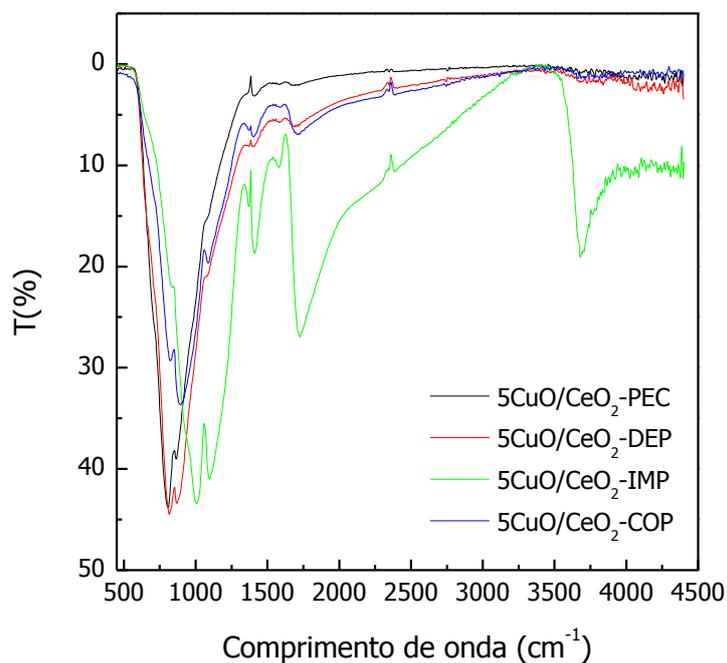


Figura 5.4.4. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores suportados.

Observa-se através da Figura 5.4.4 que todos os catalisadores apresentam as mesmas bandas de absorção, embora estejam deslocadas para maiores ou menores comprimentos de onda, conforme o método de preparação empregado, exceto para o sólido preparado por impregnação, onde a banda com comprimento de onda em cerca de 3600cm^{-1} aparece, indicando que as espécies presentes são as mesmas. O deslocamento das bandas para o vermelho, ou seja, para maiores comprimentos de onda, apresentado especialmente pelo sólido preparado por impregnação, pode ser devido a efeito de contaminação durante a preparação da amostra para este ensaio. Como já

comentado em outros capítulos, as bandas que aparecem a 3600cm^{-1} e 1700cm^{-1} correspondem a O-H, $\nu(\text{OH})$, estiramento da água e a ligação dos grupos OH adsorvidos, o que pode ser um indicativo que a superfície destes materiais estaria hidratada [54, 56-57]. As bandas centradas a 1043 e 883cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C-O}$ e $\delta\text{-CO}_3^{-2}$ respectivamente e as bandas que são encontradas a 2360cm^{-1} são devido ao CO_2 adsorvido do meio atmosférico [54, 56].

As diferenças morfológicas também podem ser constatadas por micrografias apresentadas na Figura 5.4.5. Nota-se nos sólidos preparados por citrato e co-precipitação um aspecto esponjoso, decorrente do processo de preparação dos sólidos, enquanto os preparados por impregnação e deposição-precipitação apresentam o aspecto de placas bem definidas. Como já comentado em capítulo anterior, a geometria das partículas pode levar a exposição de planos preferenciais que favorecem a atividade do catalisador na reação PROX-CO.

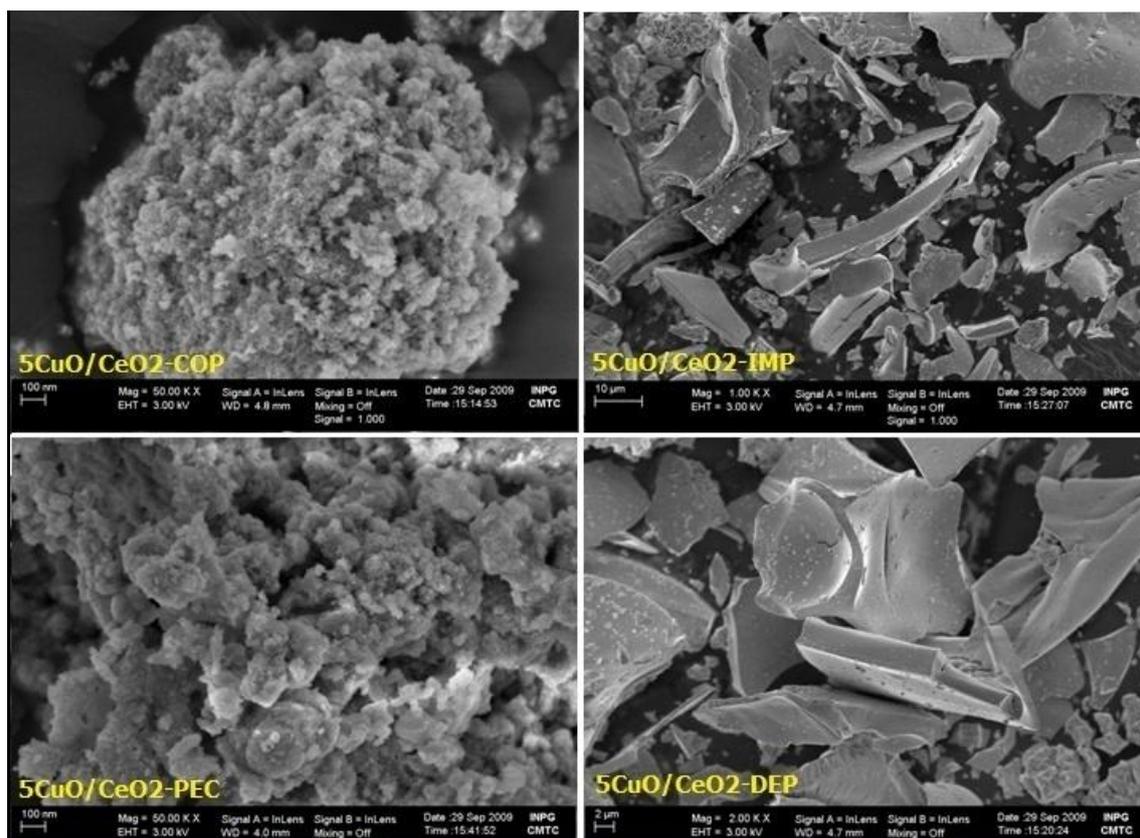


Figura 5.4.5 – Micrografias dos sólidos calcinados.

5.4.4. CONCLUSÕES

Pode-se observar que, de acordo com o método de preparação, os catalisadores apresentaram características como tamanho de partícula, dispersão metálica e morfologia que favorecem a interação metal-suporte e, portanto, a atividade e seletividade na reação PROX.

Uma vez que diversos autores apontam que é na interface metal-suporte que ocorre a reação de oxidação do CO, a maior dispersão do metal no suporte

e a presença de espécies de CuO que se reduzem a temperaturas mais baixas (com menores tamanhos de partícula) e que são melhores adsorventes de CO justificam o melhor desempenho do catalisador preparado por impregnação frente aos demais e, principalmente, frente ao obtido por deposição-precipitação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados deste trabalho mostraram que o sistema Cu-O-Ce é ativo e seletivo para a reação de oxidação preferencial do CO. As propriedades redox da céria, que possibilitam armazenar e liberar oxigênio, são favorecidas com a adição de cobre. Os resultados dos estudos apresentados nos capítulos anteriores revelam a influência do suporte, do teor metálico, do método de preparação do suporte e do método de preparação dos catalisadores na reação de oxidação preferencial do CO. Os resultados mostraram a forte interação metal-suporte presente nos catalisadores suportados em céria foi de extrema importância para a boa atividade destes sólidos, comparados com os catalisadores suportados em alumina ou céria/alumina. E o método de preparação do suporte céria influencia na dispersão do metal sobre o suporte e a morfologia das partículas do suporte e do catalisador suportado. O baixo teor metálico promove uma melhor dispersão do sítio ativo na superfície favorecendo a atividade e seletividade catalítica. E o método de preparação define propriedades importantes do sistema catalisador-suporte.

O estudo do efeito do teor metálico mostrou que o catalisador com 1% de CuO é o mais ativo e seletivo para a PROX-CO principalmente a baixa temperatura reacional. O baixo teor metálico favoreceu a formação de

pequenas partículas metálicas que foram finamente depositadas na superfície catalítica, conforme indicado pelas técnicas de caracterização. Este catalisador apresentou melhor dispersão, menor tamanho de partícula e espécies de CuO mais fáceis de serem reduzidas (adsorvem melhor o CO) quando comparado com os catalisadores com teor metálico de 2,5 e 5%, embora estes outros sólidos também apresentassem bom desempenho catalítico. À baixas temperaturas reacionais ficou nítido o desempenho superior do catalisador com teor metálico de 1%, fato este desejável para a aplicação nas células PEMFC.

Com relação ao efeito do suporte, verificou-se que no catalisador suportado em céria a interação metal-suporte acompanhada da alta dispersão do metal favoreceu o desempenho catalítico diante dos catalisadores suportados em alumina ou céria/alumina. Além de mais ativos e seletivos, estes apresentaram melhores resultados em temperaturas baixas, o que é desejável para a aplicação em sistemas de geração de energia elétrica contendo células PEMFC.

O estudo do efeito do método de preparação da céria mostrou que o método hidrotérmico levou a um suporte com morfologia na forma de plaquetas enquanto o preparado pelo método da precipitação convencional tem a morfologia mais esponjosa. Estas características distintas, associadas a outras, tais como tamanho de partícula e dispersão metálica, levaram o catalisador CuO/CeO₂-HT a um melhor desempenho catalítico, ou seja, maior conversão de CO e maior seletividade a CO₂.

O método de adição da fase ativa aos suportes levou a diferenças morfológicas, que acabam interferindo na atividade catalítica dos sólidos. Os métodos de impregnação e citrato produziram catalisadores mais eficientes para a PROX-CO, pois propiciaram uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte, favorecendo o mecanismo de reação.

Teste de estabilidade de 12 horas com o catalisador $1\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-IMP}$ mostrou que não houve alterações significativas na conversão e na seletividade, mostrando este é estável na reação de PROX-CO durante todo o período experimental.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Verificou-se ao longo dos capítulos apresentados que o sistema Cu-O-Ce é ativo e seletivo para a reação de PROX-CO. Além disso, o sistema é estável e tem propriedades desejáveis quando o objetivo é aplicação nas células PEMFC. A caracterização através da mobilidade de O₂ traria informações quantitativas a respeito da propriedade redox da célula, e seria de grande importância para o entendimento do comportamento catalítico. Através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância difusa (DRIFTS-CO) pode-se estudar a interação dos reagentes com a superfície do catalisador, especialmente o CO. Através das técnicas de XANES/EXAFS-PROX operando na borda da célula, pode-se avaliar as possíveis modificações dos ciclos redox ao longo do processo de reação.

A realização da PROX-CO em conjunto com alguma técnica de caracterização *in situ* (DRIFTS-CO, Espectroscopia de Massa, DRX) pode se mostrar interessante, uma vez que seria possível monitorar mudanças nas propriedades dos sólidos no tempo real em que elas ocorrem. Isso facilitaria ainda mais o entendimento da reação em si e a otimizaria os procedimentos que visem melhorar o desempenho dos catalisadores.

O sistema Cu-O-Ce também tem bom desempenho nas reações de deslocamento gás-água (*shift*). Testes catalíticos deste sistema na reação de *shift* seriam interessantes e os resultados são promissores.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ghenciu, A. F.; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 2000, 389.
- [2] Liu, Y.; Fu, Q.; Stephanopoulos, M. F.; *Catal. Today* 2004, 241.
- [3] Park, J. W.; Jeong, J. H.; Yoon, W. L.; Kim, C. S.; Lee, D. K.; Park, Y.; Rhee, Y. W.; *Int. J. Hydrogen Energy* 30 2005, 209.
- [4] Lee, H. C.; Kim, D. H.; *Catal Today* 132 2008, 109.
- [5] Ko, E.; Park, E. D.; Seo, K. W.; Lee, H. C.; Lee, D.; Kim, S; *Catal. Today* 116 2006, 377.
- [6] Martinez-Arias, A.; Hungria, A.B.; Fernandez-Garcia, M.; Conesa, J.C.; Munuera, G.; *J. Power Sources* 151 2005, 32.
- [7] Oh, S. H.; Sinkevitch, R. M.; *J. Catal.* 142 1993.
- [8] Moretti, E.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Frattini, R.; Polizzi, S.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; *Appl. Catal. B: Envir.* 2007, 149.
- [9] Parinyaswan, A.; Pongstabodeea, S.; Luengnaruemitchai, A.; *Int. J. Hydrogen Energy* 31 2006, 1942.

- [10] Kwak, C.; Park, T.; Suh, D. J.; Appl. Catal. A: General 278 2005, 181.
- [11] Marban, G.; Fuertes, A. B.; Appl. Catal. B: Envir. 57 2005, 43.
- [12] Shanghong, Z.; Xué, B.; Xiaoyan, W.; Wenguo, Y.; Yuan, L.; J. Rare Earths 24 2006, 177.
- [13] Donga, X.; Zou, H.; Lin, W.; Int. J. Hydrogen Energy 31 2006, 2337.
- [14] Moretti, E.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Montanari, T.; Busca, G.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Frattini, R.; Appl. Catal. A: General 2008, 46.
- [15] Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; Quim. Nova 1989, 12.
- [16] Martinez-Arias, A.; Fernández-Garcia, M.; Soria, J.; Conesa, J. C.; J. Catal. 182 1999, 367.
- [17] Roberts, G. W.; Chin, P.; Sun, X.; Spivey, J. J.; Appl. Catal. B: Environ. 46 2003, 60.
- [18] Chung, L.; Yeh, C.; Catal. Commun. 9 2008, 670.
- [19] Zhang, Y.; Liang, H.; Gao, X. Y.; Liu, Y.; Catal. Commun. 2009, 1432.
- [20] Sedmak, G.; Hocevar, S.; Levec, J.; J. Catal. 213 2003, 135.
- [21] Kwak, C.; Park, T.; Suh, D. J.; Appl. Catal. A: General 278 2005, 181.

- [22] Roberts, G. W.; Chin, P.; Sun, X.; Spivey, J. J.; Appl. Catal. B: Environ. 46 2003, 601.
- [23] Deng, W.; Jesus, J.; Saltsburg, H.; Appl. Catal. A: General 291 2005, 126.
- [24] Li, W.; Gracia, F. J.; Wolf, E. E.; Catal. Today 81 2003, 437.
- [25] Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Catal. Today 113 2006, 182.
- [26] Moreau, F.; Bond, G.; Catal. Today 114 2006, 362.
- [27] Manzoli, M.; Monte, R. D.; Boccuzzi, F.; Coluccia, S.; Kaspar, J.; Appl. Catal. B: Environ. 61 2005, 192.
- [28] Tang, X.; Zhang, B.; Li, Y.; Xu, Y.; Xin, Q.; Shen, W.; Catal. Today 2004, 93, 191.
- [29] Ratnasamy, R.; Srivinas, D.; Satyanarayana, C. V. V.; , Manikandan, P.; Senthil Kumaran, R. S; Sachin, M.; Shetti, V. N.; J. Catal. 2004, 221, 455.
- [30] Zhou, K.; Xu, R.; Sun, X.; Chen, H.; Tian, Q.; Shen, D.; Li, Y.; Catal. Lett. 101 2005, 3.
- [31] Queiroz, C. A. S.; Ávila, D. M.; Abrão, A.; Muccillo, E. N. S.; Ceramica 47 2001, 301.
- [32] Martins. T. S.; Isolani, P. C.; Quim. Nova 28 2005, 111.
- [33] Domingues, S.; Pereira, T. J.; Florentino, A. O.; Cavalheiro, A. A.; Saeki, M. J.; Cerâmica 53 2007, 205.

- [34] Ferreira, A. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [35] Riguetto, B. A.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sao Carlos, 2005.
- [36] Santos, L. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [37] Ciola, R.; Fundamentos de Catálise, Editora da Universidade de São Paulo, 1ª Edição, 1981.
- [38] Gervasini, A.; Bennici, S.; Appl. Catal. A: General 28 2005, 199.
- [39] Avgouropoulos, G.; Papavasiliou, J.; Tabakova, T.; Idakiev, V.; Ioannides, T.; Chemical Engineering Journal 2006, 41.
- [40] Ayastuy, J.L.; Gurbani, A.; Gonzalez-Marcos, M.P.; Gutierrez-Ortiz, M.A.; Int. J. Hydrogen Energy 35 2010, 1232.
- [41] Zhu, P.; Li, J.; Zuo, S.; Zhou, R.; Appl. Surface Science 2008, 2903.
- [42] Moretti, E.; Storaro, L.; Talon, A.; Lenarda, M.; Catal. Commun. 2009, 522.
- [43] Liu, Z.; Zhou, R.; Zheng, X.; J. Natural Gas Chemistry 2008, 125.
- [44] Polster, C. S.; Nair, H.; Baertsch, C. D.; J. Catal. 2009, 308.
- [45] Gurbania, A.; Ayastuya, J. L.; Gonzalez-Marcosa, M. P.; Herrero, J. E.; Guilb. J. M.; Int. J. Hydrogen Energy 3 2009, 547.

- [46] Hornés, A.; Bera, P.; Cámara, A. L.; Gamarra, D.; Munuera, G.; J. Catal. 268 2009, 367.
- [47] Chung, L.; Yeh, C.; Catal. Commun. 9 2008, 670.
- [48] Mai, L.; Mengfei, F. P.; Journal of Rare Earths 24 2006, 188.
- [49] Djinovic, P.; Batista, J.; Pintar, A.; Catal. Today 145 2009, 5191.
- [50] Hua, C.; Zhu, Q.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Microporous and Mesoporous Materials 113 2008, 427.
- [51] Luo, M.; Zhong, Y.; Yuan, X.; Zheng, X.; Appl. Catal. A: General 162 1997, 121.
- [52] Caputo, T.; Lisi, L.; Pirone, R.; Russo, G.; Appl. Catal. A: General 348 2008, 42.
- [53] Xiaoyuan, J.; Guanglie, L.; Renxian, Z.; Jianxin, M.; Yu, C.; Xiaoming, Z.; Appl. Surface Science 173 2001, 208.
- [54] Martinez-Arrias, A.; Gamarra, D.; Fernandez-Garcia, M.; Hornes, A.; Bera, P.; Koppány, Z.; Schay, Z.; Catal. Today 2009, 211.
- [55] Liu, Z.; Zhou, R.; Zheng, X.; J. Molecular Catalysis A: Chemical 267 2007, 137.
- [56] Cui, M. Y.; Yao, X. Q.; Dong, W. J.; Tsukamoto, k.; Li, C. R.; J. Crystal Growth 312 2010, 287.

- [57] Chang-Mao, H.; Powder Technology 196 2009, 56.
- [58] Wang, S.; Xu, H.; Qian, L.; Jia, X.; Wang, J.; Liu, Y.; Tang, W.; J. Solid State Chem. 182 2009, 1088.
- [59] Chen, L.; Li, L.; Li, G.; J. Alloys and Compounds 464 2008, 532.
- [60] Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y.; J. Catalysis 2005, 206.
- [61] Zheng, X.; Zhang, X.; Wang, X.; Wang, S.; Wu, S.; App. Catal. A: Gen. 295 2005, 142.
- [62] Zhou, K.; Xu, R.; Sun, X.; Chen, H.; Tian, Q.; Shen, D.; Li, Y.; Catal. Lett. 3 2005, 169.
- [63] Manzoli, M.; Monte, R. D.; Boccuzzi, F.; Coluccia, S.; Kaspar, J.; App. Catal. B: Environ. 61 2005, 192.
- [64] Gómez-Córtés, A.; Márquez, Y.; Arenas-Alatorre, J.; Diaz, G.; Catal. Today 133 2008, 743.
- [65] Tang, X.; Zhang, B. ; Li, Y.; Xu, Y.; Xin, Q.; Xhen, W.; Catal. Today 93 2004, 191.
- [66] Ratnasamy, P.; Srinivas, C.; Satyanarayana, C. V. V.; Manikandan, P.; Kumaran, R. S. S. S.; Sachin, M.; Shetti, V. N.; J. Catal. 221 2004, 455.
- [67] Cheekatamarla, P. K.; Epling, W. S.; Lane, A. M.; J. Power Sources 147 2005, 178.

- [68] Moretti, E.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Montanari, T.; Busca, G.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Frattini, R.; *App. Catal. A: Gen.* 335 2008, 46.
- [69] Shanghong, Z.; Xue, B.; Xiaoyan, W.; Wenguo, Y.; Yuan, L.; *J. Rare Earths* 24 2006, 177.
- [70] Chung, L.; Yeh, C.; *Catal. Commun.* 9 2008, 670.
- [71] Velu, S.; Suzuki, K.; Gopinath, C. S.; Yoshida, H.; Hattori, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 2002, 1990.
- [72] Mariño, F.; Descorme, C.; Duprez, D.; *App. Catal. B: Environ.* 58 2005, 175.
- [73] Gamarra, D.; Munuera, A. B.; Hungria, J. A.; Rodriguez, A.; Martinez-Arias, J.; *Phys. Chem. C.* 2007, 111, 11026.
- [74] Xiaoyuan, J.; Guanglie, L.; Renxian, Z.; Jianxina, M.; Yu, C.; Xiaoming, Z.; *Appl. Surface Science* 173 2001, 208.
- [75] Zec, S.; Boskovic, S.; Kaluperovic, B.; Bogdanov, Z.; Popovic, N.; *Ceramics International* 35 2009, 195.
- [76] Li, L.; Van der Biest, O.; Vleugels, J.; *Solid State Sciences* 7 2005, 539.
- [77] Ramaswamy, V.; Malwadkar, S.; Chilukuri, S.; *App. Catal. B: Envir.* 84 2008, 21.

- [78] Amin, N. A. S.; Tan, E. F.; Manan, Z. A.; App. Catal., B 43 2003, 57.
- [79] Guo, M. N.; Guo, C. X.; Jin, L. Y.; Wang, Y. J.; Lu, J. Q.; Luo, M. F ; Mater. Lett. 64 2010, 1638.
- [80] Yee, A.; Morrison, S.J.; Idriss, H.; Catal. Today 63 2000, 327.
- [81] Zec, S.; Boskovic, S.; Kaluperovic, B.; Bogdanov, Popovic, Z. N.; Ceram. Int. 35 2009, 195.
- [82] Zhang, W.J.; Dey, S. P.; Deevi, S.; App. Catal., A 2005, 201.

ANEXO A

ANÁLISE DOS EFLUENTES

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

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados. Os componentes gasosos eram adsorvidos e separados através de duas peneiras moleculares 13X, para reter CO, H₂ e N₂, e uma outra coluna PORAPAK-N para reter dióxido de carbono. Os efluentes eram encaminhados a dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 mL/min, separados em uma coluna 13X em série com a PORAPAK-N, e outro, usando o nitrogênio como gás de arraste, a 25 mL.mim-1.

Os esquemas de montagens das colunas e das válvulas estão ilustrados nas Figuras A1, A2 e A3.

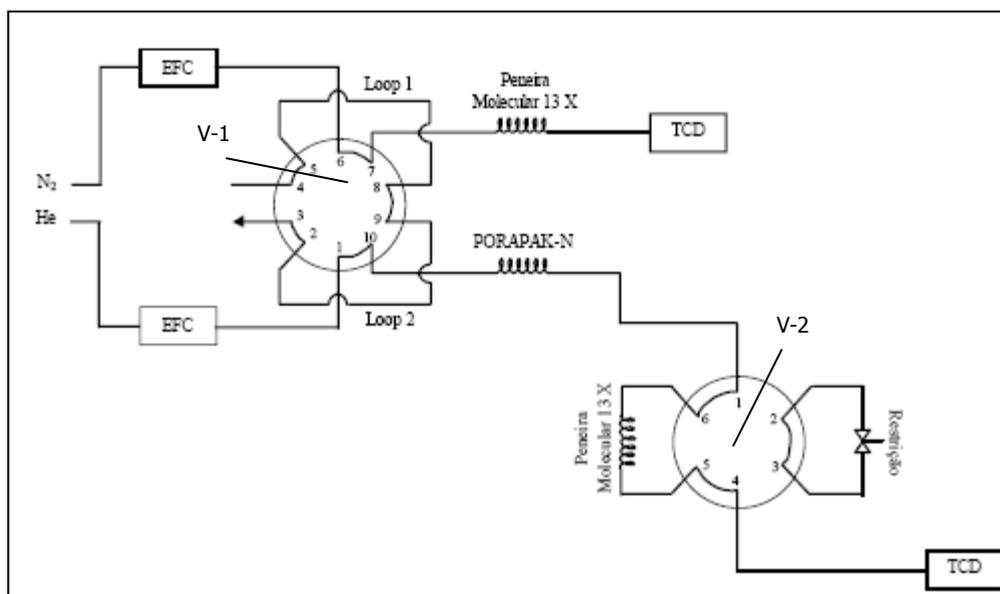


Figura A1. Válvulas cromatográficas com o sistema de injeção na posição repouso.

O esquema apresentado na Figura A1 mostra o sistema em posição de repouso, ou seja, os gases de análise passam pelos loops 1 e 2, enquanto os gases de arraste passam pelos fornos EFC, colunas e detectores.

Quando a válvula V-1 é girada, o gás está injetado no cromatógrafo para análise. A válvula é girada no sentido horário, assumindo a posição de injeção (Figura A2), e assim os gases de arraste hélio e nitrogênio empurram os volumes dos loop em direção às colunas e aos detectores. Com isso, o hidrogênio fica retido na coluna 13X após o loop 1, e de acordo com seu tempo de residência ele sai e é identificado no detector de condutividade térmica.

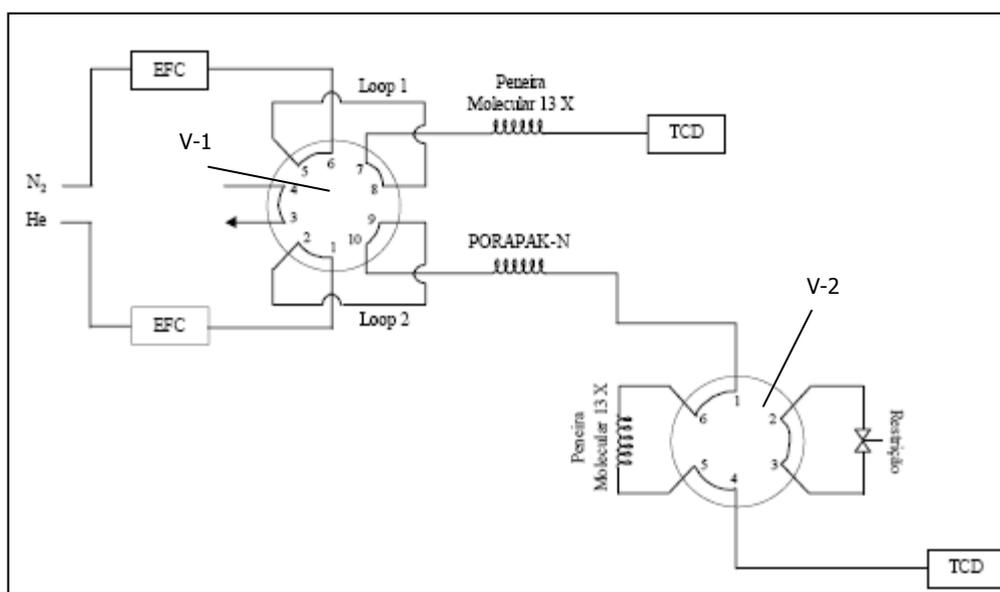


Figura A2. Válvulas cromatográficas na posição de injeção.

Na seqüência do loop 2, os gases arrastados pelo hélio encontram-se na PORAPAK-N, retendo o dióxido de carbono. Os outros gases que não ficaram retidos na peneira passarão então pela 13X, separando-se em oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono.

Após a análise do monóxido de carbono, a válvula V-2 é virada (Figura A3) para análise do dióxido de carbono. Um software foi usado para calcular as áreas referentes a cada gás no cromatograma.

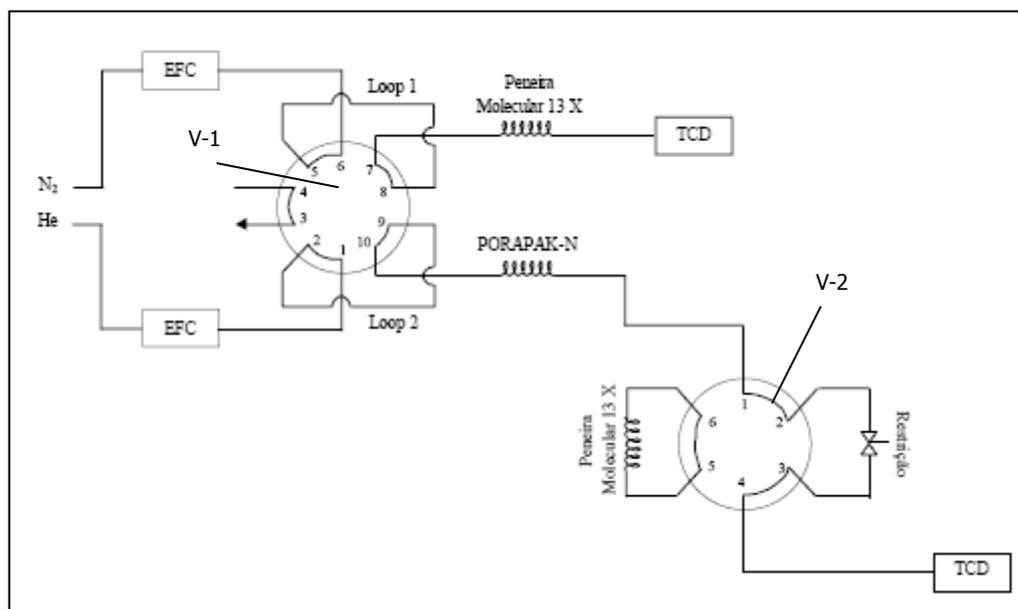


Figura A3 – Válvulas cromatográficas com o sistema de injeção na posição de virada de válvula V-2.

Foram utilizadas as seguintes condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste (Front): hélio (Loop 1);
- Gás de arraste (Middle): nitrogênio (Loop 2);
- Vazão dos gases de arraste: 25 mL/min;
- Temperatura das colunas: 45°C;
- Temperatura dos injetores: 140°C;

- Temperatura dos detectores: 150°C;
- Temperatura dos filamentos dos detectores: 250°C.

ANEXO B**LINHA DE REAÇÃO**

O esquema da linha de reação utilizada durante os experimentos é apresentado na Figura B1.

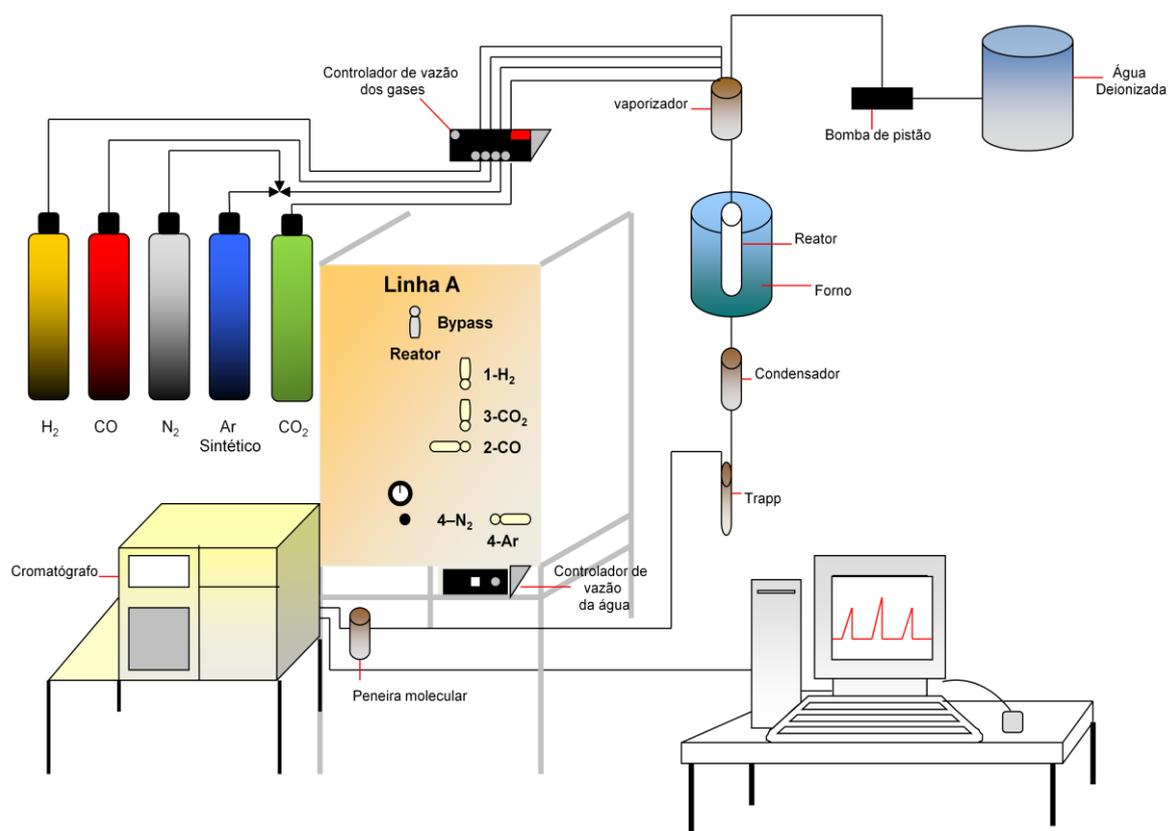


Figura B1. Esquema representativo da linha de reação.

Os ensaios de oxidação preferencial do monóxido de carbono foram efetuados em micro-reator tubular de leito fixo construído em vidro e utilizando lã de quartzo como apoio para o catalisador.

A quantidade de sólido testada foi sempre de 400 mg do catalisador. O leito do reator era formado pela lã de quartzo e o catalisador. O reator foi posicionado verticalmente no interior do forno e um termopar foi posicionado para medir a temperatura do leito. Para verificar possíveis vazamentos, pressurizava-se a linha de reação com hidrogênio. Verificada a situação, despressuriza-se a linha por intermédio de uma válvula do tipo agulha, permitindo-se a passagem do hidrogênio ao reator e partindo-se para a ativação do catalisador.

Para a ativação *in situ*, um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de hidrogênio foi utilizado. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹ e o sistema foi aquecido a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 300°C, por 2 horas. Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica.

Após a ativação, pressurizava-se o reator a uma pressão relativa de 0,4 bar com o próprio hidrogênio, deixando-o em atmosfera redutora, e utilizando-se um *by-pass* ao reator, ajustavam-se as vazões do ar sintético, da mistura CO/N₂ e do hidrogênio. Para o ensaio com alimentação com vapor d'água e CO₂, fez-se os ajustes dos gases da mesma maneira, com a ressalva de que a H₂O chega ao reator através de uma bomba dosadora de alta precisão previamente ajustada para a vazão requerida. Por ser um gás criogênico, para a utilização do CO₂ faz-se necessária a utilização de uma serpentina que

mantinha o gás aquecido durante o percurso até a chegada ao reator. Ajustadas as vazões adequadas à reação de PROX-CO, os gases eram injetados no cromatógrafo para se obter o "branco".

Depois de feitas as injeções do branco, o reator foi despressurizado, mudando-se o fluxo dos gases da posição by-pass para a de alimentação do reator, dando início à reação. Para o sistema entrar em regime permanente, um tempo de aproximadamente 30 minutos era necessário. Assim, depois de estabilizado o sistema, iniciavam-se as injeções, ajustando a pressão de entrada, no cromatógrafo, dos gases efluentes do reator. Os seguintes gases eram alimentados ao reator: CO (na forma de mistura gasosa, 10% CO/N₂, fluxo 4 mL.min⁻¹ de CO), H₂ (fluxo de 50 mL.min⁻¹) e oxigênio (na forma de ar sintético, fluxo de 2 mL.min⁻¹ O₂) e quando indicado H₂O (vapor, fluxo de 10 mL.min⁻¹) e CO₂ (fluxo de 15 mL.min⁻¹).

A composição dos gases efluentes, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e metano, foi determinada através do método do padrão externo. Os cálculos das composições molares foram realizados segundo método sugerido pelo manual da estação de trabalho fornecida pela VARIAN (Equação B1). Esta equação relaciona as áreas dos picos nos cromatogramas de cada gás, com as frações molares.

$$x_i = \frac{A_i \cdot Fator_i}{DIV \cdot 1000} \cdot MULT \text{ (Equação B1)}$$

onde:

x_i = fração molar da substância i (%);

A_i = área sob o pico do cromatograma para a substância i ;

$Fator_i$ = fator de resposta térmica para substância i ;

DIV = divisor adotado igual a 1;

$MULT$ = multiplicador adotado igual a 1.

O fator de resposta térmica foi calculado experimentalmente utilizando-se mistura padrão de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Uma quantidade conhecida da mistura padrão (20/5/2/32 de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio para balanço) a uma pressão conhecida, foi injetada no cromatógrafo. Assim, a área dos picos resultantes foi aplicada à (Equação B2),

sugerida também pela estação de trabalho VARIAN, permitindo os cálculos dos fatores para os gases injetados.

$$Fator_i = \frac{[i] \cdot Q_p}{A_i} \cdot 10000 \text{ (Equação B2)}$$

onde:

- $[i]$ = concentração molar da substância i na mistura calibrada (%);
- Q_i = quantidade de amostra padrão injetada. Ajuste com o valor sugerido pelo manual igual a 1.

Os valores do fator de resposta térmica são apresentados na Tabela B.

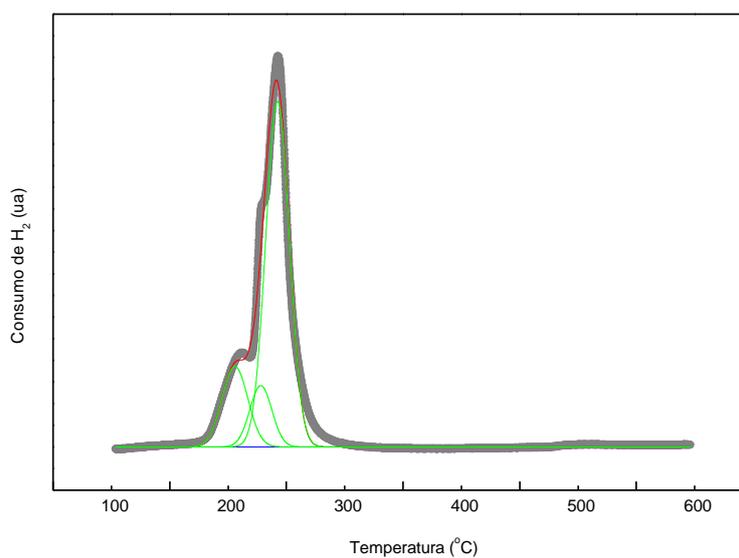
Tabela B – Fatores de resposta térmica.

<i>Gás</i>	<i>Fator de resposta térmica</i>
Oxigênio	$1,35.10^{-6}$
Hidrogênio	$3,88.10^{-7}$
Nitrogênio	$1,21.10^{-6}$
Metano	$1,66.10^{-6}$
Monóxido de Carbono	$1,93.10^{-6}$
Dióxido de Carbono	$1,05.10^{-6}$

Com os valores dos fatores de resposta térmica, tem-se os valores da fração molar de cada gás efluente. Através dos valores obtidos das frações molares, calcula-se o número de mols dos gases e assim a conversão e a seletividade.

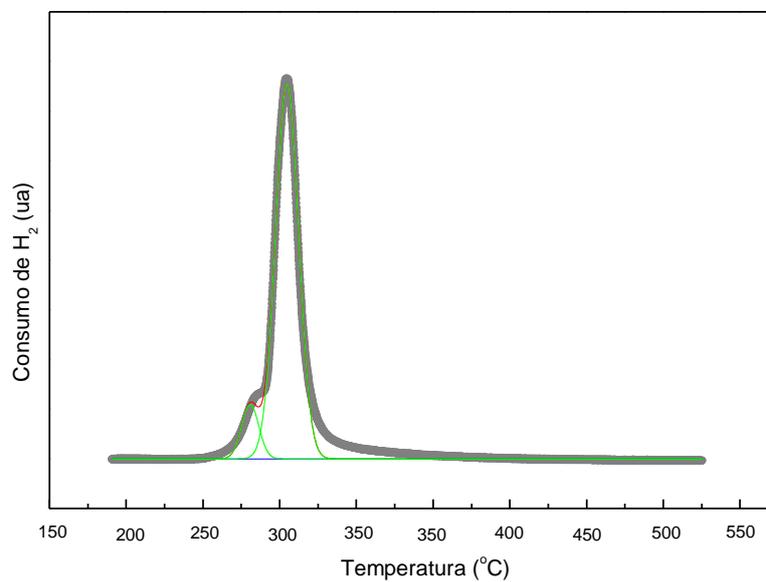
ANEXO C**S-RTP – QUANTIFICAÇÃO DOS DADOS.**

O resultado experimental quantitativo da análise de s-RTP para as amostras 5CuO/CeO₂-IMP e 2,5CuO/CeO₂-IMP estão apresentadas nas Figuras C1 e C2 respectivamente.

s-RTP₁5CuO/CeO₂ - IMP

Fitting Results

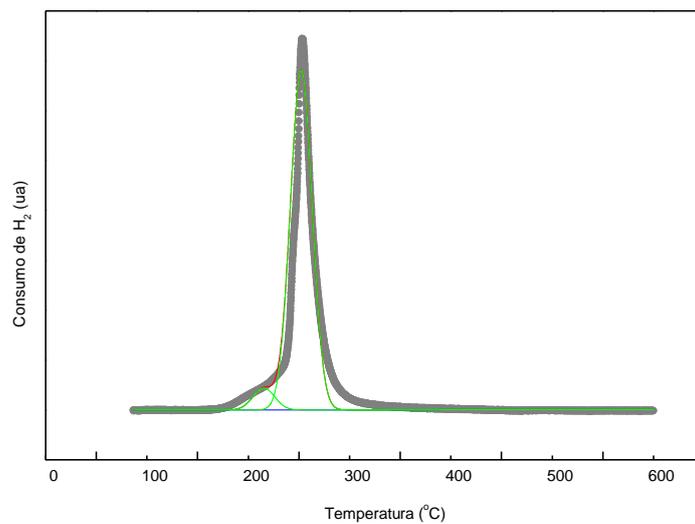
Peak #	AreaFit
1	10272.03042
2	6704.2894
3	40402.52044
	57378.84025

s-RTP₂ 5CuO/CeO₂-IMP

Fitting Results

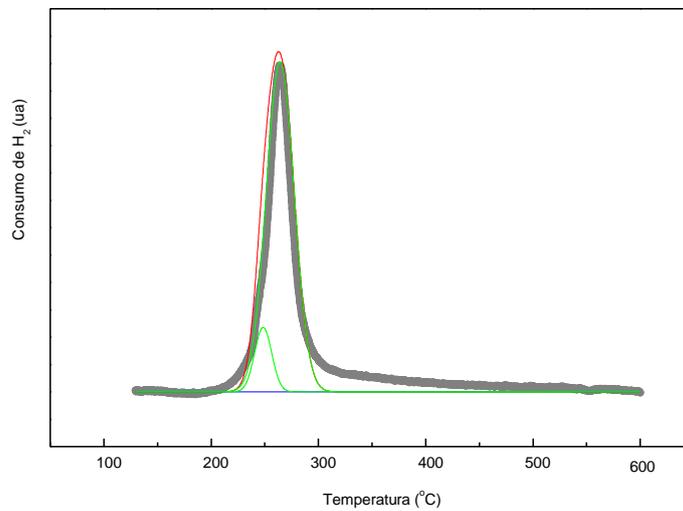
Peak #	AreaFitI
1	3825.44793
2	35508.659
	39334.10693

Figura C1: Análise de s-RTP da amostra 5CuO/CeO₂-IMP.

s-RTP₁2,5CuO/CeO₂-IMP

Fitting Results

Peak #	AreaFitI
1	2929.55976
2	45630.01019
	48559.56995

s-RTP₂2,5CuO/CeO₂-IMP

Fitting Results

Peak #	AreaFitI
1	2342.98774
2	19710.20953
	22053.19727

Figura C2: Análise de s-RTP da amostra 2,5CuO/CeO₂-IMP.