

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Au, Pd e Pt EM CATALISADORES
Cu/CeO₂ APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA A
BAIXA TEMPERATURA.

ALUNO: M. Sc. ANDRÉ LEOPOLDO MACÊDO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Au, Pd e Pt EM CATALISADORES
Cu/CeO₂ APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA A
BAIXA TEMPERATURA.**

Tese 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.

ALUNO: MSc. ANDRÉ LEOPOLDO MACÊDO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS

2008

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

S586ee

Silva, André Leopoldo Macêdo da.

Estudo do efeito da adição de Au, Pd e Pt em catalisadores Cu/CeO₂ aplicados à reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura / André Leopoldo Macêdo da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

138 f.

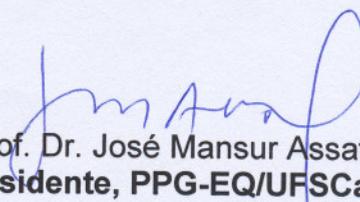
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catálise heterogênea. 2. Hidrogênio como combustível. 3. Catalisadores bimetálicos. 4. Metais nobres. 5. Catalisadores de cobre. 6. CeO₂. I. Título.

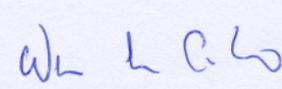
CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANDRÉ LEOPOLDO MACÊDO DA SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 03 DE JULHO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:



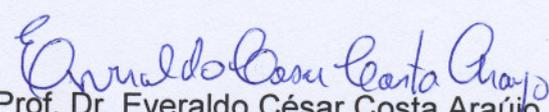
Prof. Dr. José Mansur Assaf
Presidente, PPG-EQ/UFSCar



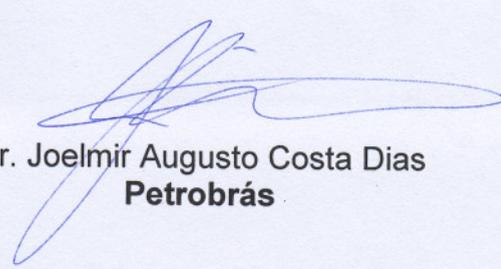
Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho
UFABC



Profa. Dra. Carla Eponina Hori
UFU



Prof. Dr. Everaldo César Costa Araújo
DEQ/UFSCar



Dr. Joelmir Augusto Costa Dias
Petrobrás

“Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar”

Chico Science

*Este trabalho é dedicado a meus
pais e irmãos que se fazem
presentes por meio de carinho e
apoio constante.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por tudo conquistado e por me guiar em segurança durante a execução deste trabalho.

À minha família, meus pais e irmãos que mesmo pela distância sempre mostraram-se presentes pelo apoio incondicional, carinho e confiança depositados em mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Mansur Assaf pela paciência e compreensão nos momentos difíceis e orientação segura e serena.

À Sania pelo amor, apoio e companheirismo por todo este tempo.

À Prof. Dra. Elisabete M. Assaf, à Dra. Luciene P. R. Profeti do Instituto de Química da USP-São Carlos pelas análises de EDX e pela oportunidade de realizar experimentos de RTP-XANES na linha DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncronon.

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto Nascente pelas análises de XPS.

Ao professor Everaldo César Costa Araújo pela ajuda com o programa AspenPlus11.1.

Aos técnicos e amigos Ademir, Espanhol, Oscar e Rômulo pela prontidão em ajudar na resolução de problemas no laboratório e nas análises de OTP, BET e RTP.

Aos meus parentes, tios, tias e primos que sempre me acompanharam durante a execução deste trabalho.

Aos amigos do DEQ Futebol Clube pelos momentos de descontração.

Aos amigos do LabCat que ajudaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho em especial a Karol, Letícia e Elizabeth pela disposição e ajuda na conclusão do mesmo.

A CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho foram preparados catalisadores Cu/CeO₂ dopados com Au, Pd ou Pt para aplicação na reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de *shift* ou pela sigla em inglês *WGSR* (water-gas shift reaction). O suporte CeO₂ foi preparado por quatro métodos diferentes: Co-precipitação com uréia (CeO₂-UGC), Hidrotérmico (CeO₂-HT), Precipitação com NH₄OH (CeO₂-P) e Pechini (CeO₂-Pe), sendo que também foi preparado um suporte CeO₂-ZrO₂ pelo método de Pechini (CeO₂-ZrO₂-Pe).

As sínteses dos catalisadores x% Cu/CeO₂ (x = 3, 5 ou 10% de Cu) foram realizadas por deposição-precipitação para obtenção de catalisadores suportados em CeO₂-UGC, CeO₂-HT ou CeO₂-P e por impregnação para catalisadores suportados em CeO₂-Pe ou CeO₂-ZrO₂-Pe, já a adições dos promotores Au, Pd ou Pt, em teores de 0,2, 0,5 ou 0,8% em massa, foram realizadas por deposição-precipitação.

Os suportes e os catalisadores suportados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica pelo método BET, espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS/EDX), redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada acompanhada por espectroscopia de absorção de raios X dispersivo (DXAS) e oxidação a temperatura programada (OTP).

Os catalisadores, previamente ativados, foram testados na reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura (entre 200-350°C) e os produtos formados foram analisados *online* por cromatografia gasosa.

Dos resultados obtidos observou-se que a adição de ZrO₂ ao CeO₂ levou à estabilização do suporte, evitando a diminuição da área superficial específica. A preparação do CeO₂ por precipitação com NH₄OH (CeO₂-P) resultou em um material com maior área superficial específica.

Verificou-se também que a adição dos promotores Au, Pd ou Pt resultou em aumento de atividade dos catalisadores com os teores de metal mais baixos (<3,0% m/m), já nas amostras com teores de metal acima de 5,0%,

apenas os catalisadores promovidos com Pd apresentaram desempenho catalítico igual ou superior aos dos catalisadores de cobre.

Foram observados comportamentos diferentes nos catalisadores bimetálicos em relação ao aumento do teor de promotor. Enquanto os catalisadores com Au apresentam uma diminuição da atividade com o aumento da quantidade adicionada, ocorreu o contrário com os catalisadores contendo Pd; as amostras contendo Pt mantiveram a atividade quase inalterada, em todos os teores estudados. Dentre os materiais testados, o Pd mostrou melhor desempenho, tanto como catalisador monometálico quanto como promotor dos catalisadores de cobre suportados.

ABSTRACT

Cu/CeO₂ catalysts doped with Au, Pd or Pt (WGSR) were prepared and applied in water gas shift reaction. The CeO₂ support was prepared by four different way: urea co-precipitation-gelation (CeO₂-UGC), hydrothermal method (CeO₂-HT), precipitation with NH₄OH (CeO₂-P) and Pechini method (CeO₂-Pe). The CeO₂-ZrO₂ oxide was prepared by Pechini (CeO₂-ZrO₂-Pe).

The Cu deposition was performed by deposition-precipitation on CeO₂-UGC, CeO₂-HT and CeO₂-P (3, 5 or 10wt% Cu/CeO₂) and by impregnation on CeO₂-Pe and CeO₂-ZrO₂-Pe. The Au, Pd and Pt (0,2, 0,5 or 0,8wt%) deposition was made by deposition-precipitation.

The supports and supported catalysts were characterized by X ray diffraction (XRD), BET specific surface area, X ray energy dispersive spectroscopy (EDS), temperature programmed reduction (TPR), X ray photoelectron spectroscopy (XPS), electronic transmission microscopy (TEM), temperature programmed reduction with dispersive X-ray absorption spectroscopy (TPR-DXAS) and temperature programmed oxidation (TPO).

The catalysts were tested in low-temperature water-gas shift reaction and the products were analyzed online by gas chromatography.

The results showed that the addition of ZrO₂ to CeO₂ avoided the decrease of specific surface area of support. The CeO₂-P support presented the higher specific surface area.

The addition Au, Pd or Pt increased the activity of the catalysts with lower amount metal (< 3,0 wt%). In the catalysts with metal amount higher than 0,5 wt% only the Pd promoted catalysts showed the same or higher activity than copper catalysts.

The bimetallic catalysts presented diverse behaviors. In the catalysts with Au the activity decreased with the increase of Au amount. On the other hand, the catalysts with Pd presented opposite performance, with the activity increasing when Pd amount increases. The Pt promoted catalysts do not showed activity changes with increase of Pt amount. The Pd showed the best performance among the materials tested as monometallic catalyst or as promoter in the copper catalysts.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Índice de Tabelas	vi
Índice de Figuras	vii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Mecanismo de reação.....	8
2.2. Suportes.....	13
2.3. Catalisadores Metálicos.....	17
3. Materiais e Métodos	30
3.1 Preparação dos Catalisadores.....	30
3.1.1 Preparação dos Suportes.....	30
3.1.2 Preparação dos Catalisadores Suportados.....	33
3.2 Caracterização dos Catalisadores.....	37
3.2.1 Medida de Área Superficial pelo método BET.....	37
3.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	39
3.2.3 Difração de Raios X (DRX).....	39
3.2.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	41
3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS).....	42
3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X Dispersivo (DXAS).....	42
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
3.2.8 Oxidação a Temperatura Programada (OTP).....	43
3.3 Testes Catalíticos.....	44
4. Resultados e Discussão	46
4.1 Parte 1.....	47
4.1.1 Fisissorção de N ₂	47
4.1.2 Difração de raios X (DRX).....	48
4.1.3 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	54
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	57
4.1.6 Oxidação a Temperatura Programada.....	60
4.1.7 Testes Catalíticos.....	62

4.2 Parte 2.....	67
4.2.1 Fisissorção de N ₂	67
4.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	70
4.2.3 Difração de raios-X.....	71
4.2.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	82
4.2.5 Espectroscopia de Absorção de raios X Dispersivo (DXAS).....	98
4.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	106
4.2.7 Testes Catalíticos.....	109
5. Conclusões.....	127
6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	129
7. Referências Bibliográficas.....	130

ÍNDICE DE TABELAS**Capítulo 2**

Tabela 2.1 – Frequência de reação dos catalisadores CuO/ZrO ₂	19
--	----

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Composição nominal dos catalisadores preparados.....	37
---	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Medida de Área Superficial Específica pelo método BET.....	47
---	----

Tabela 4.2 – Medida do tamanho médio de partícula usando a equação de Scherrer.....	53
---	----

Tabela 4.3 – Valores de Conversão do CO (%molar) por tempo de reação..	65
--	----

Tabela 4.4 – Análise estrutural por fisissorção de N ₂	68
---	----

Tabela 4.5 – Análises de EDX dos catalisadores suportados.....	70
--	----

Tabela 4.6 – Tamanho médio de partícula medido usando a equação de Scherrer.....	75
--	----

Tabela 4.7 – Grau de redução dos catalisadores usados na segunda parte do trabalho.....	83
---	----

Tabela 4.8 – Valores de Energia de Ligação.....	106
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 – Esquema simplificado de uma célula a combustível.....	4
Figura 2.2 – Esquema para produção de H ₂ para uma PEMFC a partir de CH ₄	6
Figura 2.3 – Concentrações de equilíbrio para reação de <i>shift</i> em função da temperatura.....	7
Figura 2.4 – Esquema do mecanismo associativo sugerido para reação de <i>shift</i>	8
Figura 2.5 – Esquema do mecanismo de oxi-redução em catalisadores Cu/CeO ₂ para reação de <i>shift</i>	10
Figura 2.6 – Esquema do mecanismo de reação associativo.....	11
Figura 2.7 – Esquema da formação dos grupos OH na superfície da CeO ₂	12
Figura 2.8 – Conversão de CO com a temperatura de reação: 1-AuCeDP; 1'-AuCeMDP; 2-CuCeDP; 2'-CuCeMDP; 3-AgCeDP; 3'-AgCeMDP; 4-CeO ₂	14
Figura 2.9 – Modelos estruturais de nanocristais de céria (a) nanopartículas de céria (b) bastonetes de céria.....	15
Figura 2.10 – MET dos catalisadores: (a) CuO/CeO ₂ nanopartículas e (b) CuO/CeO ₂ bastonetes.....	16
Figura 2.11 – Curvas de atividade dos catalisadores Cu/ZrO ₂ e Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ na reação de <i>shift</i> . Reagentes: 100 mL.min ⁻¹ (2%CO, 10%H ₂ O, N ₂ -balanço); cat.: 300 mg, 0.15–0.18 mm 0.15–0.18 mm.....	18
Figura 2.12 – Perfis de RTP de catalisadores CuO/CeO ₂ e CuO/CeO ₂ dopados....	20
Figura 2.13 – Perfil de RTP dos catalisadores calcinados a (a)500 °C, (b)700 °C, (c)800 °C e (d)900 °C.....	23

Capítulo 4

Figura 4.1 – Difractogramas dos suportes CeO ₂ -HT, CeO ₂ -UGC, CeO ₂ -Pe e Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe.....	49
Figura 4.2 – Difractogramas dos catalisadores antes da reação de <i>shift</i> . (a) 5% CuO/CeO ₂ -HT, (b) 10%CuO/CeO ₂ -HT, (c) 5%CuO/CeO ₂ -UGC, (d) 10%CuO/CeO ₂ -UGC, (e) 5%CuO/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe, (f) 10%CuO/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe, (g) 5%CuO/CeO ₂ -Pe e (h) 10%CuO/CeO ₂ -Pe.....	50
Figura 4.3 – Difractogramas dos catalisadores após a reação de <i>shift</i> . (a) 5%Cu/CeO ₂ -HT, (b) 10%Cu/CeO ₂ -HT, (c) 5%Cu/CeO ₂ -UGC, (d) 10%Cu/CeO ₂ -UGC, (e) 5%Cu/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe, (f) 10%Cu/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe, (g) 5%Cu/CeO ₂ -Pe e (h) 10%Cu/CeO ₂ -Pe.....	51

Figura 4.4 – Perfis de RTP dos suportes $\text{CeO}_2\text{-HT}$, $\text{CeO}_2\text{-UGC}$, $\text{CeO}_2\text{-Pe}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$	54
Figura 4.5 – Perfis de RTP dos catalisadores suportados com 5% de Cu.....	55
Figura 4.6 – Perfis de RTP dos catalisadores suportados com 10% de Cu.....	56
Figura 4.7 – Micrografias da amostra 5.0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-HT}$	58
Figura 4.8 – Micrografias da amostra 5.0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-UGC}$	59
Figura 4.9 – Perfis de OTP dos catalisadores de cobre suportados.....	60
Figura 4.10 – Curvas de conversão com a variação da velocidade espacial de CO. Catalisador 10%Cu/ $\text{CeO}_2\text{-UGC}$	62
Figura 4.11 – Conversão de CO em função da temperatura com catalisadores Cu/ CeO_2 e Cu/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com 5 e 10% de Cu.....	64
Figura 4.12 – Difrátogramas dos suportes $\text{CeO}_2\text{-P}$ e $\text{CeO}_2\text{-HT}$	72
Figura 4.13 – Difrátogramas dos catalisadores com diferentes teores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ e $\text{CeO}_2\text{-HT}$	73
Figura 4.14 – Difrátogramas dos catalisadores de Cu dopados com Au, Pd ou Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$	74
Figura 4.15 – Difrátogramas dos catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ e dopados com diferentes teores de Au.....	76
Figura 4.16 – Difrátogramas dos catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ dopados com diferentes teores de Pt.....	77
Figura 4.17 – Difrátogramas dos catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ dopados com diferentes teores de Pd.....	78
Figura 4.18 – Difrátogramas dos catalisadores de Au, Cu, Pd e Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$	79
Figura 4.19 – Difrátogramas de catalisadores com 4,5% de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ dopados com Au, Pd ou Pt.....	80
Figura 4.20 – Difrátogramas dos catalisadores com 9.5% de Cu dopados com Au, Pd ou Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$	81
Figura 4.21 – Perfis de RTP dos suportes $\text{CeO}_2\text{-P}$ e $\text{CeO}_2\text{-HT}$	86
Figura 4.22 – Perfis de RTP dos catalisadores com diferentes teores de Cu.....	87
Figura 4.23 – Perfis de RTP de catalisadores com 3,0% de metal.....	89
Figura 4.24 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Au.....	91
Figura 4.25 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Pd.....	92
Figura 4.26 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Pt.....	93

Figura 4.27 – Perfis de RTP dos catalisadores de Cu/CeO ₂ -HT promovidos com Au, Pd ou Pt.....	94
Figura 4.28 – Perfis de RTP de catalisadores Cu/CeO ₂ -P dopados com Au, Pd ou Pt e 5% de teor de metal.....	96
Figura 4.29 – Perfis de RTP de catalisadores Cu/CeO ₂ -P dopados com Au, Pd ou Pt e com 10% de teor de metal.....	97
Figura 4.30 – DXAS do padrão de cobre metálico.....	98
Figura 4.31 – RTP-DXAS do catalisador 3.0Cu/CeO ₂ -P.....	99
Figura 4.32 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Au-2.5Cu/CeO ₂ -P.....	101
Figura 4.33 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Pd-2.5Cu/CeO ₂ -P.....	103
Figura 4.34 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Pt-2.5Cu/CeO ₂ -P.....	105
Figura 4.35 – Espectro de XPS do Cu 2p da amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO ₂ -P.....	107
Figura 4.36 – Espectro de XPS do Cu 2p da amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO ₂ -P.....	108
Figura 4.37 – Gráfico de conversão do CO por temperatura de reação para catalisadores monometálicos com 3.0% de teor metal.....	109
Figura 4.38 – Gráfico de conversão do CO nos catalisadores bimetálicos 3,0% de teor de metal a 350 °C. Onde M = Au, Pd ou Pt.....	111
Figura 4.39 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores com diferentes teores de Cu.....	113
Figura 4.40 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em CeO ₂ -P promovidos com Au, Pd ou Pt.....	116
Figura 4.41 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em CeO ₂ -HT promovidos com Au, Pd ou Pt.....	117
Figura 4.42 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em CeO ₂ -P promovidos com Au, Pd ou Pt.....	118
Figura 4.43 – Gráficos de Conversão de CO X tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 3.0% de teor de metal.....	119
Figura 4.44 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em CeO ₂ -P.....	121
Figura 4.45 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 10.0% de teor de metal suportados em CeO ₂ -P.....	122
Figura 4.46 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em CeO ₂ -HT.....	123

1. INTRODUÇÃO

A motivação deste trabalho foi o crescente interesse em processos alternativos que possibilitem o uso de fontes de energia mais limpas e eficientes que as provenientes dos combustíveis fósseis. Entre estes, destaca-se o de produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível.

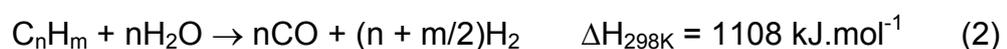
Existem células a combustíveis destinadas ao uso estacionário ou móvel, sendo que as estacionárias podem ser de alta temperatura de operação (*SOFC-Solid Oxide Fuel Cell* e *MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell*) ou de baixa temperatura de operação (*AFC- Alkaline Fuel Cell*, *PAFC- Phosphoric Acid Fuel Cell*). A célula combustível destinada ao uso móvel (*PEMFC- Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) também é operada a baixa temperatura.

Todos os tipos de células citadas acima usam hidrogênio como combustível. Porém, devido ao processo de geração de hidrogênio, este vem sempre acompanhado de vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Esta mistura gasosa é chamada de gás de reforma, sendo oriunda da transformação catalítica heterogênea de gás natural, hidrocarbonetos ou álcoois (reforma e oxidação parcial):

Reforma a vapor do metano:



Reforma a vapor de hidrocarbonetos:



Reforma de álcoois:

metanol:



etanol:



Como pode ser observado, durante a produção de hidrogênio, monóxido de carbono também é gerado. Em células a combustível de baixa temperatura de operação, deve-se manter a concentração deste gás muito baixa, pois ele adsorve fortemente no eletrocatalisador de Pt contido na célula a combustível envenenando-o e conseqüentemente levando-o a desativação.

Desta forma, a remoção do monóxido de carbono da mistura gasosa torna-se imprescindível. Um dos processos usados na diminuição dos níveis de monóxido de carbono é a reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de *shift* ou WGSR (sigla em inglês para water-gas shift reaction). Nesta reação, o monóxido de carbono é consumido ao reagir com vapor de água produzindo dióxido de carbono e hidrogênio como mostrado na equação 5.



Este processo é realizado em duas etapas: uma a alta temperatura (acima de 350 °C) e outra a baixa temperatura (entre 200 e 350 °C), sendo que em cada etapa é utilizado um catalisador diferente. No processo a alta

temperatura, o composto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ é o catalisador comercialmente usado, enquanto que a baixa temperatura o catalisador usado comercialmente é $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Desvantagens do catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, tais como baixa estabilidade térmica em temperaturas acima de 300 °C, natureza pirofórica quando exposto ao ar, entre outras, têm motivado o estudo de novos materiais para substituir o sistema comercial convencional. Dentre estes, os metais mais estudados são Cu, Au, Pt e Pd. Dos materiais mais estudados para serem usados como suportes destacam-se CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 . Dentre estes, o CeO_2 ganha evidência por apresentar atividade em reações de oxi-redução e propriedade de estocagem de oxigênio, sendo a sua redutibilidade potencializada com a presença de metais de transição.

Dentre os metais, Au, Pd e Pt apresentam um preço bem mais elevado que o Cu, porém um ponto interessante a ser estudado e que consiste no ponto central deste trabalho, é o efeito da adição de pequenos teores de metais como Au, Pt e Pd a catalisadores de Cu sobre propriedades como redutibilidade e atividade catalítica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A tecnologia da célula a combustível é conhecida pela alta eficiência energética quando comparada aos processos tradicionais. Converte diretamente energia química em energias elétrica e térmica, sem combustão. Ao contrário dos motores térmicos, a eficiência termodinâmica das células a combustível não é limitada pelo ciclo de Carnot e é geralmente muito maior que estes. Apesar de outros fatores limitarem a eficiência da geração de energia nas células a 40-50%, esta é ainda de duas a três vezes maior que a dos motores a combustão interna utilizados em veículos. O oxigênio do ar e o H_2 obtido de hidrocarbonetos ou alcoóis combinam-se eletroquimicamente na célula para produzir energia elétrica, sendo calor e vapor de água os subprodutos [1].

Na figura 2.1 é apresentado um esquema simplificado de uma célula a combustível [2].

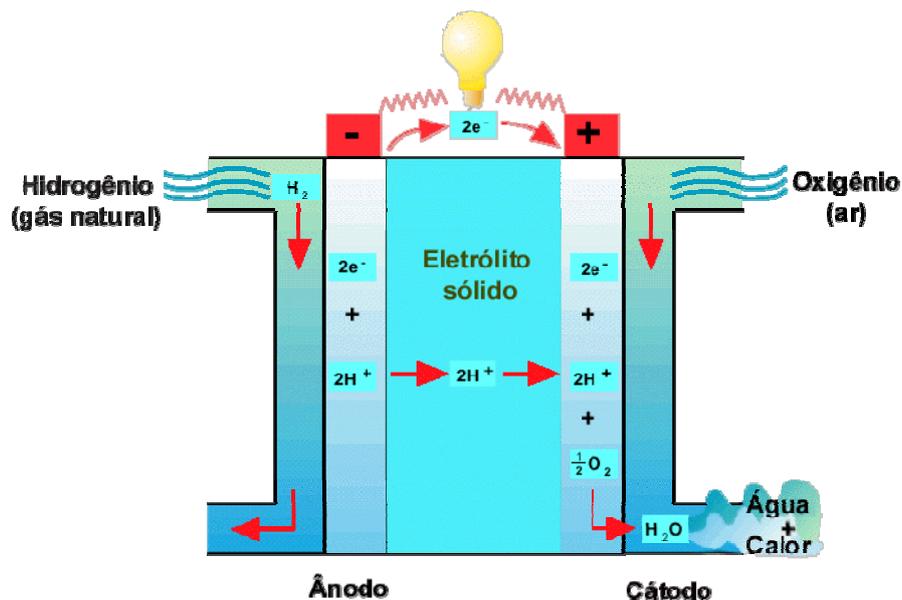
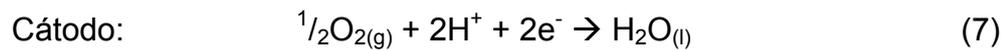
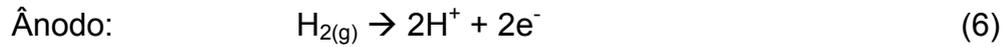


Figura 2.1 – Esquema simplificado de uma célula a combustível.

Utilizando o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, as reações no ânodo e cátodo na célula de combustível são as seguintes, respectivamente [2]:



A geração de energia por células a combustível, tanto as estacionárias quanto as não-estacionárias, apresenta um rápido desenvolvimento. As não-estacionárias podem substituir os motores de combustão interna de carros, ônibus e caminhões, adequando-os às mais rigorosas leis ambientais de emissão de poluentes. Em muitos casos, o H₂ alimentado é obtido através de reforma embarcada de fontes ricas em hidrogênio. Geralmente, o gás reformado contém H₂, CO, CO₂, H₂O e pequenas concentrações de CH₄. Como já mencionado, o CO necessita ser removido da alimentação de células a combustível que operam em baixa temperatura, como por exemplo, a PEMFC, por ser um veneno ao catalisador de Pt presente no ânodo da célula, diminuindo assim seu rendimento [3].

A figura 2.2 apresenta um esquema geral dos processos envolvidos na produção de H₂ a partir de CH₄.

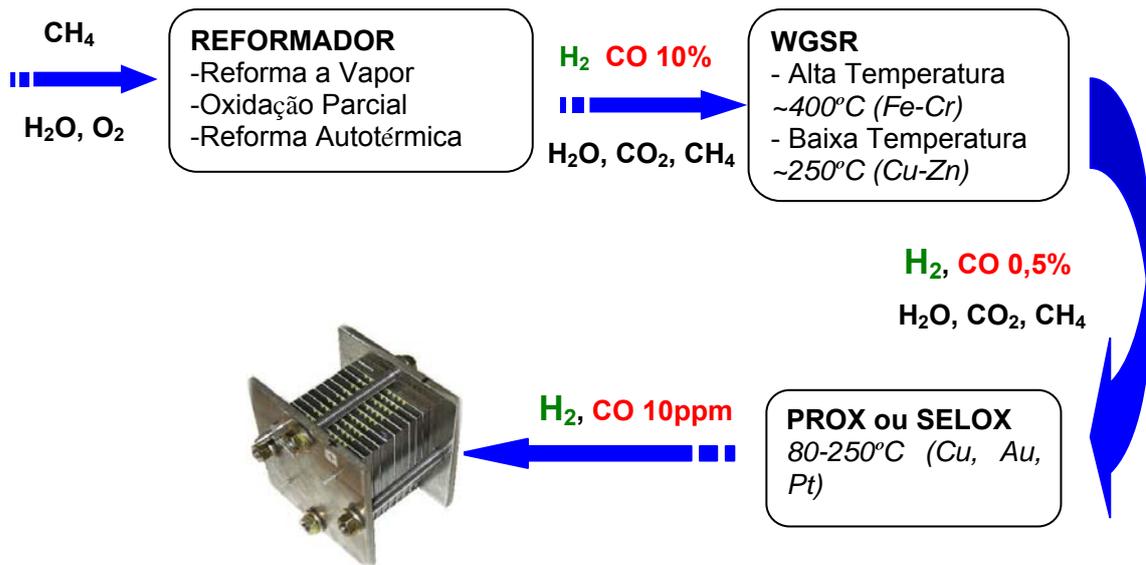
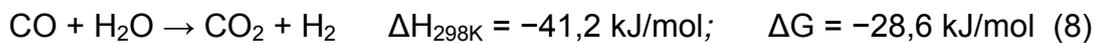


Figura 2.2 – Esquema para produção de H₂ para uma PEMFC a partir de CH₄.

Devido ao uso de células a combustível para geração de energia, a reação de *shift* tem despertado grande interesse:



Na reação de *shift* o CO reage com H₂O sendo convertido a CO₂ tendo também H₂ como produto da reação, diminuindo assim a concentração de CO na mistura gasosa.

Além da diminuição da concentração de CO, a reação de *shift* apresenta outra vantagem que é a produção de H₂. Certamente as concentrações de CO dependem das condições de operação do reformador. A figura 2.3 mostra o efeito da temperatura na composição dos gases [4].

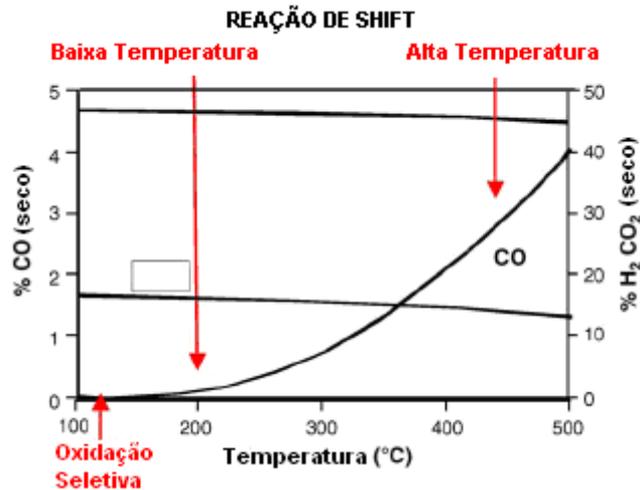


Figura 2.3 – Concentrações de equilíbrio para reação de *shift* em função da temperatura.

Ambos os processos que envolvem a reação de *shift*, tanto a reação de alta quanto a de baixa temperatura, são necessários para minimização da concentração de CO. A reação de *shift* a alta temperatura é catalisada por $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ em temperaturas acima de 300 °C e a reação de *shift* a baixa temperatura é promovida por catalisadores de Cu-Zn em temperaturas abaixo de 300 °C. Com catalisadores Cu-Zn, a 200 °C, a concentração de CO é de aproximadamente 0,5%; este catalisador perde atividade abaixo de 160 °C. Uma redução da concentração de CO para limites aceitáveis (10-50 ppm) envolve também a oxidação seletiva de CO residual [4].

A operação industrial da reação de *shift* a baixa temperatura foi revolucionada pela introdução dos catalisadores industriais de Cu-Zn. Catalisador binário CuO/ZnO e ternário CuO/ZnO/ Al_2O_3 têm sido empregados desde a década de 60. O Cu exibe alta atividade e seletividade quando comparado a outros metais, por isso é preferencialmente usado para catalisar esta reação a baixa temperatura e a baixas concentrações de CO [5]. O ZnO

é usado como estabilizador estrutural e a Al_2O_3 , que é inerte, serve para aumentar a dispersão do catalisador [3]. Porém, existem alguns problemas quanto ao uso destes sistemas. A estabilidade térmica deles é baixa quando usados acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ e são pirofóricos se expostos ao ar. O controle de temperatura é essencial durante a ativação, pois a redução do catalisador é altamente exotérmica e eles são irreversivelmente desativados se expostos à água no estado líquido [4].

2.1 Mecanismo de reação

Para encontrar uma alternativa ao catalisador industrial, são necessários estudos sobre o mecanismo de reação de *shift*. Na literatura surgem duas propostas: o mecanismo associativo e o de oxi-redução ou redox.

O mecanismo de reação associativo segue o esquema apresentado na figura 2.4 [6].

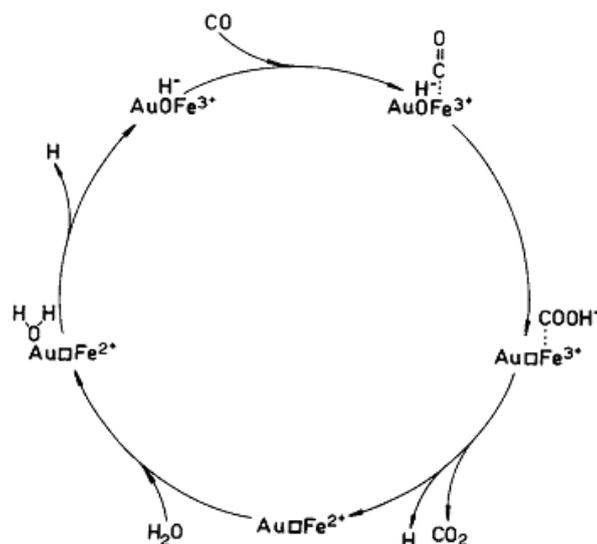


Figura 2.4 – Esquema com mecanismo associativo sugerido para reação de *shift*.

Segundo os autores, a presença de grupos OH adsorvidos no Au é essencial para alta atividade catalítica na reação de *shift*. A alta dispersão do Au gera átomos com alta energia superficial formando grupos OH ativos, tendo como aspecto essencial para este mecanismo a adsorção dissociativa da H₂O sobre partículas de Au. A formação e decomposição dos intermediários são acompanhadas por transferência redox Fe³⁺ → Fe²⁺ no Fe₃O₄ e o passo reverso, reoxidação Fe²⁺ → Fe³⁺ durante a dissociação da molécula da água [6].

Outros estudos sugerem para a reação de *shift* o mecanismo de oxidação-redução, mostrado pela sequência que segue (● = sítio ativo) [7]:



O mecanismo pode ser visto como a oxidação da superfície, representada pela combinação dos passos 1 a 5, seguida pela redução da superfície pela combinação dos passos de 6 a 8.

A reação global pode ser representada pela equação 9 e 10:



Também é importante ressaltar a forte inibição da reação de *shift* pela presença dos produtos de reação (CO_2 e H_2) [7].

Li *et al.* [3] sugerem que no mecanismo de oxi-redução em catalisadores de Cu suportados em CeO_2 , a molécula de CO adsorvido no Cu reage com o oxigênio transportado da cérria para interface metal-cérria e a H_2O dissocia-se em H_2 e $\frac{1}{2} \text{O}_2$ nos sítios das vacâncias do oxigênio gerados na superfície da cérria, re-oxidando assim a cérria, como esquematizado na figura 2.5 [3].

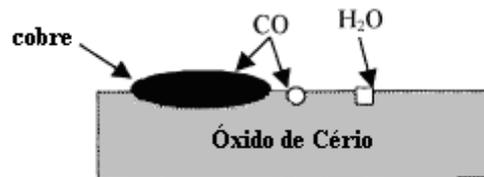


Figura 2.5 – Modelo seguindo o mecanismo de oxi-redução em catalisadores Cu/ CeO_2 para reação de *shift*.

Um estudo comparativo de catalisadores de Pt dispersa em diferentes suportes [8] mostra que a atividade específica deste metal a 250°C é de duas ordens de grandeza maior quando suportado em óxidos redutíveis comparado quando suportado em óxidos irredutíveis, sendo que a redutibilidade destes óxidos aumenta com a diminuição do tamanho de partícula destes óxidos. Outro estudo para um catalisador Pt suportado em ZrO_2 , que é um óxido de difícil redução, sugere por DRIFTS (sigla para Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) um simples mecanismo de oxi-redução, possivelmente na interface metal-suporte [9]. Estudos de mecanismo de reação em catalisadores Au/CeO_2 mostram também por medidas de DRIFTS que a cobertura de CO durante a reação é muito baixa e que este é adsorvido predominantemente nas nanopartículas

de Au e mostram também picos referentes a formiatos ligados na forma bidentada. A figura 2.6 apresenta um esquema de mecanismo associativo descrito por Leppelt *et al.* [10].

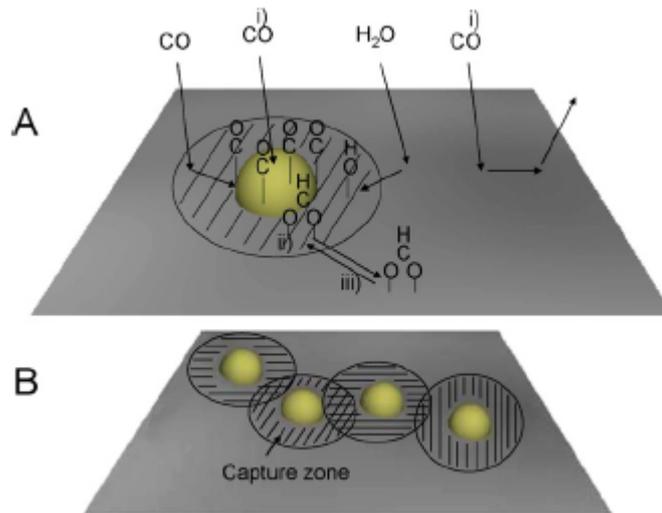


Figura 2.6 – Esquema do mecanismo de reação associativo.

Baseados em experimentos de Dessorção a Temperatura Programada identificou-se que cerca de 30% da superfície da céria é coberta por monocamada de espécies formiato. Estas espécies adsorvidas no CeO_2 são os intermediários da reação e sua formação e decomposição são ativadas pela presença das nanopartículas de Au, não sendo possível distinguir entre espécies iônicas $\text{Au}^{\delta+}$ e o perímetro das nanopartículas de Au como sítios ativos [10].

Outros trabalhos também sugerem o mecanismo associativo como mecanismo de reação para reação de *shift* [10-13]. Resultados de FTIR (Fourier Transform Infrared) mostram que a formação e crescimento das bandas típicas de espécies formiato sob condições de reação sobre os catalisadores de Au e Cu suportados em CeO_2 confirmam o papel deste

como intermediário da reação [11]. A correlação entre a estabilidade das espécies formiato e a atividade da reação sugere que a decomposição deste é o passo limitante da reação. A reação de *shift* ocorre na interface entre as pequenas partículas de metal e a cérta, sendo que a adsorção do CO ocorre no metal e a dissociação da água nos defeitos superficiais da cérta. [10,11,13]. Em trabalho de Jacobs *et al.* [12], os autores afirmam que os sítios ativos para reação são os grupos OH formados na superfície da CeO₂, sendo necessário para isso a redução parcial da CeO₂. A geração de grupos ligantes OH na superfície da CeO₂ pode ser formada por dois caminhos: pela formação de uma vacância de oxigênio na superfície da CeO₂ seguido da dissociação da H₂O para gerar o grupo ligante OH ou diretamente pela transferência do H₂ dissociado no metal na superfície da CeO₂. Na figura 2.7 temos o esquema das duas hipóteses [12].

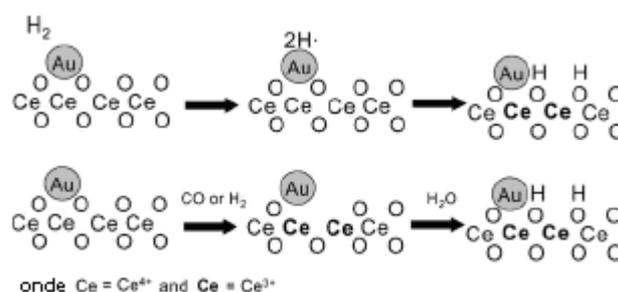


Figura 2.7 – Esquema da formação dos grupos OH na superfície da CeO₂.

De acordo com o esquema da figura 2.7 para cada grupo OH formado, dois átomos de Ce na superfície mudam o estado de oxidação de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ [12].

2.2 Suportes

Pode-se perceber então que para reação de *shift* o uso de catalisadores suportados em materiais redutíveis é de suma importância, já que suportes de fácil redução, além de ajudarem na dispersão das partículas metálicas também participam do mecanismo de reação, sendo este o de oxi-redução ou o associativo.

A pesquisa de catalisadores suportados para aplicação na reação de *shift* como uma alternativa ao catalisador comercial Cu/ZnO tem se intensificado e dentre os suportes mais estudados encontram-se ZnO e ZnO-Al₂O₃ [5], ZrO [9, 34], CeO₂-ZrO₂ [26], Fe₂O₃ [6,16,18,19], TiO₂ [8,18] e CeO₂ [3,10-15,17,19,20], sendo que este último tem grande destaque devido à alta atividade do CeO₂ em reações de oxi-redução, que está relacionada à sua alta capacidade de estocagem de oxigênio e à sua redutibilidade.

A promoção do CeO₂ com metais de transição aumenta sua redutibilidade e facilita a formação de vacâncias de oxigênio na superfície e este efeito é potencializado quando as partículas metálicas são menores [11,12].

Dos catalisadores metálicos suportados em CeO₂, o Cu apresenta-se como um dos mais promissores por apresentar alta atividade a baixa temperatura e menor custo que os metais preciosos [3,11,30,31].

Em estudo comparativo de catalisadores do grupo 11 (Cu, Ag e Au) suportados em CeO₂ [11], os catalisadores foram preparados por 2 métodos diferentes: deposição-precipitação (DP) e deposição-precipitação modificado (MDP), onde o sal do metal era adicionado ao suporte sem que este tivesse

sido calcinado. Os autores concluem que a atividade dos catalisadores suportados em CeO_2 é muito sensível à estrutura e que o método de deposição-precipitação é o mais viável para a preparação destes compostos, pois permite que uma maior fração de metal fique exposta na superfície do catalisador.

Para os catalisadores de Au os diferentes métodos de preparação levaram a diferentes tamanhos de partículas, o que tem grande influência na atividade do sistema catalítico. Já o contrário foi percebido com os catalisadores de Cu, para os quais diferentes métodos de preparação não afetaram o tamanho de partícula. Neste caso, o fator mais importante para uma alta atividade é o contato das espécies de Cu ativo com os defeitos na superfície do CeO_2 .

Observa-se também na figura 2.8 [11] que a 300°C o catalisador de CuCe-DP apresenta conversão do CO na reação de *shift* similar ao catalisador de AuCe-DP.

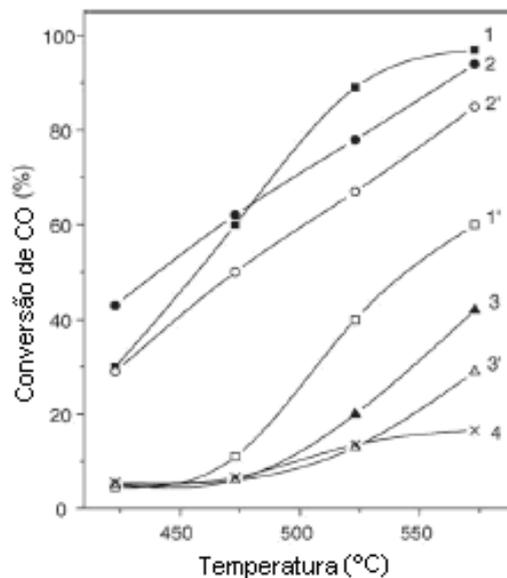


Figura 2.8 – Conversão de CO com a temperatura de reação: 1-AuCeDP; 1'-AuCeMDP; 2—CuCeDP; 2'-CuCeMDP; 3-AgCeDP; 3'-AgCeMDP; 4-CeO₂.

O fato de diferentes métodos de preparação levarem a diferenças em termos de dispersão e de superfície metálica exposta que resultam em diferença nos níveis de atividades na reação de *shift*, levam à suposição que os sítios ativos para esta reação estão localizados na interface metal-suporte [11]. Isso leva também à conclusão que é fundamental o papel do suporte na atividade catalítica na reação de *shift*.

É conhecido que a reatividade de catalisadores para reações sensíveis a estrutura depende do plano cristalino do mesmo [21]. Porém Skårman *et al.* [22] prepararam dois tipos de filmes de CeO_2 , sendo um somente com planos cristalinos {111} e outro com planos cristalinos {001}. Os resultados deste trabalho mostram que para reação de oxidação do CO a atividade do filme de CeO_2 com planos cristalinos {001} é maior que a do filme com planos {111}.

Assim, o controle da forma de nanocristais torna-se um aspecto importante na síntese de catalisadores.

A figura 2.9 [24] representa os modelos estruturais das nanopartículas de céria, feitas da forma “clássica”, e dos bastonetes, nos quais os planos mais reativos estão expostos.

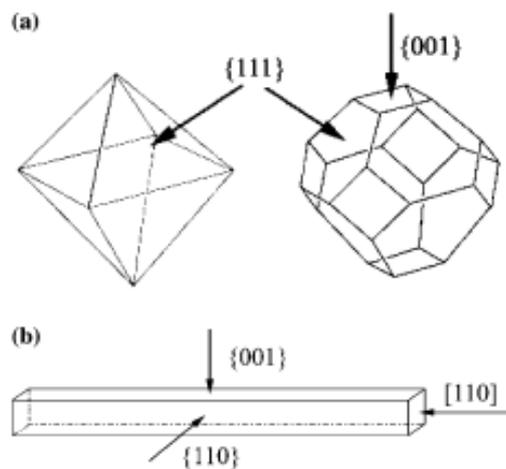


Figura 2.9 – Modelos estruturais de nanocristais de céria (a) nanopartículas de céria (b) bastonetes de céria.

Zhou *et al.* [23] prepararam amostras de CuO/CeO₂ onde o CeO₂ foi sintetizado pelo método hidrotérmico visando a obtenção de partículas que apresentassem crescimento unilateral, expondo os planos mais reativos {001} e {110}. Apesar de os autores terem obtido bastonetes com menor área superficial e maior tamanho partícula, como mostrado na figura 2.10 [23], estes apresentaram maior atividade na reação de oxidação do CO quando comparados à amostra chamada de nanopartículas. Segundo os autores, as nanopartículas apresentam predominantemente expostos os planos mais estáveis {111}, enquanto os bastonetes apresentam expostos predominantemente os planos mais reativos {001} e {110}. Ainda segundo os autores, as análises de RTP mostraram efeitos sinérgicos mais favoráveis entre o CuO e bastonetes de céria quando comparado às nanopartículas, que auxiliam na mudança do estado de valência do CuO (Cu²⁺/Cu⁺(Cu⁰)) e favorecem a céria no suprimento de oxigênio (Ce⁴⁺/Ce³⁺) para oxidação do CO.

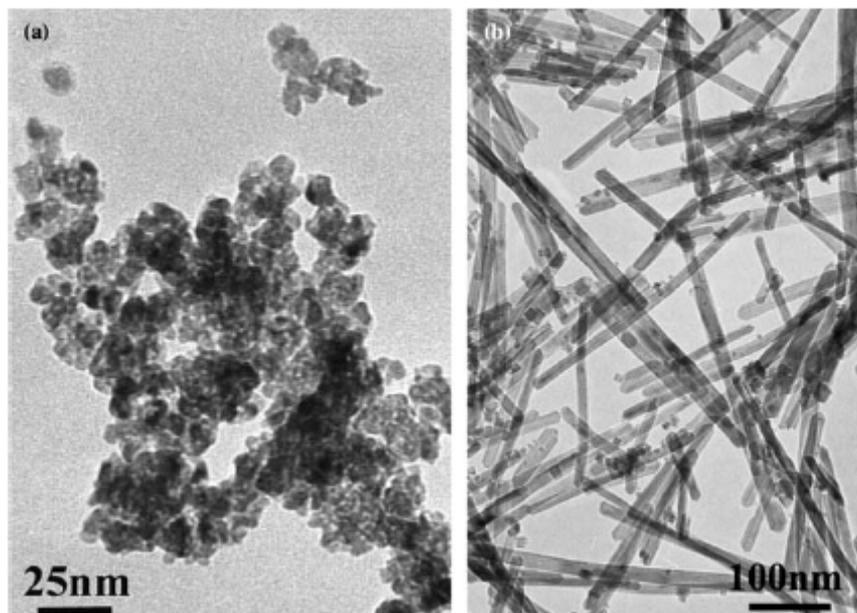


Figura 2.10 – MET dos catalisadores: (a) CuO/CeO₂ nanopartículas e (b) CuO/CeO₂ bastonetes.

Também foi estudada a preparação de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, buscando, com a adição de ZrO_2 a CeO_2 , provocar o aumento da capacidade de estocagem de oxigênio, da propriedade redox e da resistência térmica, levando assim ao aumento da atividade catalítica. Isto poderia ser obtido com a formação de uma solução sólida onde ocorreria a substituição parcial do Ce^{4+} pelo Zr^{4+} na estrutura da CeO_2 . Sugere-se que o papel do ZrO_2 é o de controle estrutural dos cristais de CeO_2 [25].

Ricote *et al.* [26] prepararam óxidos mistos binários $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ promovidos com Pt para aplicação na reação de *shift*. Os autores observaram por DRIFTS a formação da solução sólida com a presença de uma banda correspondente à interação Ce-Zr. No mesmo estudo, foi evidenciado o aumento de atividade na reação de *shift* do catalisador suportado no óxido misto.

2.3 Catalisadores metálicos

Dentre os metais mais estudados para aplicação na reação de *shift* estão Au [11-19], Cu [3,5,11,30], Pt [8,9,26] e Pd [20].

O Cu apresenta alta atividade na reação de *shift*, sendo inclusive usado como catalisador comercial, porém este apresenta algumas desvantagens: possui baixa estabilidade térmica em temperaturas superiores a 300°C , é pirofórico quando exposto ao ar, o processo de redução é altamente exotérmico, a desativação é irreversível quando exposto à água (líquido) e baixa atividade sob altas velocidades espaciais [4]. Com isso o Cu tem sido estudado, mas suportado em outros materiais.

Em um trabalho onde os autores estudaram a atividade de catalisadores Cu/ZrO₂ com razões atômicas Cu/(Cu+ZrO₂) variando de 0,1 a 0,7 na reação de *shift*, verificou-se que a atividade dos catalisadores aumenta com o aumento do teor de Cu, como mostra a figura 2.11 [30].

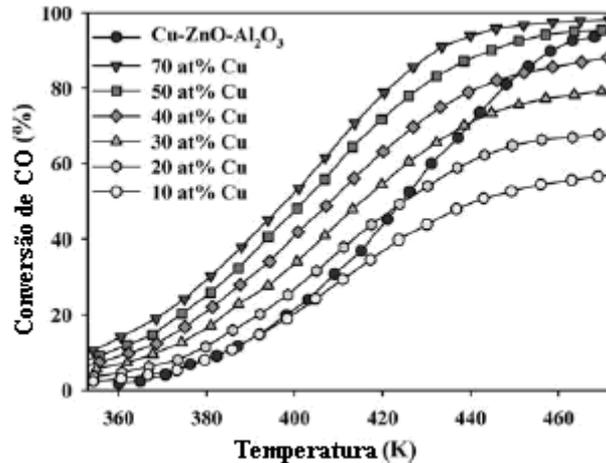


Figura 2.11 – Curvas de atividade dos catalisadores Cu/ZrO₂ e Cu-ZnO/Al₂O₃ na reação de *shift*. Reagentes: 100 mL.min⁻¹ (2%CO, 10%H₂O, N₂-balanço); cat.: 300 mg, 0.15–0.18 mm.

Segundo os autores, em temperatura ambiente o CO é facilmente dessorvido por sítios de Cu⁰ e pelo Cu²⁺, mas fortemente adsorvido por sítios de Cu⁺ com uma razão estequiométrica de CO:Cu⁺ = 1 e a adsorção do CO em ZrO₂ é reversível. Desta forma, os autores usam a quimissorção de CO para quantificar os sítios de Cu⁺ na superfície do catalisador, mostrando que após redução a 300 °C o número de sítios de Cu⁺ aumenta com o aumento do teor de Cu no catalisador, similar ao aumento da atividade catalítica, indicando que a quantidade de Cu⁺ no catalisador estaria relacionada com a atividade catalítica. Para examinar isto os autores calcularam a frequência de reação (*TOF – turnover frequency*) baseado no número de sítios de Cu⁺. O resultado está na tabela 2.1 [30].

Tabela 2.1 – Frequência de reação dos catalisadores CuO/ZrO₂.

Catalisador	TOF a 353 °C (s ⁻¹)	TOF a 373 °C (s ⁻¹)
10 at.% Cu	0,015	0,034
20 at.% Cu	0,012	0,027
30 at.% Cu	0,013	0,026
40 at.% Cu	0,012	0,029
50 at.% Cu	0,013	0,032
70 at.% Cu	0,013	0,031

Todos os catalisadores apresentaram frequência de reação a 80 °C na faixa de 0,012–0,015 s⁻¹ e a 100 °C na faixa de 0,026–0,034 s⁻¹, indicando assim que o Cu⁺ é o sítio ativo para reação de *shift*. Os autores ainda sugerem o mecanismo de oxi-redução para reação de *shift*, onde o CO reduz o Cu²⁺ para Cu⁺ e produz CO₂ sendo em seguida o Cu⁺ oxidado a Cu²⁺ pela H₂O, gerando H₂. Os autores ainda consideram que a facilidade na mudança do estado de oxidação de Cu²⁺ para Cu⁺ nos catalisadores Cu/ZrO₂ é a razão da alta atividade na reação de *shift*.

Outro estudo mostra o efeito de aditivos (Sm₂O₃, La₂O₃, ZrO₂ e ZnO) à CeO₂ que serve de suporte para os catalisadores Cu/CeO₂ [31]. Os resultados de medida de área superficial específica pelo método BET mostram que a adição tanto de Sm₂O₃ quanto ZnO ao CeO₂ leva a um aumento da área superficial, ao contrário da adição de La₂O₃ e ZrO₂ que resultaram na diminuição da área superficial dos catalisadores. Os difratogramas dos catalisadores, quando comparados à céria pura, mostram um alargamento dos picos de difração em todas as amostras promovidas, indicando que os promotores inibem o crescimento do cristal de CeO₂, o que foi confirmado pela medida do tamanho de partícula (calculado pela equação de Scherrer usando o pico 2θ = 28,68°), mostrando que adição dos

promotores levaram à formação de menores partículas de CeO_2 . Ensaio de DRX também mostram pequenos desvios nas posições dos picos nos casos das amostras promovidas com ZnO e ZrO_2 , o que sugere a dissolução destes aditivos na rede cúbica tipo fluorita do CeO_2 . Curvas de RTP, apresentadas na figura 2.12 [31], mostram que os catalisadores dopados com Sm_2O_3 e ZnO apresentam curvas de redução do CuO em temperaturas mais baixas que o catalisador Cu/CeO_2 . Já o catalisador contendo ZrO_2 tem seu maior pico de redução, relativo ao CuO , deslocado para uma temperatura maior que a do catalisador não dopado. Além disso, o pico de redução em menor temperatura desta amostra tem uma área menor, o que, segundo os autores, sinaliza uma quantidade menor de CuO de fácil redução.

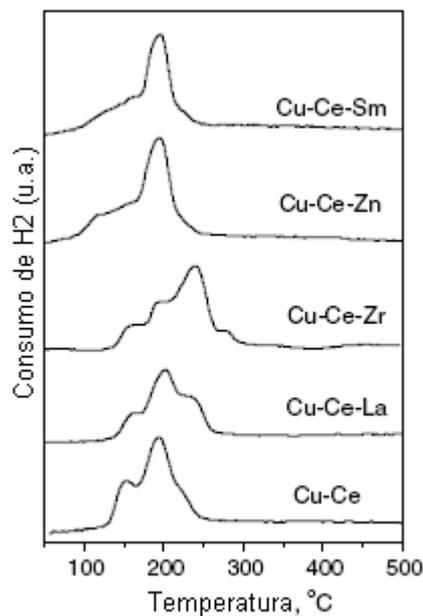


Figura 2.12 – Perfis de RTP de catalisadores CuO/CeO_2 e CuO/CeO_2 dopados.

Os dados de consumo de H_2 mostram que a quantidade consumida é maior que a correspondente à redução de todo CuO para Cu^0 , sugerindo que a redução do CeO_2 superficial ocorre junto a redução do CuO . Os

catalisadores contendo ZnO e ZrO₂ consumiram de 10 a 15% mais H₂ durante o RTP que o catalisador não promovido, enquanto que o catalisador contendo La₂O₃ consumiu cerca de 20% menos. Os catalisadores contendo Sm₂O₃ e ZnO apresentaram maior atividade quando comparados aos catalisadores contendo La₂O₃, ZrO₂ e ao catalisador não dopado e os autores atribuem esta maior atividade a união de vários fatores, como maior área superficial e volume de poros, menor tamanho de partícula da CeO₂ e aumento de sua redutibilidade. As amostras promovidas com Sm₂O₃ e ZnO, quando comparadas com o catalisador comercial, apresentaram maior atividade até 200 °C, sendo que acima desta temperatura os 3 catalisadores apresentaram atividade similar.

O efeito da temperatura de calcinação na atividade de catalisadores Cu/Al₂O₃ na reação de *shift* foi estudado por Yahiro *et al* [32]. Neste trabalho, os catalisadores com 12% de Cu foram calcinados a 500, 700, 800 e 900 °C, sendo que a conversão de CO aumentou com o aumento da temperatura de calcinação do material, até a amostra calcinada a 800 °C, já que a calcinada a 900 °C apresentou uma queda drástica na atividade. As medidas de área superficial específica pelo método BET mostram uma diminuição gradual da área superficial de 163 para 115 m².g⁻¹ da amostra calcinada a 500 °C para a amostra calcinada a 800 °C; já a calcinada a 900 °C apresentou uma queda brusca da área superficial específica (18 m².g⁻¹), assim como um aumento na densidade mássica. Os autores atribuíram estes efeitos à formação de um óxido espinélico. Mesmo tendo menor área superficial, o catalisador calcinado a 800 °C apresentou maior atividade. Dados de DRX mostram que os catalisadores calcinados abaixo de 800 °C apresentam apenas picos de

difração referentes ao CuO e γ -Al₂O₃; já as amostras calcinadas a 800 °C apresentam picos referentes a γ -Al₂O₃ e também à fase espinélica CuAl₂O₄. No catalisador calcinado a 900°C, os picos de difração referentes à α -Al₂O₃ aparecem no lugar dos picos da γ -Al₂O₃, mostrando assim que a transição de fase da γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃ ocorre entre 800 e 900 °C. Ensaio de DRX realizados após redução das amostras a 250 °C mostram que os catalisadores calcinados a 500 e 700 °C apresentam picos de difração referentes ao Cu⁰, ao contrário dos catalisadores calcinados a 800 e 900 °C que apresentam picos referentes ao CuAl₂O₄, revelando que os íons de Cu²⁺ no CuAl₂O₄ não foram reduzidos durante o pré-tratamento com H₂ a 250 °C, concordando com os perfis de RTP, mostrados abaixo na figura 2.13 [32], já que estes apresentam picos de redução abaixo de 270 °C atribuídos à redução do CuO para Cu⁰ e acima de 270 °C atribuídos à redução do íon Cu²⁺ da estrutura espinélica CuAl₂O₄. Portanto, as espécies presentes na superfície do catalisador reduzido a 250 °C são Cu⁰, reduzidos a partir de CuO, e CuAl₂O₄ não reduzido. Apesar do catalisador calcinado a 800 °C apresentar picos referentes ao Cu⁰ no DRX, foi detectado, no RTP, um pico de redução a baixa temperatura que, segundo os autores, seria devido ao fato dos cristais de Cu⁰ serem muito pequenos para serem detectados pelo DRX, devido à alta dispersão do CuO. Outra explicação, segundo os mesmos autores, seria que a alta dispersão de partículas de Cu foi obtida com a redução tanto do CuO quanto do óxido espinélico com baixa cristalinidade. Para esclarecer a dispersão das partículas de Cu⁰ formadas com a redução a 250 °C foram determinadas as áreas metálicas superficiais e o catalisador calcinado a 800 °C apresentou o maior valor de área metálica. Assim, os

autores afirmam que a área metálica superficial é o fator principal para alta atividade catalítica na reação de *shift*, porém admitem que a posição das partículas de Cu^0 no catalisador calcinado a 800 °C não pode ser entendida completamente com os resultados obtidos.

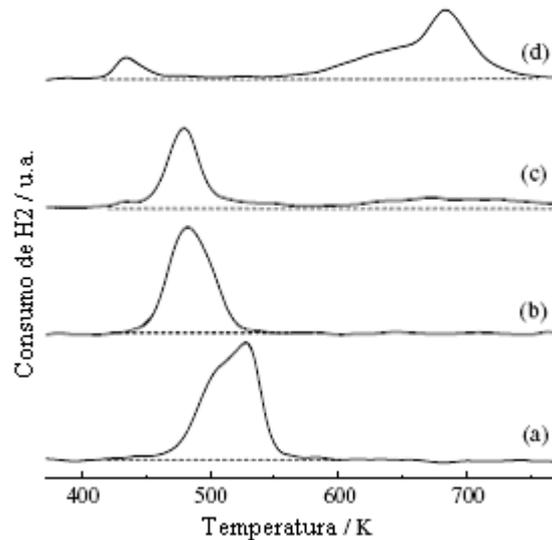


Figura 2.13 – Perfil de RTP dos catalisadores calcinados a (a)500 °C, (b)700 °C, (c)800 °C e (d)900 °C.

Um estudo que comparou catalisadores CuZnO em diferentes suportes (Al_2O_3 , MgO, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, β -zeólita e CeO_2) [35] mostrou que a atividade do catalisador Cu/ZnO foi muito influenciada pelo tipo de suporte. Os suportados em Al_2O_3 , MgO e CeO_2 apresentaram maior atividade na reação de *shift*. Os autores concluíram por DRX que as espécies de Cu estão altamente dispersas em todos os suportes, exceto no MgO, e por RTP que a redutibilidade do CuO é um importante fator na atividade dos catalisadores na reação de *shift*.

N. Schumacher et al. [36] estudaram a atividade catalítica de vários metais de transição pela estimativa de taxa de reação com modelo

microcinético, onde somente duas variáveis foram usadas para descrever a reatividade superficial. O modelo assume que o mecanismo de oxi-redução é predominante sobre todos os catalisadores metálicos. Comparando as energias de ligação derivadas da teoria da densidade funcional (DFT) de todos os intermediários envolvidos e energia de ativação relativa aos passos limitantes da reação, os autores encontraram forte relação entre os parâmetros. Além disso, usando uma relação Brønsted–Evans–Polanyi e excluindo qualquer tendência de energia de ligação de H₂O e CO₂ o número de variáveis no modelo inicial diminui de 10 para apenas 2: energias de ligação do monóxido de carbono e oxigênio. Assim, os autores encontraram uma boa estimativa qualitativa da atividade relativa dos diferentes metais de transição. Contudo o modelo é falho para reproduzir dados experimentais de todos os metais. Com isso os autores acharam no Cu o metal mais próximo do ponto ótimo calculado. Embora os autores sugiram possíveis direções para a melhora dos catalisadores de reação de *shift*, eles não excluíram a possibilidade de surgir outro catalisador melhor, funcionando sob um mecanismo de reação diferente do mecanismo de oxi-redução usado no estudo.

Outro catalisador muito estudado nos últimos anos é o de Au suportado, como observado em alguns trabalhos já citados [6, 11-19].

A atividade dos metais do grupo 11 (Cu, Ag e Au) na reação de *shift* foi comparada quando suportados em TiO₂ [37]. Dentre os catalisadores testados, o catalisador Au/TiO₂, reduzido a 100 °C, apresentou maior taxa de conversão de CO (80%) a 250 °C, enquanto o catalisador Cu/TiO₂ reduzido a 220 °C apresentou menor taxa de conversão de CO (30%) e o catalisador

Ag/TiO₂, semelhante ao catalisador Ag/CeO₂ do trabalho de Tabakova *et al.* [11], foi praticamente inativo (6% de conversão de CO), o que segundo os autores, baseados em dados de FTIR seria causado pela incapacidade de quimissorção e ativação do CO pela Ag. Comparações de espectros de FTIR produzidos em amostras calcinadas de Au/TiO₂ resfriadas a -183 °C e expostas a 2 mbar de CO e espectros de amostras de Au/TiO₂ inicialmente expostas a CO a temperatura ambiente e resfriadas a -183 °C, indicam que as amostras calcinadas apresentam sítios de Au oxidados, mas facilmente reduzidos em atmosfera redutora já a temperatura ambiente. Estes sítios de pequenas partículas de Au expostas na superfície seriam os responsáveis pela ativação do CO na reação de *shift*.

Outro estudo de FTIR em catalisadores Au/CeO₂ [13] mostra espectros coletados da céria pura e do catalisador Au/CeO₂ e indica que a interação CO-H₂O na céria pura reduzida a 250 °C não produz nenhuma mudança espectroscópica. O crescimento de bandas relacionadas às espécies de formiato evidencia que a adsorção deste intermediário na céria é mais estável, ao contrário do catalisador Au/CeO₂, onde os intermediários são convertidos em produtos de reação rapidamente mostrando assim que o ouro, mesmo não reduzido, causa fortes modificações na céria. A redução do catalisador Au/CeO₂ ocorre já a 100 °C, produzindo sítios de ouro carregados negativamente nas vacâncias de oxigênio da superfície da céria o que também foi observado em outro estudo de FTIR com catalisadores de ouro suportados em TiO₂ ou α -Fe₂O₃ [18]. Segundo os autores, também ocorre transferência eletrônica do suporte para pequenas partículas de ouro. A interface metal-suporte tem papel decisivo na estrutura superficial do

catalisador pela modificação do estado de oxidação do ouro e da céria. Após a redução, a capacidade de adsorção do CO pelo ouro é aumentada. A reação de *shift* ocorre na interface de pequenas partículas metálicas de ouro com a céria, ocorrendo a adsorção do CO no ouro e a dissociação da H₂O na céria. O surgimento de bandas típicas de formato confirma o papel deste como intermediário na reação de *shift*.

Já Andreeva *et al.* [17] estudaram o efeito do teor de Au (1, 3 e 5% em massa de Au) na atividade dos catalisadores Au/CeO₂ na reação de *shift*, assim como a influência da velocidade espacial e da razão H₂O/CO. Os autores observaram, com análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que antes da reação os catalisadores 3Au/CeO₂ e 5Au/CeO₂ apresentaram tamanho médio de partículas de Au de 5,5 e 4,0 nm respectivamente, porém após a reação estes catalisadores apresentaram partículas de Au de 4,5 e 3,5 nm. Este resultado que é surpreendente, já que o esperado seria a aglomeração das partículas de Au, foi atribuído à forte interação das partículas com a superfície do suporte. Quanto à velocidade espacial, foi observado que o catalisador 1Au/CeO₂ foi mais sensível ao aumento desta de 4000 h⁻¹ para 12000 h⁻¹; já o efeito nas amostras 3Au/CeO₂ e 5Au/CeO₂ foi insignificante, principalmente na maior temperatura testada (260 °C). O aumento da pressão parcial de vapor da H₂O levou a um leve aumento da conversão de CO. Apesar do catalisador 5Au/CeO₂ mostrar-se mais ativo num primeiro momento, não houve grandes diferenças nas taxas de conversão de CO em temperaturas acima de 275 °C.

Por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) observou-se que uma modificação do método de deposição-precipitação, onde o sal de Au

é depositado no CeO₂ precipitado, sem que o mesmo tenha sido calcinado, resultou em grandes partículas de Au (aproximadamente 15 nm) quando comparadas às amostras preparadas por deposição-precipitação (aproximadamente 1 nm) o que influenciou na atividade catalítica, já que a alta atividade é influenciada pelo contato dos sítios de Au com os defeitos na superfície da céria [14]. Em estudo comparativo do método de preparação de catalisadores de Au/CeO₂ os autores observam, por microscopia eletrônica, que a amostra preparada por deposição-precipitação apresenta uma distribuição mais uniforme das partículas de Au no suporte, enquanto a amostra preparada por co-precipitação apresenta maiores partículas de Au e conseqüente menor dispersão [38]. Já outro trabalho mostra que a lixiviação de catalisadores Au/CeO₂ leva à remoção de espécies de ouro fracamente ligadas ao suporte, incluindo as nanopartículas de ouro metálico, resultando em amostras com pequenas frações da quantidade original de ouro na forma de cátions aparentemente inseridos na rede cristalina da céria, na forma Au-O-Ce, formando uma solução sólida substitucional. Esta observação é reforçada por medidas de parâmetros de célula unitária. Taxas de produção de CO₂ na reação de *shift* foram similares, sendo os catalisadores lixiviados ou não, assim como também não houve mudança na energia de ativação da reação, mostrando que a quantidade de ouro extra, presente nos catalisadores não lixiviados, não participa efetivamente da reação [39]. Porém, outros trabalhos contrariam esta afirmação mostrando que a taxa de reação e a frequência de reação são maiores para catalisadores não lixiviados quando comparados aos lixiviados, sugerindo que os sítios

associados a nanocristais de ouro são mais ativos que os associados aos sítios de ouro atômicamente dispersos [40].

Os catalisadores Au/CeO₂ apresentam alta atividade, até maior que o catalisador comercial de cobre, porém apresentam desativação com tempo de reação, sendo esta desativação atribuída ao bloqueio dos sítios ativos devida a forte adsorção de intermediários (carbonatos e/ou formatos) na superfície do catalisador, aparentemente pela reação de CO e H₂ e facilitada pelas vacâncias de oxigênio na superfície da céria [41]. Outro trabalho mostra que a adição de lantânio ao suporte céria diminui a desativação do catalisador Au/CeO₂ pela modificação da morfologia e estabilização da céria [42].

Vale salientar também estudos com catalisadores de Pt aplicados na reação de *shift*. Em trabalho comparativo já citado [19], o catalisador de Pt mostra maior atividade que o catalisador de Au quando suportados em CeO₂. O catalisador Pt/CeO₂ também mostrou-se mais estável que os catalisadores de Au. A adição de H₂O ao sistema reacional teve um efeito muito positivo nos catalisadores de Pt, o que não ocorreu com os catalisadores de Au.

Para catalisadores Pd/CeO₂, o mecanismo admitido é o de oxirredução, sendo que a reação de ordem zero para adsorção do CO é esperada pelo fato de que a superfície de Pd é saturada com CO e essa cobertura de CO adsorvida não é afetada pelo aumento da pressão de CO. Já é razoável admitir a reação de ordem 0.5 para oxidação da céria reduzida pela H₂O. Por FTIR observa-se que espécies carbonato são formadas tanto durante a reação quanto durante a redução do catalisador Pd/CeO₂ com CO,

sendo que essas espécies podem ser removidas pela reoxidação com O₂ ou H₂O [20].

Estudo de atividade dos catalisadores de Ru, Rh, Pd e Pt suportados em TiO₂ na reação de *shift* mostram que a frequência de reação segue a seguinte ordem: Pt > Rh > Ru > Pd, sendo a Pt aproximadamente 20 vezes mais ativo que o Pd. Já a energia de ativação da reação é praticamente a mesma para todos os catalisadores e para os catalisadores de Pt a conversão aumenta com o aumento do teor de metal. Contudo, a energia de ativação e a frequência de reação não dependem de características morfológicas ou estruturais da fase metálica, tais como tamanho de cristal, teor e dispersão. Porém, a atividade do catalisador de Pt depende fortemente das características morfológicas e estruturais do suporte, pois com a diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO₂ de 35 para 16 nm o catalisador de Pt apresenta aumento da frequência de reação de duas ordens de magnitude e diminuição da energia de ativação de 16.1 para 11.9 kcal.mol⁻¹ [43].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de Catalisadores

Numa primeira etapa foram preparadas amostras de CuO/CeO_2 e $\text{CuO/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ com teores de Cu de 5 e 10% em relação à massa total do catalisador. Já numa segunda etapa, foram preparados catalisadores Cu/CeO_2 com 3, 5 ou 10% em relação à massa total do catalisador. Estes catalisadores foram dopados com Au, Pd ou Pt, variando-se a massa destes metais (0,2, 0,5, 0,8% em massa) para verificar o efeito destes teores nos catalisadores Cu/CeO_2 .

3.1.1 Preparação dos Suportes

Foram usados três métodos de preparação para as amostras de CeO_2 : método hidrotérmico ($\text{CeO}_2\text{-HT}$), método de co-precipitação com uréia ($\text{CeO}_2\text{-UGC}$) e método de precipitação com hidróxido de amônio ($\text{CeO}_2\text{-P}$). A amostra de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ foi preparada pelo método Pechini ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$), assim como uma amostra de CeO_2 ($\text{CeO}_2\text{-Pe}$) para comparação com o óxido misto de Ce-Zr.

A síntese do CeO_2 pelo método hidrotérmico ($\text{CeO}_2\text{-HT}$) seguiu o procedimento abaixo [23, 24]:

- Dissolução de 1,5 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada.
- Adição de solução de NaOH 10% sob agitação.

- Após 15 minutos de agitação, houve a transferência do precipitado (aproximadamente 35 mL) para uma autoclave de 50 mL e a adição de água deionizada para completar até 80% de volume total da autoclave. A concentração de NaOH na autoclave foi de aproximadamente 2 mol.L⁻¹.
- Aquecimento da autoclave até 100 °C por 10 horas.
- Resfriamento do sistema até temperatura ambiente.
- Coleta do produto por filtração.
- Lavagem com água deionizada.
- Secagem a 60 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 350 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

A síntese do CeO₂ pelo método de co-precipitação com uréia (CeO₂-UGC) seguiu o seguinte procedimento [15]:

- Mistura de soluções de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 0,1 mol.L⁻¹ com uréia (H₂N-CO-NH₂) 0,4 mol.L⁻¹.
- Aquecimento da mistura até 100 °C sob agitação e adição de água.
- Envelhecimento do produto por 8 horas a 100 °C.
- Filtração e lavagem do precipitado com água deionizada a 50 °C.
- Secagem a 80 °C por 12 horas.
- Quebra do aglomerado sólido.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 400 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

A síntese do CeO_2 pelo método de precipitação com hidróxido de amônio ($\text{CeO}_2\text{-P}$) seguiu o seguinte procedimento [45]:

- Mistura de solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 10% e NH_4OH 5 mol.L^{-1} .
- Agitação da mistura a 95 °C por 96 horas e sob refluxo.
- Resfriamento do precipitado até temperatura ambiente.
- Lavagem por centrifugação até atingir pH 7,0.
- Secagem em estufa a 110 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min^{-1}) a 500 °C por 12 horas com rampa de aquecimento de 1 °C.min^{-1} .

A síntese de CeO_2 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ pelo método Pechini ($\text{CeO}_2\text{-Pe}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$) seguiu o seguinte procedimento [46]:

- Adição de etilenoglicol ao ácido cítrico numa proporção de massa de 60:40, sob agitação.
- Dissolução do carbonato de zircônio em HNO_3 .
- Dissolução do $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ em HNO_3 .
- Para amostra composta dos óxidos mistos de Ce-Zr, houve a adição do carbonato de zircônio à mistura de etilenoglicol e ácido cítrico na proporção de 1 mol do cátion para 3 mol de ácido cítrico.
- Adição de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ à mistura já contendo etilenoglicol, ácido cítrico e carbonato de zircônio. Para a amostra CeO_2 , a proporção

molar do sal de Ce com ácido cítrico foi a mesma usada com carbonato de zircônio.

- Envelhecimento da mistura em banho de areia a 120 °C por 24 horas.
- Secagem da amostra a 60 °C por 12 horas.
- Calcinação a 600 °C sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

3.1.2 Preparação dos Catalisadores Suportados

Os catalisadores de Cu suportados em CeO₂-HT (CuO/ CeO₂-HT), CeO₂-UGC (CuO/CeO₂-UGC) e CeO₂-P (CuO/CeO₂-P) foram preparados pelo método de deposição-precipitação. Para amostra CuO/CeO₂-HT foi seguido o procedimento abaixo:

- Obtenção por ultrassom de suspensão de CeO₂ em água deionizada.
- Adição de solução de Cu(NO₃)₂.3H₂O 0,1 mol.L⁻¹ sob agitação.
- Manutenção da mistura a pH 9,0 com adição de NaOH 0,25 mol.L⁻¹.
- Agitação da mistura por 60 minutos.
- Filtração e lavagem do precipitado com água deionizada.
- Secagem a 80 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 400 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

Para amostra CuO/CeO₂-UGC a deposição-precipitação foi realizada da seguinte forma:

- Obtenção por ultrassom de suspensão de CeO₂ em água deionizada.
- Adição de solução de Cu(NO₃)₂.3H₂O 0,1 mol.L⁻¹ sob agitação.
- Manutenção da mistura a pH 8,0 com adição de NH₄OH.
- Envelhecimento do precipitado por 1 hora a temperatura ambiente.
- Filtração e lavagem do precipitado.
- Secagem da amostra a 80 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 400 °C por 4 horas com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

Para as amostras CuO/CeO₂-P a deposição-precipitação foi realizada da seguinte forma:

- Suspensão da CeO₂ por ultrassom.
- Adição de solução de Cu(NO₃)₂.3H₂O 0,1 mol.L⁻¹ sob agitação.
- Controle do pH da mistura em 8,0 com NH₄OH.
- Agitação do precipitado por 1 hora.
- Lavagem e filtração.
- Secagem em estufa a 80 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 400°C por 4 horas com rampa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹.

A adição de Au, Pd ou Pt também foi realizada pelo método de deposição-precipitação, sendo que com os catalisadores suportados em CeO₂-P seguiu-se o procedimento abaixo.

- Suspensão do catalisador Cu/CeO₂ por ultrassom.
- Adição de solução do sal de metal desejado (HAuCl₄ 0,1 mol.L⁻¹, H₂PtCl₆.6H₂O 0,1 mol.L⁻¹, PdCl₂ 0,1 mol.L⁻¹ ou Pd(NO₃)₂.2H₂O 0,1 mol.L⁻¹) sob agitação.
- Controle do pH da mistura em 9,0 com NH₄OH.
- Agitação do precipitado por 1 hora.
- Lavagem e filtração do precipitado.
- Secagem do material em estufa a 80 °C por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min⁻¹) a 400°C por 4 horas com rampa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹.

Para amostra preparada utilizando o precursor PdCl₂ foi feita uma dissolução prévia deste de acordo com o procedimento a seguir.

- Adição de 30 mL de HCl P.A por grama de PdCl₂.
- Secagem em chapa aquecida.
- Adição de 9 mL de HCl P.A por grama de PdCl₂.
- Secagem em chapa aquecida.
- Adição de 45 mL de H₂O deionizada por grama de PdCl₂.
- Secagem em chapa aquecida.

Também foram preparados catalisadores Au/CeO₂, Pd/CeO₂ e Pt/CeO₂ por deposição-precipitação seguindo procedimento como já detalhado, sendo que no primeiro passo a suspensão é do material sem a presença de Cu, ou seja, apenas do suporte CeO₂. Os catalisadores

contendo Au foram preparados com ausência de luz, já que estudos anteriores mostram que a luz pode reduzir o Au em solução [44].

Os catalisadores de Cu suportados em $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$ ($\text{CuO}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$) e $\text{CeO}_2\text{-Pe}$ ($\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Pe}$) foram preparados por impregnação, seguindo o seguinte procedimento:

- Adição da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a CeO_2 sob agitação.
- Aquecimento da mistura até $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Agitação da mistura até a evaporação completa água.
- Secagem a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.
- Calcinação sob fluxo de ar (80 mL.min^{-1}) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas com rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Os catalisadores preparados receberam a seguinte nomenclatura:

- $x\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-MP}$ – para amostras sem promotores.
- $1-x\text{MxCu}/\text{CeO}_2\text{-MP}$ – para amostras com promotores
- $x\text{Cu}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ – para amostras suportadas no óxido misto.

Onde,

x = teor nominal de metal (massa de metal/massa de catalisador)

M = Au, Pd ou Pt.

MP = método de preparação (HT – método hidrotérmico, UGC – método de co-precipitação com uréia, P – método de precipitação com hidróxido de amônio e Pe – método de Pechini). As composições nominais das amostras estão apresentadas na tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Composição nominal dos catalisadores preparados.

Suportes	% de Cu	% de Au	% de Pd	% de Pt
CeO ₂ -HT	4,5	0,5	0,5	0,5
	5,0	-	-	-
	10,0	-	-	-
CeO ₂ -UGC	5,0	-	-	-
	10,0	-	-	-
CeO ₂ -P	2,2	0,8	0,8	0,8
	2,5	0,5	0,5	0,5
	2,8	0,2	0,2	0,2
	3,0	-	-	-
	4,5	0,5	0,5	0,5
	5,0	-	-	-
	9,5	0,5	0,5	0,5
	10,0	-	-	-
CeO ₂ -Pe	5,0	-	-	-
	10,0	-	-	-
Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -Pe	5,0	-	-	-
	10,0	-	-	-

3.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 Medida de Área Superficial pelo método BET.

A determinação de área superficial específica do catalisador foi realizada pelo método de BET. Esta medida foi feita por adsorção física de N₂ sobre o catalisador, em equipamento Micromeritics ASAP 2020 no Laboratório de Catálise (LabCat) no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Nesta análise, uma massa precisamente determinada de cada amostra foi previamente tratada a 200 °C por 2 horas e levada a temperaturas próximas à condensação do N₂, onde se dá a adsorção do gás obtendo-se a isoterma de adsorção pela volume adsorvido a cada pressão aplicada.

Admitindo-se válidas as hipóteses de BET, verifica-se que a adsorção é determinada, a baixos valores de pressão parcial, pela equação 3.2.1:

$$\frac{P}{V(P^{sat} - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C-1)P}{V_M \cdot C \cdot P^{sat}} \quad (3.2.1)$$

Onde,

P = pressão de operação;

V = volume do gás adsorvido;

P^{sat} = pressão de saturação do gás;

C = constante, que envolve entalpias de adsorção e condensação;

V_M = monocamada de N₂ adsorvido por massa de catalisador.

Conhecendo-se o volume de nitrogênio adsorvido na monocamada (V_M), a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 3.2.2:

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (3.2.2)$$

Onde,

S = área superficial específica da amostra;

α = área de projeção da molécula de N₂ para a monocamada (16Å²);

N_A = número de Avogadro;

V = volume molar do nitrogênio;

M = massa da amostra.

3.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

As medidas de EDX foram realizadas para determinar a composição química superficial dos catalisadores. As medidas foram realizadas usando um microscópio Leo 440 acoplado a um microanalisador Oxford 7060 com as amostras dispersas sobre um suporte de alumínio e instalado no Instituto de Química da USP- São Carlos.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX).

DRX foi utilizada neste trabalho com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes nos materiais calcinados, assim como verificar mudanças nos catalisadores após a reação de *shift* quanto à cristalinidade e tamanho de partícula, calculada pela equação de Scherrer (equação 3.2.3).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2.3)$$

Onde,

D – tamanho do cristal.

k – constante de proporcionalidade.

λ – comprimento de onda.

β – largura a meia altura do pico de difração.

θ – posição do pico de difração.

DRX estuda a estrutura de um sólido a nível atômico, em planos de distância reticular d e obedece a condição de reflexão de Bragg (equação 3.2.4).

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (3.2.4)$$

Onde,

λ – comprimento de onda da radiação incidente;

d – distância interplanar;

θ – posição do pico de difração.

Por esta equação, podemos avaliar os difratogramas e conhecer a distância entre os planos do cristal e sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

As análises de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó em um Difrátometro Rigaku Multiflex com tubo de Cu e filtro de Ni no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos com as seguintes condições de operação:

- Radiação $\text{CuK}\alpha$;
- Velocidade de varredura: $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;
- Faixa de varredura: 20° a 80° (2θ)

A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS – International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994).

3.2.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).

Os ensaios de Redução a Temperatura Programada foram utilizados neste trabalho para obtenção de informações sobre a redução dos compostos, tais como temperatura e grau de redução.

As reações de RTP das amostras calcinadas (50 mg) foram realizadas no equipamento Micromeritics Chemisorb no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, usando uma mistura gasosa de 5% H₂/N₂ (30 mL.min⁻¹) como gás redutor. As medidas foram feitas com aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A partir dos gráficos de RTP foi calculado o grau de redução dos catalisadores. O cálculo de grau de redução foi feito usando-se a quantidade de H₂ consumido e para isto, tomamos como referência a área do pico de redução de CuO (1,2 mg) não suportado. Para o cálculo de grau de redução, admite-se que a área do pico de redução do CuO equivale à quantidade de gás redutor necessária para reduzir 100% do CuO a Cu metálico. Levando-se em conta que a redução de cada mol de CuO necessita de 1 mol de H₂, pode-se calcular a quantidade em mol de H₂ consumido para cada amostra.

A integração da área do pico de redução de 1,2 mg de CuO apresentou o valor de 22282,4.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS).

O estado químico dos elementos e a composição da superfície dos catalisadores 3,0Cu/CeO₂-P, 0,5Au-2,5Cu/CeO₂-P, 0,5Pd-2,5Cu/CeO₂-P e 0,5Pt-2,5Cu/CeO₂-P foram estudados por XPS. As análises foram realizadas usando um espectrômetro Kratos XSAM HS localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na Universidade Federal de São Carlos. O equipamento foi operado com radiação Mg K- α , 1253,6 eV, 5 mA, 13 kV e referência de energia de ligação: C 1s a 284,8 eV para hidrocarboneto adventício (contaminante). As amostras (200 mg) foram previamente submetidas a aquecimento (350 °C.h⁻¹) sob atmosfera redutora (60 mL.min⁻¹ de 5% H₂/N₂), sendo este procedimento similar à redução feita antes dos testes catalíticos.

3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X Dispersivo (DXAS).

Estudos de XANES/H₂-RTP foram realizados usando a espectroscopia de absorção de raios X dispersivo na linha D06A-DXAS instalada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Um monocromador Si (111) foi usado para selecionar o comprimento de onda e o feixe foi focado na amostra, que estava na forma de pastilha, inserida num tubo de quartzo localizado dentro de um forno aquecido por lâmpadas de halogênio. O reator foi purgado com He por 30min. e em seguida foi alimentado com o gás redutor (5% H₂/N₂ – 30 mL.min.⁻¹) usando-se uma rampa de aquecimento de

10 °C.min.⁻¹ desde a temperatura ambiente até 450 °C. A aquisição dos espectros da borda K do Cu foi feita no modo de transmissão e coletados em um detector CCD com tempo de exposição de 15 ms e 50 acumulações para cada borda. O espectro de Cu metálico foi medido para calibração. Os espectros de cada amostra foram coletados na faixa de energia de 8900 a 9200 eV.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas num microscópio Philips CM 200 com acelerador de voltagem de 200 kV instalado no Instituto de Química da UNESP–Araraquara.

As amostras foram previamente reduzidas com H₂ (30 mL.min⁻¹) por 1 hora e em seguida dispersas em etanol por ultrasom e suportadas em grade de ouro.

3.2.8 Oxidação a Temperatura Programada (OTP)

Análises de Oxidação a Temperatura Programada foram realizadas para verificar e quantificar possíveis depósitos de carbono formados durante a reação de *shift*. As Análises foram realizadas em termo-balança SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA-Instruments no Laboratório de Catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São

Carlos com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3 Testes catalíticos

Os catalisadores foram ativados *in situ* a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, sob fluxo de H_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Foram realizados alguns ensaios para verificar a influência da razão $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ e da velocidade espacial na conversão de CO na reação de *shift*. Os testes foram realizados com 180 mg de catalisador ($5\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-UGC}$ e $10\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-UGC}$) variando-se a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ (5–10) e a velocidade espacial ($\text{CO} = 1000, 2000$ ou $4000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Numa primeira etapa, foram realizados testes alimentando-se o reator apenas com CO e H_2O , usando N_2 como balanço. Já numa segunda etapa do trabalho foram realizados testes com adição de H_2 e CO_2 na alimentação para verificar a atividade dos catalisadores numa situação mais próxima da real.

Assim na primeira etapa, os ensaios catalíticos foram realizados sob pressão ambiente em micro-reator tubular de vidro de leito fixo com os catalisadores depositados sobre um leito de lã de vidro. O reator foi operado com temperatura controlada por um termopar inserido em bainha de vidro e localizado no meio do leito catalítico. O reator foi alimentado com $6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO e vapor d'água numa razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ igual a 10, tendo N_2 como balanço. Os catalisadores (180 mg) foram testados em uma faixa de

temperaturas de 150 °C a 350 °C variando-se a temperatura de 50 em 50 °C. Na segunda etapa os catalisadores foram testados na faixa de temperatura de 200 a 350 °C, porém com uma alimentação de 5% de CO, 5% de CO₂, 45% de H₂ e 45% de N₂ em volume e usando-se uma razão molar H₂O:CO igual a 5.

Os produtos da reação foram analisados on-line em cromatógrafo Varian 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas válvulas de amostragem e colunas de separação Porapaq Q e peneira molecular 13x.

As quantidades molares de CO convertidas foram calculadas pela equação 01:

$$X_{CO}(\%molar) = \frac{(n_iCO - n_fCO)}{n_iCO} \times 100 \quad (3.3.1)$$

Onde,

X_{CO} = a conversão de CO

n_iCO = o número de mol inicial de CO.

n_fCO = o número de mol final de CO.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em duas partes: na primeira são apresentados os resultados obtidos com os catalisadores Cu/CeO₂, sem aditivos, os quais foram aplicados na reação de *shift* sem a presença de CO₂ e H₂ na mistura reacional. Já na segunda parte do trabalho, catalisadores Cu/CeO₂ foram dopados com Au, Pd ou Pt para verificar a influência destes metais na atividade dos catalisadores aplicados à reação de conversão de CO na reação de *shift*, tendo como alimentação do reator uma mistura contendo CO, H₂O, CO₂ e H₂.

4.1 – PARTE 1

4.1.1 – Fisissorção de N_2

Os resultados de medida de área superficial específica, apresentados na Tabela 4.1, mostram que a amostra de CeO_2 preparada pelo método hidrotérmico apresentou maior área, enquanto o suporte preparado pelo método Pechini apresentou o menor valor de área superficial específica (S_{BET}).

Tabela 4.1 – Medida de Área Superficial Específica pelo método BET.

Amostras	Temperatura de Calcinação (°C)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
CeO_2 – UGC	400	92
CeO_2 – HT	400	131
CeO_2 – Pe	600	13
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ – Pe	600	81
5%CuO/ CeO_2 – UGC	400	80
10%CuO/ CeO_2 – UGC	400	71
5%CuO/ CeO_2 – HT	400	123
10%CuO/ CeO_2 – HT	400	116
5%CuO/ CeO_2 – Pe	600	14
10%CuO/ CeO_2 – Pe	600	13
5%CuO/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ – Pe	600	71
10%CuO/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ – Pe	600	71

O resultado da amostra CeO_2 -Pe, que apresentou menor S_{BET} , deve-se provavelmente à maior temperatura de calcinação (600 °C) em relação às amostras preparadas tanto pelo método de co-precipitação (CeO_2 -UGC) com

uréia quanto pelo método hidrotérmico ($\text{CeO}_2\text{-HT}$) calcinadas a 400 °C. Já o suporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$ que também foi calcinado a 600 °C, apresentou área superficial específica aproximadamente 6 vezes maior que a amostra $\text{CeO}_2\text{-Pe}$. Segundo a literatura [25, 26] a adição de ZrO_2 na rede do CeO_2 forma uma solução sólida e leva à estabilização do material, dificultando a significativa diminuição da área superficial específica, pois evita o crescimento das partículas de CeO_2 .

Não ocorreram grandes modificações na área superficial específica com a adição de CuO aos suportes. As maiores diferenças foram observadas nas amostras $\text{CeO}_2\text{-UGC}$ e $\text{CeO}_2\text{-HT}$, que apresentaram diminuições mais pronunciadas com a adição do CuO , assim como foi observado variação da área superficial específica com a adição de diferentes teores de CuO .

4.1.2 – Difração de raios X (DRX)

A presença somente de picos de difração referentes à fase cúbica de CeO_2 tipo fluorita, inclusive para amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$, apresentados nos difratogramas da Figura 4.1, indica a formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. Outro fator que confirma esta indicação é o pequeno deslocamento dos picos de difração da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$ para maiores valores de 2θ . Segundo a literatura [25], este deslocamento é atribuído à formação de uma solução sólida com a inserção do ZrO_2 na rede do CeO_2 , levando à expansão da célula unitária.

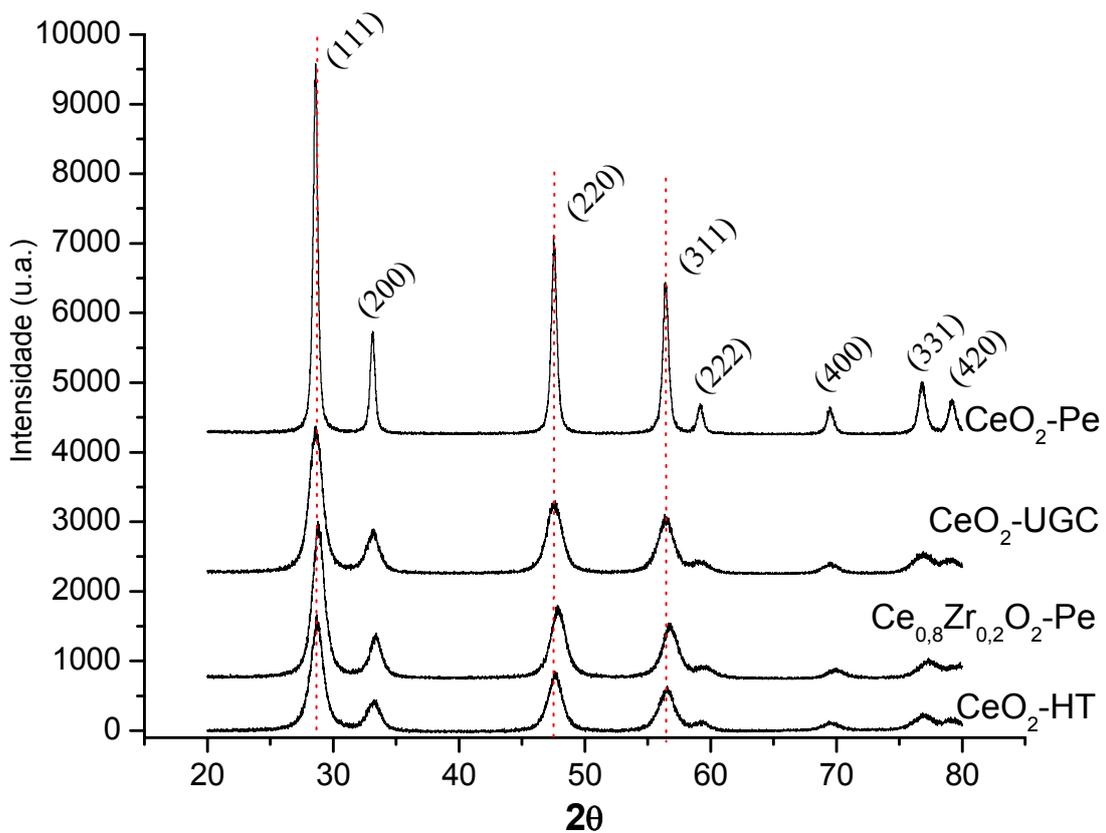


Figura 4.1 – Difratogramas dos suportes CeO₂-HT, CeO₂-UGC, CeO₂-Pe e Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe.

O difratograma da amostra CeO₂-Pe, também apresentado na figura 4.1, mostra intensidade de picos bem maior que dos outros suportes, indicando a existência de cristais maiores nesta amostra e apresentando concordância com as medidas de S_{BET} .

A figura 4.2 apresenta os difratogramas dos catalisadores suportados e antes da reação de *shft*.

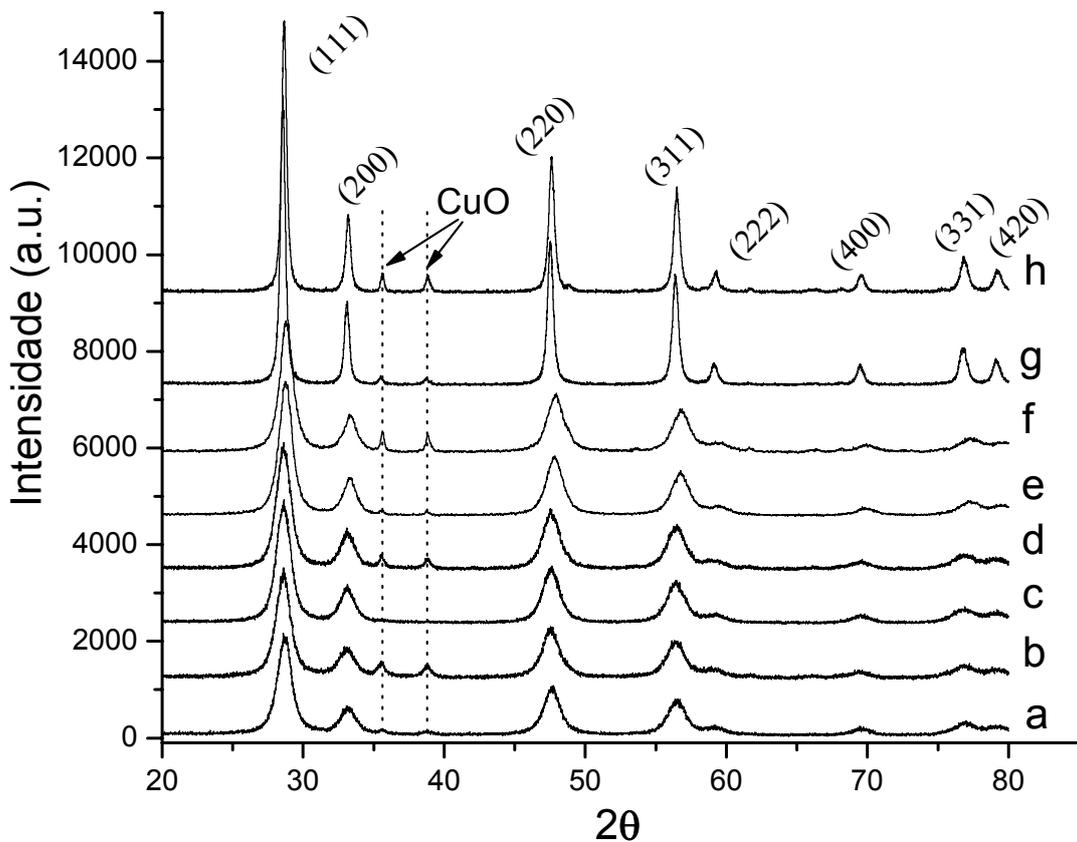


Figura 4.2 – Difratomogramas dos catalisadores antes das reações: (a) 5% CuO/CeO₂-HT, (b) 10%CuO/CeO₂-HT, (c) 5%CuO/CeO₂-UGC, (d) 10%CuO/CeO₂-UGC, (e) 5%CuO/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe, (f) 10%CuO/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe, (g) 5%CuO/CeO₂-Pe e (h) 10%CuO/CeO₂-Pe.

Como observado nos difratogramas apresentados na figura 4.2, todas as amostras com 10% de Cu em massa apresentam picos de difração referentes a CuO ($2\theta = 35,6^\circ$ e $38,9^\circ$); já dentre as amostras com 5% de Cu, somente a suportada em CeO₂-Pe apresenta picos referentes a este óxido. Por outro lado, os outros catalisadores com 5% de Cu não apresentam picos de difração referentes ao CuO, indicando que nestas amostras este óxido está altamente disperso sobre o suporte.

Também foram realizadas análises de difração de raios X nos catalisadores após os ensaios catalíticos, sendo que estes difratogramas são apresentados na figura 4.3.

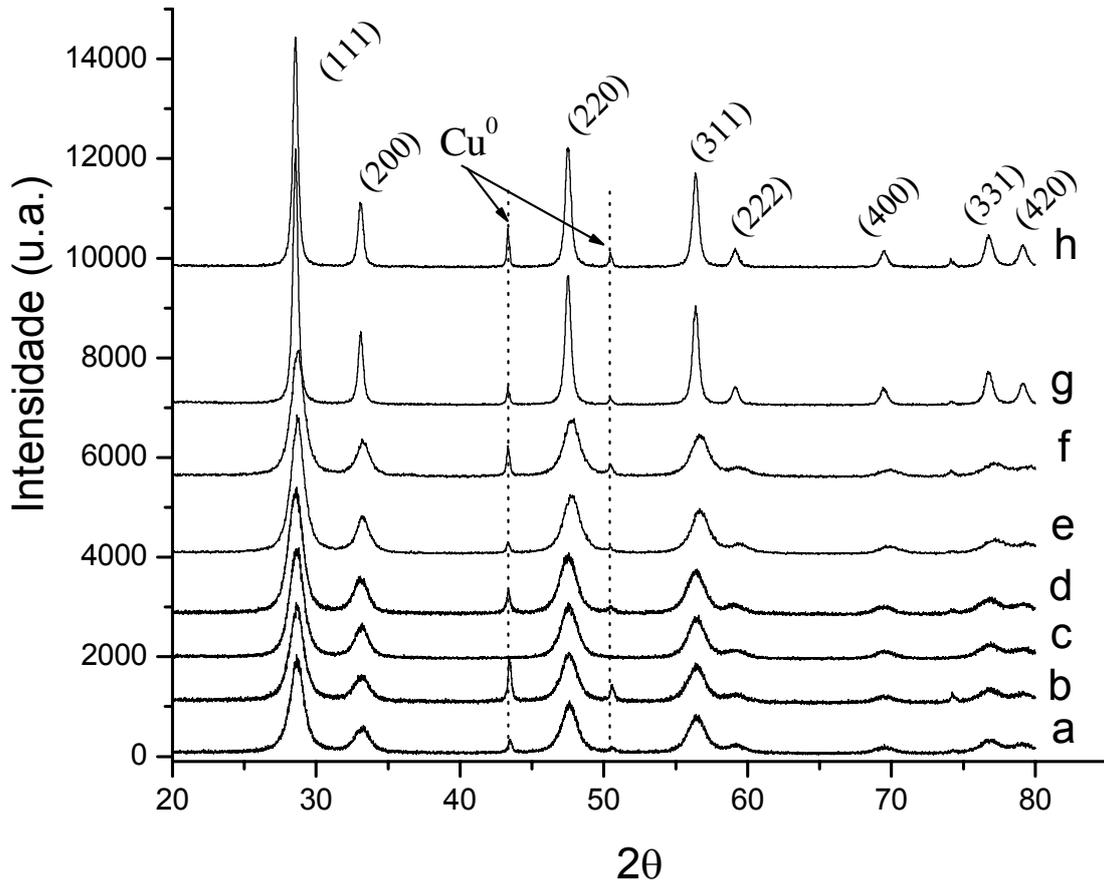


Figura 4.3 – Difratogramas dos catalisadores após a reação de *shift*: (a) 5%Cu/CeO₂-HT, (b) 10%Cu/CeO₂-HT, (c) 5%Cu/CeO₂-UGC, (d) 10%Cu/CeO₂-UGC, (e) 5%Cu/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe, (f) 10%Cu/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe, (g) 5%Cu/CeO₂-Pe e (h) 10%Cu/CeO₂-Pe.

Os difratogramas da figura 4.3 mostram que todos os catalisadores, exceto a amostra 5%CuO/CeO₂-UGC, apresentam picos de difração referentes ao cobre metálico ($2\theta = 43,3^\circ$ e $50,5^\circ$), sendo que as amostras com 10% de Cu apresentam estes picos em maior intensidade.

A presença dos picos referentes ao cobre metálico indica a aglomeração dos sítios de cobre quando reduzidos, e com isto o difratograma da amostra 5%CuO/CeO₂-UGC indica que nesta amostra o CuO está presente na forma de pequenas partículas altamente dispersas sobre o CeO₂.

Estes resultados mostram que a baixa área superficial do suporte CeO₂-Pe provavelmente impede uma boa dispersão do CuO mesmo com teores de 5% de Cu e que o aumento do teor de Cu de 5 para 10% em massa nos catalisadores, levam a uma menor dispersão do CuO.

Os resultados apresentados na tabela 4.2, que apresentam o tamanho médio de partículas medido usando a equação de Scherrer, correlacionam-se bem com os resultados dos testes catalíticos e de medida de área superficial específica. Os suportes que apresentam maior área superficial específica apresentam menor tamanho médio da partícula de CeO₂. Como esperado, a área superficial específica também influenciou no tamanho médio das partículas de CuO e conseqüentemente nas partículas de cobre metálico, ou seja, os materiais com maior área superficial específica apresentam partículas menores de CuO e Cu⁰, sendo que este efeito é provavelmente resultado da maior dispersão do cobre devido a maior área disponível do suporte para deposição do cobre. Quanto aos testes de atividade catalítica, observa-se que os catalisadores que apresentam melhor desempenho catalítico são também os que têm as menores partículas de cobre.

Tabela 4.2 – Medida do tamanho médio de partícula usando a equação de Scherrer.

Amostras	D _p ^a (nm)		
	CeO ₂ ^b	CuO ^c	Cu ⁰ ^d
CeO ₂ – UGC	6,8	-	-
CeO ₂ – HT	6,7	-	-
CeO ₂ – Pe	21,1	-	-
Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ – Pe	7,8	-	-
5%CuO/ CeO ₂ – UGC	-	e	e
10%CuO/ CeO ₂ – UGC	-	13,2	26,5
5%CuO/ CeO ₂ – HT	-	e	26,9
10%CuO/ CeO ₂ – HT	-	13,3	31,8
5%CuO/ CeO ₂ – Pe	-	21,5	34,5
10%CuO/ CeO ₂ – Pe	-	23,0	38,1
5%CuO/ Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ – Pe	-	16,2	28,2
10%CuO/ Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ – Pe	-	16,3	29,8

a – tamanho de partícula medido pela equação de Scherrer.

b – usou-se o pico em $2\theta = 28,6^\circ$

c – usou-se o pico em $2\theta = 35,7^\circ$

d – usou-se o pico em $2\theta = 43,3^\circ$

e – não foi possível medir o tamanho de partícula por não apresentar pico de difração.

4.1.3 – Redução a Temperatura Programada (RTP)

A figura 4.4 apresenta os perfis de redução dos suportes (CeO_2 -UGC, CeO_2 -HT, CeO_2 -Pe e $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ -Pe) usados na primeira parte do trabalho.

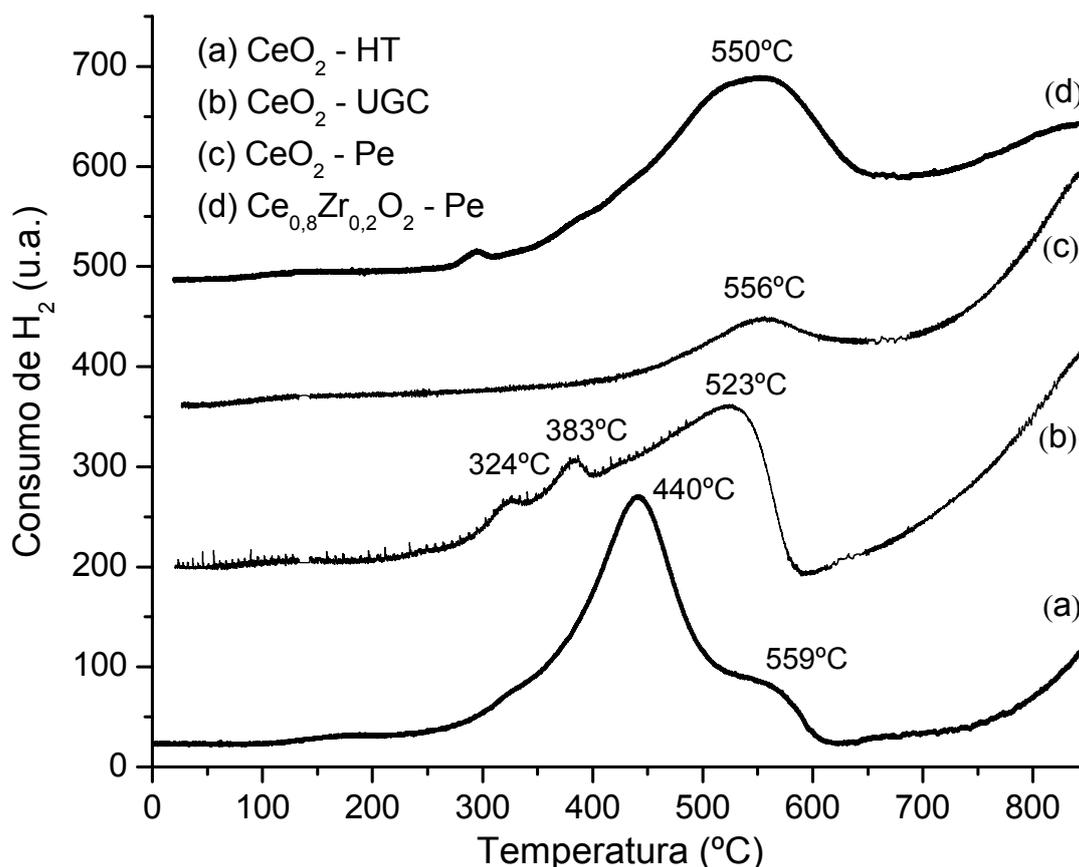


Figura 4.4 – Perfis de RTP dos suportes CeO_2 -HT, CeO_2 -UGC, CeO_2 -Pe e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ -Pe.

Nos perfis de RTP da figura 4.4 pode-se observar que as amostras CeO_2 -HT e CeO_2 -UGC apresentam maior consumo de H_2 em relação à amostra CeO_2 -Pe, sendo este resultado coincidem com os valores de área superficial específica, ou seja, amostras com maior área superficial apresentam maior grau de redução, pois o consumo de H_2 depende da disponibilidade de ânions de oxigênio na superfície do CeO_2 . Os picos de

redução na faixa de 300-550 °C podem ser atribuídos à redução da céria superficial, de Ce^{4+} para Ce^{3+} . A literatura também atribui o surgimento do pico próximo a 850 °C à redução da ceria *bulk* [17].

A figura 4.5 mostra os perfis de RTP dos catalisadores de cobre suportados, com 5% de teor metálico.

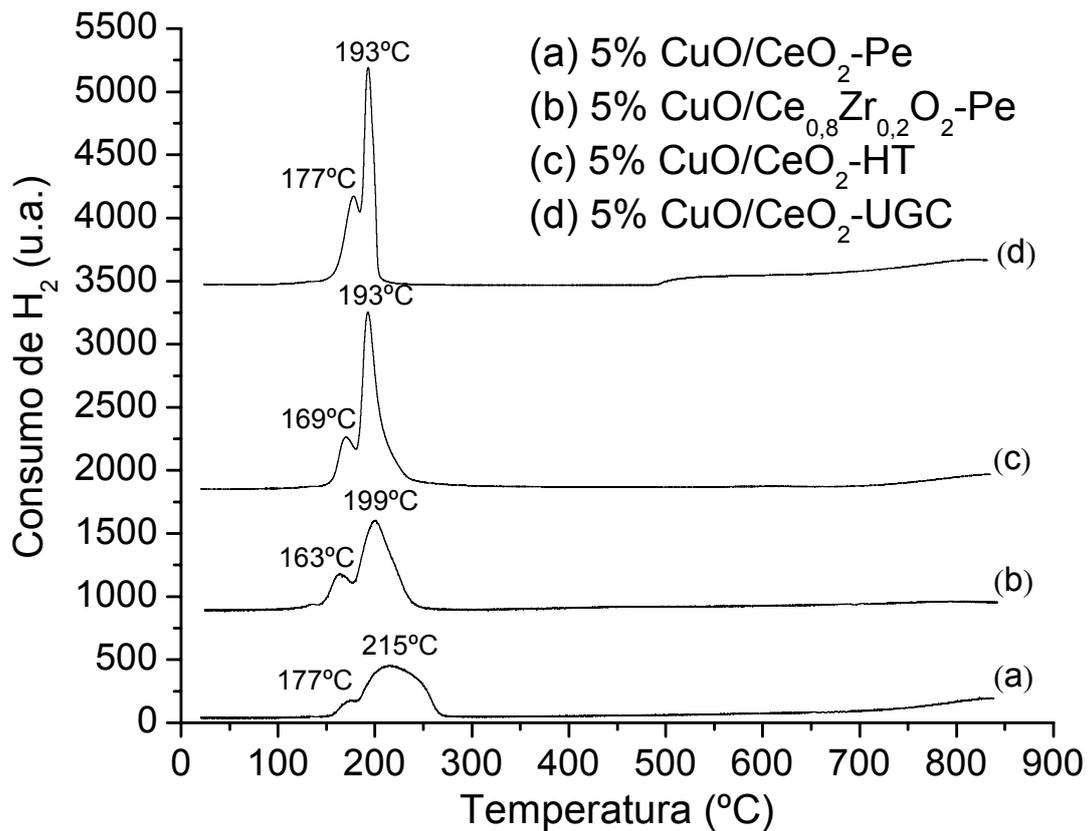


Figura 4.5 – Perfis de RTP dos catalisadores suportados com 5% de Cu.

Os resultados de RTP mostram que a presença de cobre nos catalisadores leva a um aumento no consumo de hidrogênio. Pode-se observar também que os catalisadores suportados apresentam dois picos de redução e que estes são deslocados para valores mais altos com o aumento do teor de cobre. A redução do CuO não suportado tem um pico a 390 °C e todos os catalisadores suportados apresentaram picos de redução em

temperaturas menores. Isto indica que a temperatura de redução está direcionado com a dispersão das partículas de CuO e, conseqüentemente, quanto maior for esta dispersão, mais forte é a interação destes sítios com a CeO₂.

A figura 4.6 mostra os perfis de RTP dos catalisadores de cobre suportados, com 10% de teor metálico.

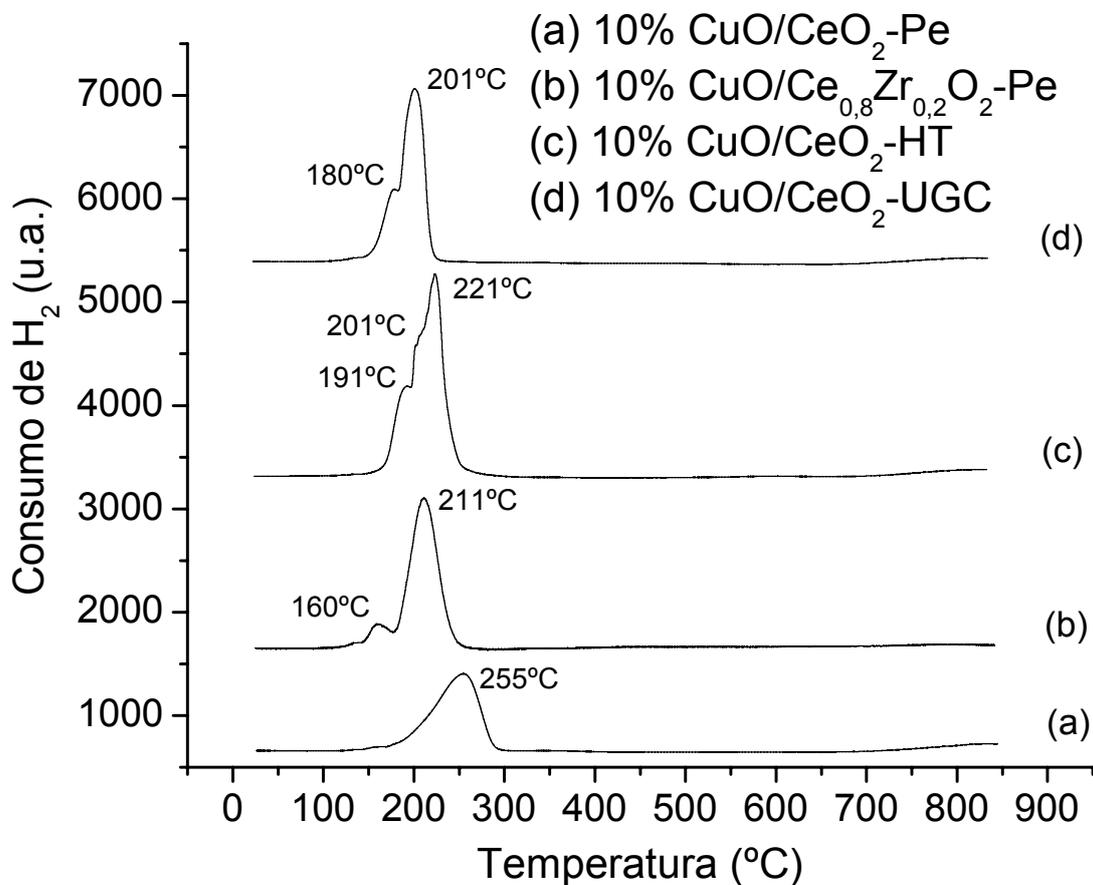


Figura 4.6 – Perfis de RTP dos catalisadores suportados com 10% de Cu.

Dos dois picos mostrados nos perfis de redução o primeiro, a menor temperatura, é atribuído a redução do CuO altamente disperso e fortemente interagido com a CeO₂ e o segundo, a maior temperatura, é atribuído à redução de partículas de CuO maiores e que apresentam interação mais fraca com o suporte [47]. Desta forma, pode-se dizer que os resultados de

RTP concordam com os de DRX, já que as amostras que se reduziram em temperaturas mais altas foram as mesmas que apresentaram picos de difração do CuO e, conseqüentemente, menor dispersão deste sobre o suporte.

Pode-se observar também nos resultados de RTP dos catalisadores de cobre suportados em $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-Pe}$, que com o aumento do teor de cobre houve uma diminuição na área sob os picos de redução a mais baixa temperatura, ou seja, se for estabelecida uma relação entre o primeiro e segundo pico de redução (pico1:pico2), esta irá decrescer com o aumento do teor de cobre neste suporte, o mesmo acontecendo para os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-Pe}$, onde o primeiro pico de redução praticamente desaparece com o aumento do teor de cobre.

Outro ponto levantado na literatura é a redução parcial do CeO_2 de Ce^{4+} para Ce^{3+} em temperaturas próximas às de redução do CuO, devido à forte interação deste com a CeO_2 [11].

4.1.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas para observar a geometria do suporte quando preparado pelo método hidrotérmico ($\text{CeO}_2\text{-HT}$) ou pelo método de co-precipitação com uréia ($\text{CeO}_2\text{-UGC}$). MET também foi realizado para fazer medida de tamanho de partícula tanto do suporte quanto do cobre.

Micrografias da amostra 5.0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-HT}$ reduzida são apresentadas na figura 4.7.

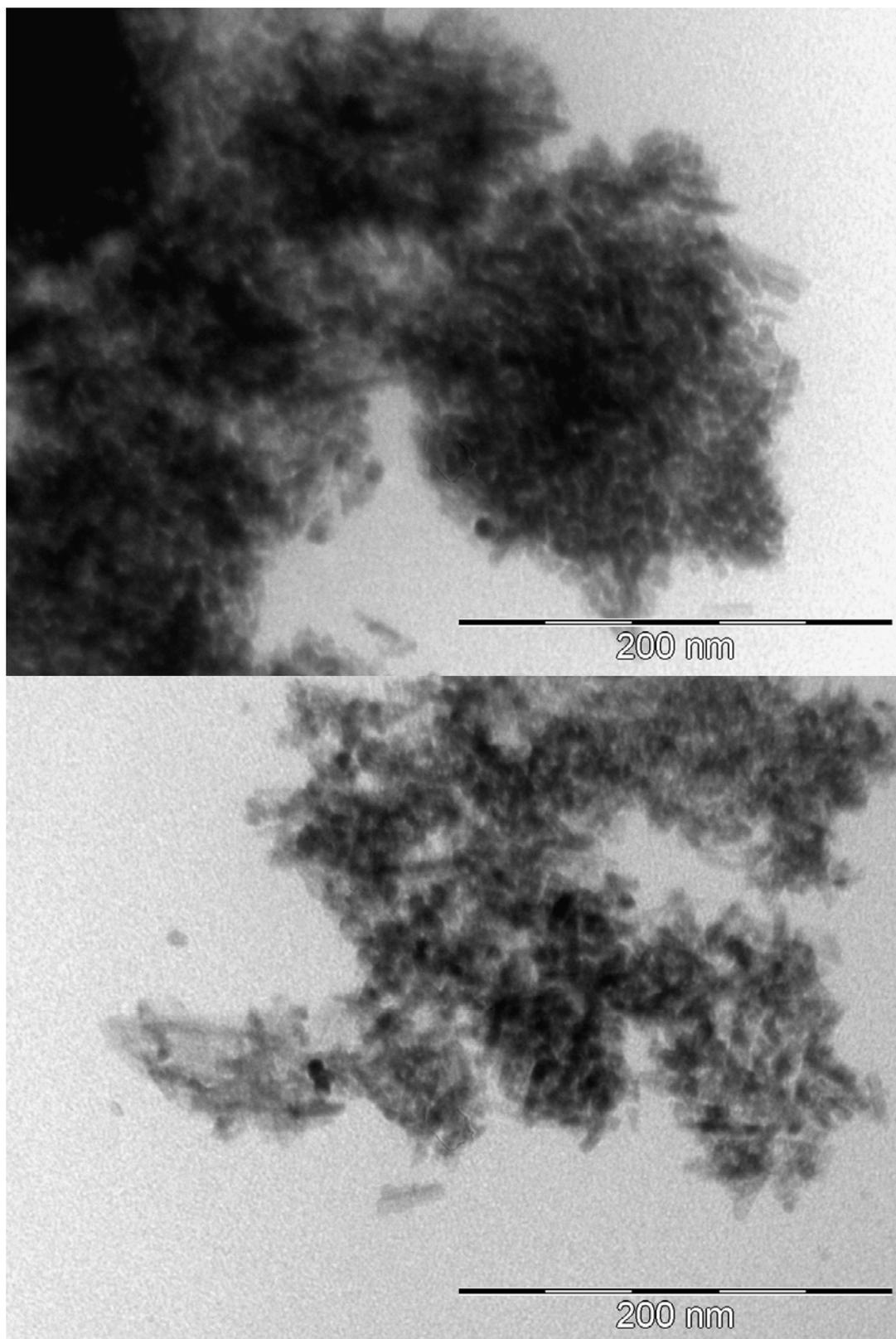


Figura 4.7 – Micrografias da amostra 5.0Cu/CeO₂-HT.

As micrografias apresentadas na figura 4.7 mostram que as partículas do suporte CeO_2 -HT apresentam um formato ligeiramente alongado como bastonetes. Este formato já era esperado, pois Zhou *et al* [23, 24] usando este método de preparação obtiveram CeO_2 com formato similar.

Micrografia da amostra 5.0Cu/ CeO_2 -UGC é apresentada na figura 4.8.

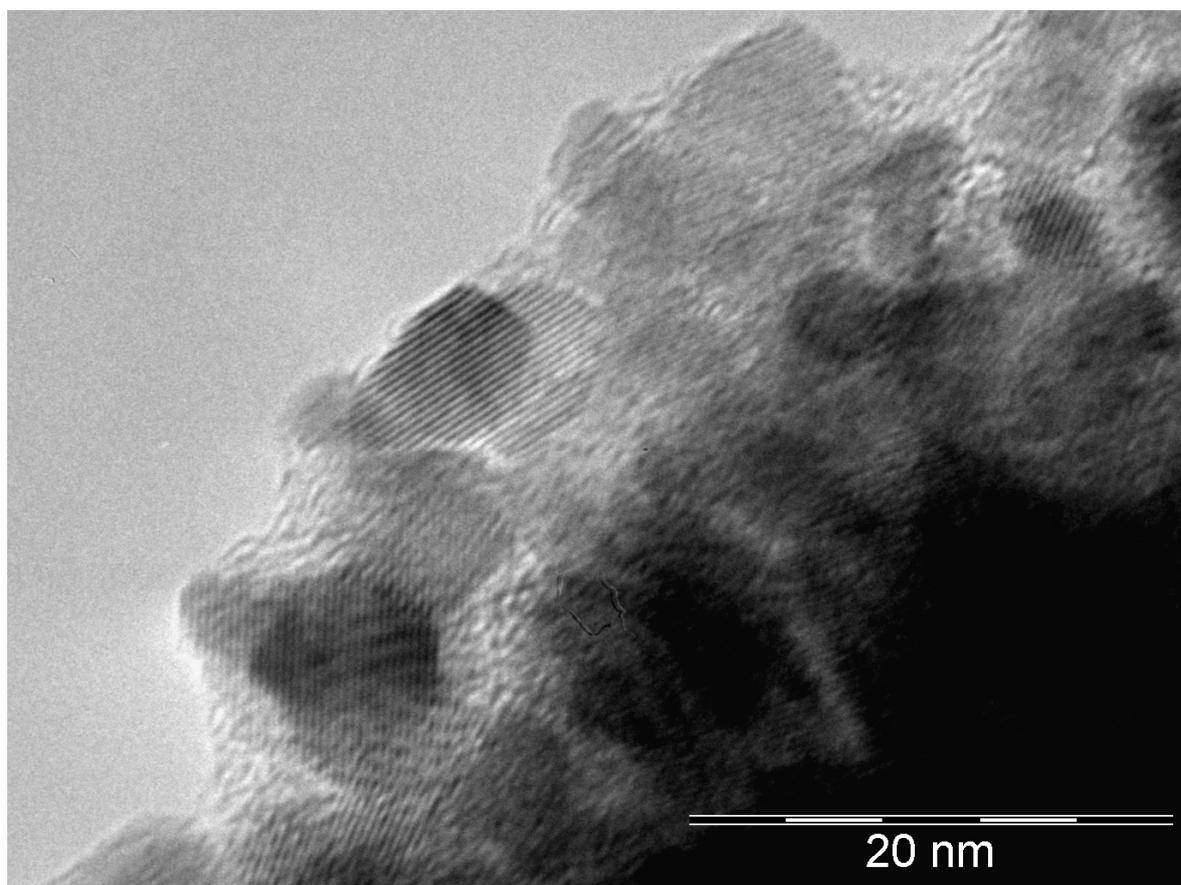


Figura 4.8 – Micrografia da amostra 5.0Cu/ CeO_2 -UGC.

A micrografia apresentada na figura 4.8 mostra partículas de cobre suportadas em CeO_2 . Apesar da diferença de escala entre as figuras 4.7 e 4.8 nota-se que o CeO_2 -UGC na Figura 4.8 tem um formato diferente do apresentado na figura 4.7.

4.1.5 – Oxidação a Temperatura Programada

Na figura 4.9 são apresentadas as curvas das análises de OTP dos catalisadores usados na reação de *shift* para verificar a variação de massa com uma possível deposição de carbono durante a reação.

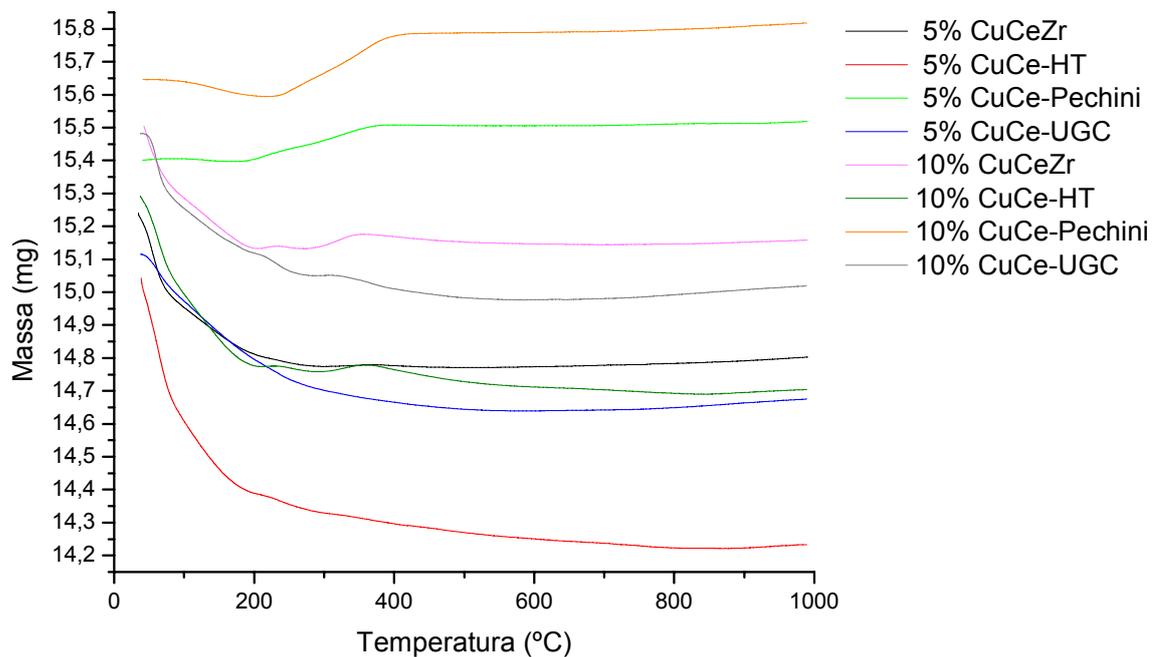


Figura 4.9 – Perfis de Oxidação a Temperatura Programada dos catalisadores de cobre suportados.

Nota-se que as amostras suportadas em $\text{CeO}_2\text{-HT}$, $\text{CeO}_2\text{-UGC}$ e $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2\text{-Pe}$ apresentam perda de massa entre 100 e 200 °C devido a liberação de água adsorvida nas amostras. Os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-Pe}$ apresentam um ganho de massa entre 200 e 400 °C devido a oxidação das partículas de cobre. A amostra $5.0\text{Cu}/\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ também apresenta um pequeno ganho de massa entre 300 e 400 °C.

Nenhuma das amostras apresenta perda de massa significativa na temperatura de decomposição do carbono (entre 500 e 600 °C), indicando que não ocorre deposição de carbono sobre os catalisadores estudados durante a reação de deslocamento gás-água.

Os catalisadores suportados que apresentam perda de massa por liberação de água adsorvida são também os que apresentam maior área superficial específica que é explicado pela maior área disponível para adsorção da água. Os catalisadores que apresentam ganho de massa por oxidação das partículas de cobre são também as amostras que apresentam maior tamanho médio de partículas de cobre determinados pela equação de Scherrer na medida de DRX.

4.2 – Testes Catalíticos

Na figura 4.10 são apresentados os resultados dos ensaios de conversão de CO em função da temperatura de reação, obtidos em diferentes valores de velocidade espacial e de razões $H_2O:CO$, realizados com o objetivo de avaliar o efeito destas variáveis na atividade dos catalisadores.

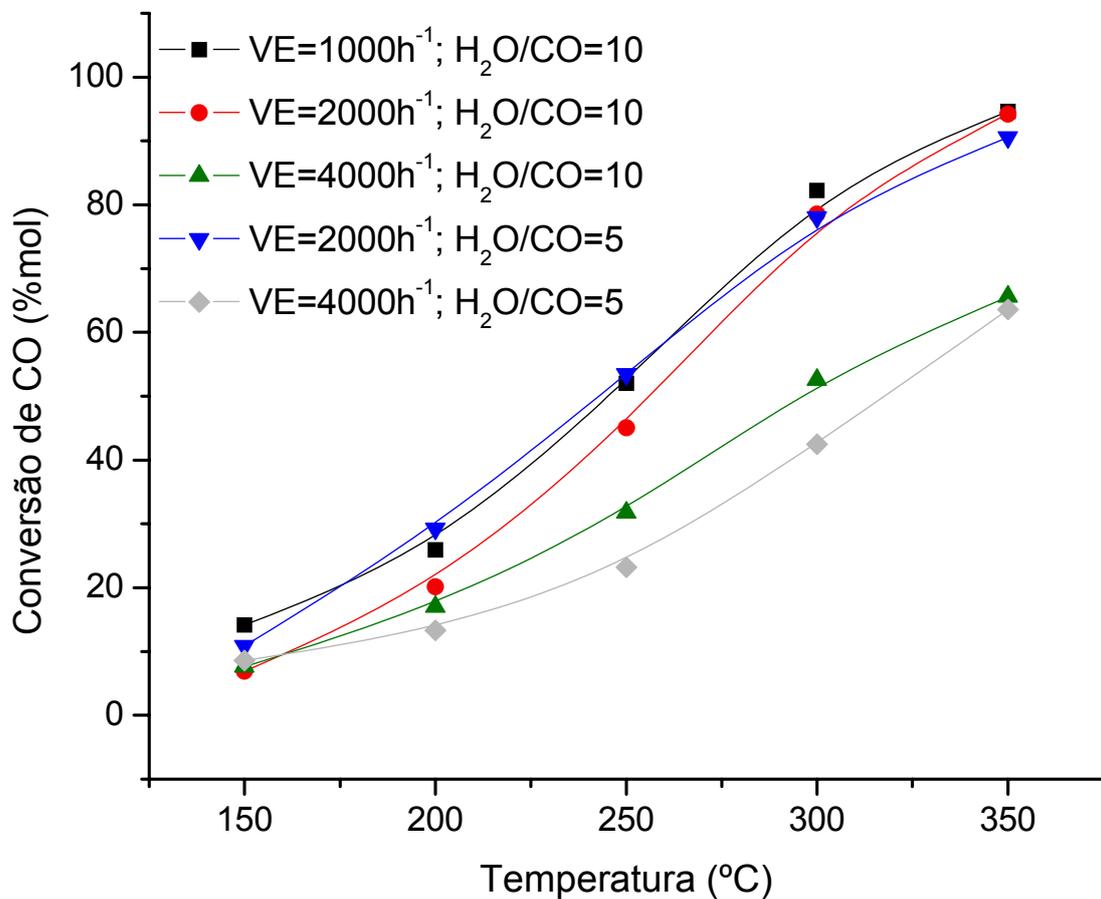


Figura 4.10 – Curvas de conversão com a variação da velocidade espacial de CO. Catalisador 10%Cu/CeO₂-UGC.

Diante dos resultados apresentados na figura 4.10, percebe-se uma nítida influência da velocidade espacial na conversão do CO. Com o aumento da velocidade espacial de CO de 2000 para 4000 mL.h⁻¹.g_{Cat}⁻¹, a conversão

decrece em aproximadamente 30% a 350 °C. Já a influência do aumento da razão H₂O:CO, de 5 para 10, na conversão do CO, é menos pronunciada. O catalisador 10Cu/CeO₂-UGC apresentou valores de conversão de CO semelhantes, a temperatura de 350 °C, nos ensaios realizados com razão H₂O:CO igual a 5 ou 10. Com velocidade espacial de 4000 mL.h⁻¹.g_{Cat}⁻¹, e temperaturas entre 250 °C e 300 °C, o catalisador apresentou um aumento na conversão de CO de aproximadamente 20% com aumento da razão H₂O:CO de 5 para 10.

Os demais resultados de atividade catalítica, mostrados na forma de conversão de CO (%molar) em função da temperatura de reação, são mostrados na figura 4.11. Os catalisadores 5%Cu/CeO₂-Pe e 10%CuCeO₂-Pe foram os que apresentaram menores valores de conversão de CO e estes foram muito próximos para ambos os teores de Cu. Este resultado é devido à baixa área superficial deste material. Já as amostras suportadas em Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe, apesar das áreas superficiais mais altas, apresentaram atividade bem abaixo dos catalisadores suportados em CeO₂-UGC ou CeO₂-HT. Pode-se atribuir este resultado ao método de impregnação, que foi utilizado para na preparação do catalisadores suportados em Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe. O método de impregnação, provavelmente levou à obtenção de uma baixa dispersão dos sítios de CuO, como mostrado pelos resultados obtidos nos ensaios de difração de raios X.

Os catalisadores suportados em CeO₂-UGC e em CeO₂-HT apresentaram atividades mais elevadas, sendo a amostra 5%Cu/CeO₂-HT a mais ativa (conversão de CO = 98,5% a 350 °C), principalmente nas temperaturas abaixo de 350 °C.

As altas áreas superficiais dos suportes CeO_2 -UGC ou CeO_2 -HT contribuíram para aumentar a dispersão do CuO, o que resultou na obtenção de pequenas partículas deste óxido, facilitando a ocorrência de uma interação mais forte entre o CuO e o CeO_2 , aumentando assim a atividade dos catalisadores suportados, já que a interface metal-suporte é de fundamental importância para a reação de deslocamento gás-água, seja pelo mecanismo redox ou pelo associativo.

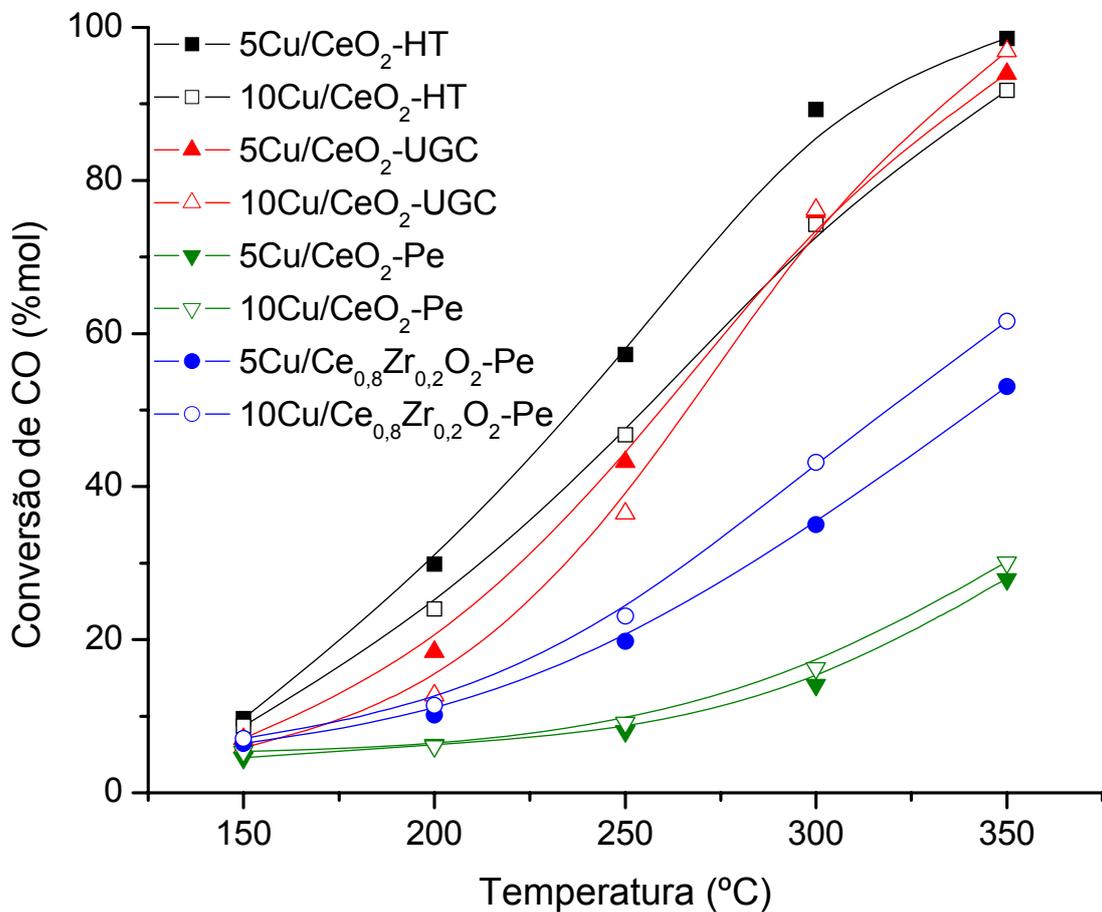


Figura 4.11 – Conversão de CO em função da temperatura com catalisadores Cu/CeO₂ e Cu/CeO₂-ZrO₂ com 5 e 10% de Cu.

As amostras mais ativas foram as que também apresentaram pouca ou nenhuma queda de atividade com o tempo de reação, como mostrado na

tabela 4.3, indicando assim comportamento estável em pouco mais de seis horas de reação.

Outra questão a ser considerada é que, de acordo com Zhou *et. al.* [23, 24], o método de preparação empregado para obtenção das amostras CeO₂-HT leva à obtenção de cristais de CeO₂ que apresentam expostos os planos mais reativos (001 e 110). A exposição destes planos torna as propriedades redox do CeO₂ mais fortes que aquelas apresentadas por nanopartículas, as quais têm expostos os planos (111), sendo estes planos mais estáveis. Isto implicaria na obtenção de catalisadores mais ativos, já que planos mais reativos estariam em contato com CuO, facilitando o processo redox durante a reação.

Na tabela 4.3 são apresentados os valores de conversão de CO com 30 e após 310 minutos de reação, para efeito de comparação da estabilidade do catalisador neste tempo de reação.

Tabela 4.3 – Valores de Conversão do CO (%molar) por tempo de reação.

Amostras	CONVERSÃO DO CO (%molar)	
	30 minutos	310 minutos
5%Cu/CeO₂-HT	98,54	98,69
10%Cu/CeO₂-HT	91,74	88,92
5%Cu/CeO₂-UGC	93,93	93,08
10%Cu/CeO₂-UGC	96,88	93,62
5%Cu/CeO₂-Pe	27,91	8,49
10%Cu/CeO₂-Pe	30,12	24,02
5%Cu/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe	53,06	46,27
10%Cu/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-Pe	61,60	56,20

Dos valores mostrados na tabela 4.3, pode-se observar que os catalisadores de cobre suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ e em $\text{CeO}_2\text{-UGC}$ praticamente não apresentam queda nos níveis de conversão de CO; somente as amostras com 10% de cobre apresentam uma leve diminuição na conversão de CO (aproximadamente 3%). Após 5 h de reação, os catalisadores com 5 e 10% de cobre suportados no óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ apresentam valores próximos de decréscimo da conversão de CO (13 e 9% respectivamente). Já os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-Pe}$ apresentam as maiores taxas de desativação dentre os catalisadores testados. Estes catalisadores apresentam menor área superficial específica e, como já mencionado, isto pode facilitar o processo de sinterização das partículas metálicas de cobre, levando à desativação pela diminuição de área de sítios catalíticos expostos.

A área superficial específica também pode explicar a pequena ou até nenhuma perda da atividade dos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-UGC}$ e $\text{CeO}_2\text{-HT}$. Estas amostras apresentam maiores valores de área específica, o que dificulta a sinterização da fase metálica que poderia levar à desativação do catalisador.

4.2 – PARTE 2

Nesta segunda parte do trabalho usou-se o catalisador de Cu suportado em CeO₂-HT como uma referência, já que este apresentou melhor rendimento na reação de *shift* dentre as amostras testadas na primeira parte do trabalho. Novos catalisadores foram preparados por este método e dopados com metais nobres (Pt, Pd ou Au) em baixas concentrações, para estudar seu efeito na atividade catalítica do cobre. Foram também preparados catalisadores de cobre suportados em CeO₂ preparado por precipitação com hidróxido de amônio como agente precipitante (CeO₂-P), visando obter aumento de área superficial com teores nominais de 3, 5 e 10% de metal. Os catalisadores de cobre suportados em CeO₂-P também foram promovidos com Au, Pd ou Pt. Os resultados de caracterização e dos testes catalíticos são apresentados a seguir.

Deve-se ressaltar também que nesta segunda parte todos os ensaios catalíticos foram realizados com corrente de alimentação contendo H₂ e CO₂, visando estudar o desempenho dos catalisadores numa situação mais próxima da composição real dos produtos observada na saída de reformadores industriais.

4.2.1 – Fisissorção de N₂

As análises de área superficial específica, determinadas pelo método BET (S_{BET}), estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Análise estrutural por fisissorção de N₂.

Amostra	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^a		V _p (cm ³ .g ⁻¹) ^b		T _p (Å) ^c	
	Cat. Novo	Cat. usado	Cat. Novo	Cat. usado	Cat. novo	Cat. usado
CeO ₂ -P	221	-	0,507	-	91,67	-
CeO ₂ -HT	126	-	0,351	-	111,01	-
3,0Cu/CeO ₂ -P	221	172	0,488	0,484	88,28	114,48
5,0Cu/CeO ₂ -P	193	148	0,416	0,418	86,22	112,79
10,0Cu/CeO ₂ -P	176	139	0,402	0,401	91,18	115,23
5,0Cu/CeO ₂ -HT	117	106	0,307	0,306	104,76	115,67
3,0Au/CeO ₂ -P	221	178	0,488	0,398	88,28	89,36
3,0Pd/CeO ₂ -P	212	149	0,468	0,411	88,32	110,39
3,0Pt/CeO ₂ -P	218	208	0,489	0,416	89,58	80,11
0,2Au-2,8Cu/CeO ₂ -P	216	160	0,452	0,389	83,93	97,09
0,5Au-2,5Cu/CeO ₂ -P	209	176	0,479	0,417	91,71	94,46
0,8Au-2,2Cu/CeO ₂ -P	200	150	0,433	0,390	86,36	104,31
0,2Pd-2,8Cu/CeO ₂ -P	216	161	0,459	0,395	84,93	98,68
0,5Pd-2,5Cu/CeO ₂ -P	185	149	0,399	0,345	86,19	99,70
0,8Pd-2,2Cu/CeO ₂ -P	196	155	0,431	0,387	87,83	100,04
0,2Pt-2,8Cu/CeO ₂ -P	209	138	0,438	0,426	83,70	123,09
0,5Pt-2,5Cu/CeO ₂ -P	206	182	0,470	0,388	91,21	85,38
0,8Pt-2,2Cu/CeO ₂ -P	202	156	0,438	0,422	86,75	108,39
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -P	193	153	0,448	0,391	92,91	102,50
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -P	193	143	0,456	0,399	94,63	111,51
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -P	195	154	0,472	0,432	96,92	112,41
0,5Au-9,5Cu/CeO ₂ -P	183	166	0,411	0,395	89,97	95,24
0,5Pd-9,5Cu/CeO ₂ -P	186	146	0,448	0,396	96,06	108,02
0,5Pt-9,5Cu/CeO ₂ -P		144		0,389		107,89
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -HT	118	109	0,315	0,303	106,70	111,31
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -HT	119	112	0,318	0,310	107,30	110,89
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -HT	122	93	0,322	0,294	105,98	125,81

a – Área superficial específica pelo método BET.

b – Volume de poros.

c – Tamanho médio de poros.

Os resultados de medida de área superficial específica mostram que o CeO_2 preparado pelo método de precipitação com NH_4OH ($\text{CeO}_2\text{-P}$) apresentam valores de área superficial específica superiores a todos os outros suportes preparados neste trabalho. Conseqüentemente, os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ apresentam maior área superficial específica quando comparados aos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$, $\text{CeO}_2\text{-UGC}$, $\text{CeO}_2\text{-Pe}$ ou $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

A maior área superficial do suporte facilita a dispersão do Cu, evitando a aglomeração deste. É interessante notar que após a reação de *shift*, os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ apresentaram uma diminuição de área superficial na faixa de 21 a 34% no caso da amostra 0,2Pt-2,8Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$, sendo a amostra 0,5Au-9,5Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$ uma exceção, perdendo apenas 9% de área superficial. Já os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ apresentam uma perda menos acentuada, ficando na faixa de 6 a 9%, com exceção da amostra 0,5Pt-4,5Cu/ $\text{CeO}_2\text{-HT}$ que teve uma perda de 23% de área superficial específica.

A perda de área superficial específica provavelmente deve-se a estabilização da estrutura do suporte (CeO_2), ou seja, o material perde área superficial buscando sempre uma estrutura mais estável ou mais organizada.

Nos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$, o aumento do teor de Cu levou à diminuição da área superficial específica, assim como a adição de Au, Pt e principalmente Pd aos catalisadores Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$ também resultou em valores de área menores que a do catalisador não dopado (3,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$). Já os catalisadores Cu/ $\text{CeO}_2\text{-HT}$ não apresentaram diminuição de área superficial específica com a adição dos metais nobres.

4.2.2 – Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

Para determinação da composição superficial dos catalisadores foram realizadas análises de EDX. Os resultados destas análises estão apresentados na tabela 4.5. Estes resultados mostram uma boa correlação com os valores teóricos.

Tabela 4.5 – Concentração (m/m) de Au, Pd, Pt e/ou Cu na superfície dos catalisadores suportados.

Amostras	Au	Pd	Pt	Cu
0,2Au-2,8Cu/CeO ₂ -P	0,62	-	-	2,49
0,5Au-2,5Cu/CeO ₂ -P	1,21	-	-	2,53
0,8Au-2,2Cu/CeO ₂ -P	1,59	-	-	2,11
0,2Pd-2,8Cu/CeO ₂ -P	-	0,21	-	2,72
0,5Pd-2,5Cu/CeO ₂ -P	-	0,44	-	4,12
0,8Pd-2,2Cu/CeO ₂ -P	-	0,78	-	2,26
0,2Pt-2,8Cu/CeO ₂ -P	-	-	0,28	3,01
0,5Pt-2,5Cu/CeO ₂ -P	-	-	0,76	2,81
0,8Pt-2,2Cu/CeO ₂ -P	-	-	1,37	2,58
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -P	0,89	-	-	4,70
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -P	-	0,54	-	4,88
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -P	-	-	0,84	4,81
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -HT	0,57	-	-	5,64
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -HT	-	0,52	-	5,01
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -HT	-	-	0,37	5,89
0,5Au-9,5Cu/CeO ₂ -P	1,58	-	-	8,21
0,5Pd-9,5Cu/CeO ₂ -P	-	0,84	-	8,96
0,5Pt-9,5Cu/CeO ₂ -P	-	-	0,76	9,41
3,0Au/CeO ₂ -P	4,06	-	-	-
3,0Pd/CeO ₂ -P	-	1,90	-	-
3,0Pt/CeO ₂ -P	-	-	1,34	-
3,0Cu/CeO ₂ -P	-	-	-	3,20
5,0Cu/CeO ₂ -P	-	-	-	4,87
5,0Cu/CeO ₂ -HT	-	-	-	6,74
10,0Cu/CeO ₂ -P	-	-	-	10,14

Os valores apresentados na tabela 4.5 são referentes à porcentagem da massa de um referido elemento na massa total da amostra. Por exemplo, 100 g da amostra 0,2Pd-2,8Cu/CeO₂-P tem 0,21 g de Pd e 2,72 g de Cu.

Pode-se afirmar, portanto, que o planejamento inicial relativo à distribuição de concentração de metais sobre os suportes foi executado com sucesso.

4.2.3 – Difração de Raios X

Os difratogramas apresentados na figura 4.12 mostram que os dois métodos de preparação de suportes empregados neste trabalho levaram à formação de CeO₂ com estrutura cúbica, do tipo fluorita.

O suporte CeO₂-HT apresenta picos mais intensos e melhor definidos quando comparado ao suporte CeO₂-P, indicando que o CeO₂-HT é um material mais cristalino. Este melhor arranjo cristalino leva a um valor de área superficial mais baixo, estando de acordo com os resultados de medida de área superficial apresentados na tabela 4.4.

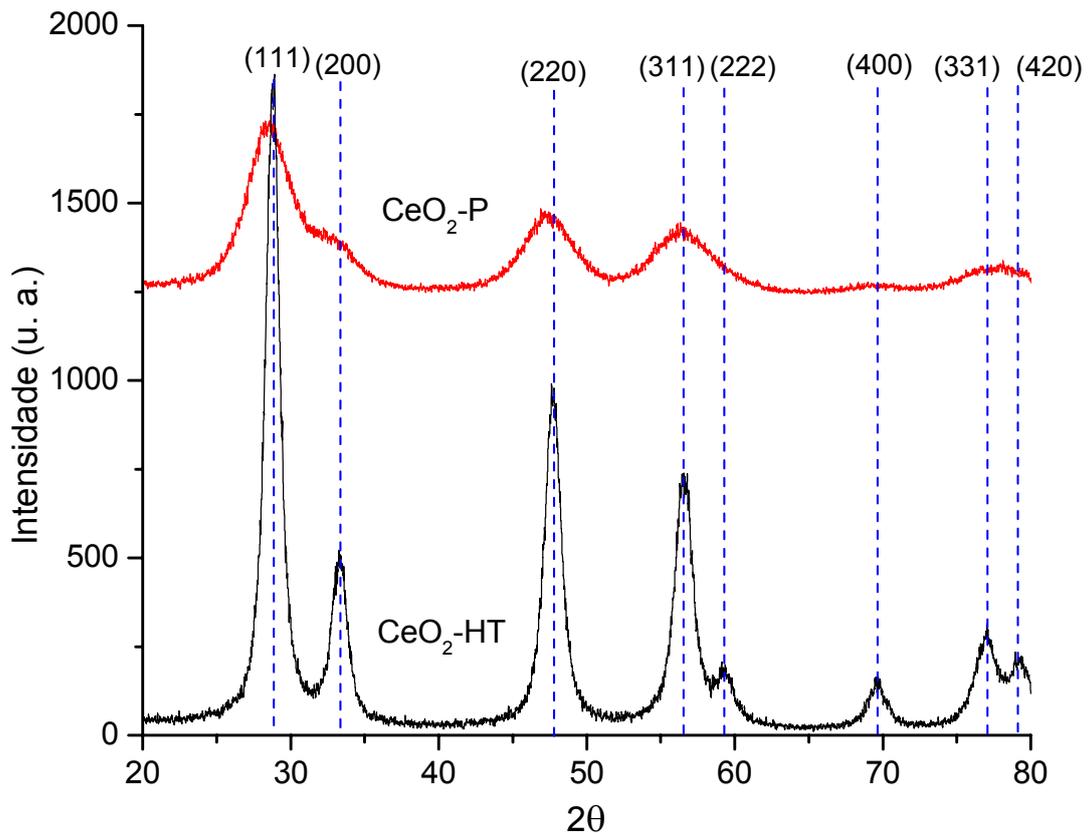


Figura 4.12 – Difratogramas dos suportes CeO₂-P e CeO₂-HT.

Os difratogramas apresentados na figura 4.13, mostram que quando suportados em CeO₂-P os perfis não mudam, não sendo observados picos referentes ao CuO nos difratogramas dos catalisadores novos ou picos referentes ao Cu metálico nos difratogramas dos catalisadores usados, indicando que as partículas de cobre, estão altamente dispersas, sendo este efeito proporcionado pela maior área superficial específica deste suporte.

A figura 4.13 apresenta os difratogramas dos catalisadores de cobre suportados em CeO₂-P e CeO₂-HT antes e após a reação de *shift*.

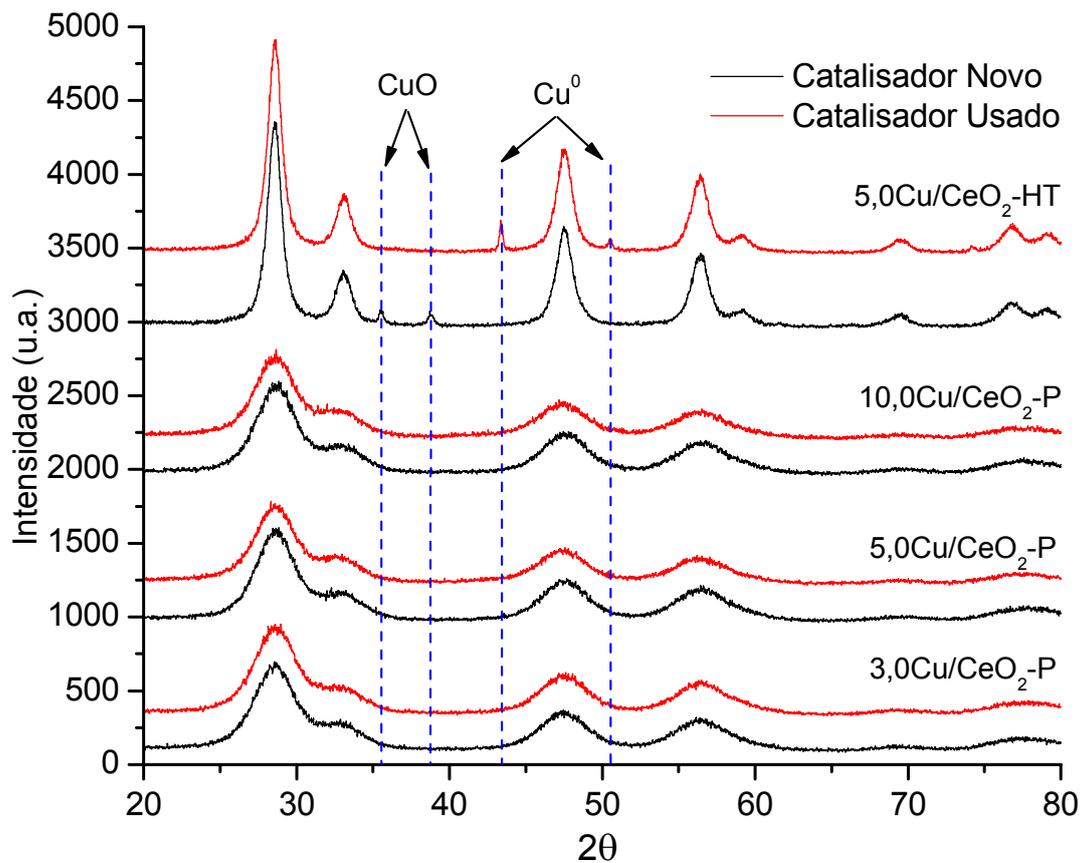


Figura 4.13 – Difratogramas dos catalisadores com diferentes teores de Cu suportados em CeO₂-P e CeO₂-HT.

Já os difratogramas dos catalisadores de Cu suportados em CeO₂-HT apresentam picos referentes ao CuO ($2\theta = 35,6^\circ$ e $38,9^\circ$) nos catalisadores novos e os referentes ao Cu metálico ($2\theta = 43,3^\circ$ e $50,5^\circ$) nos catalisadores usados. As linhas pontilhadas indicam as posições de difração referentes aos picos principais do óxido de cobre e do cobre metálico. O aparecimento destes picos indica que as partículas do óxido e do metal são, neste caso, maiores que as depositadas no suporte CeO₂-P, de modo a ser detectadas pelo DRX.

A figura 4.14 apresenta os difratogramas dos catalisadores de cobre suportados em CeO₂-HT e dopados com Au, Pd e Pt antes e após a reação.

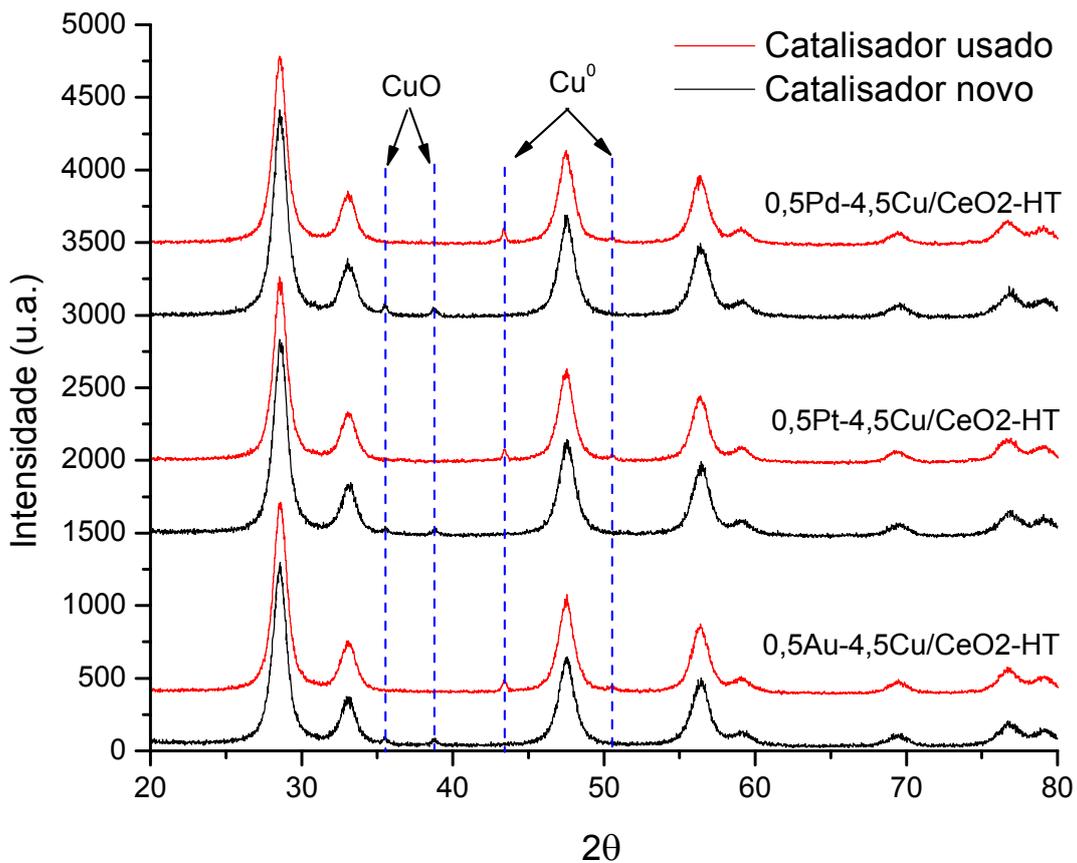


Figura 4.14 – Difractogramas dos catalisadores de Cu dopados com Au, Pd ou Pt suportados em CeO₂-HT.

Como pode ser observado na figura 4.14, os catalisadores suportados em CeO₂-HT, quando dopados com Au, Pd ou Pt, apresentam picos referentes ao CuO ou ao Cu metálico menos intensos que os do catalisador não dopado.

A tabela 4.6 apresenta os resultados de tamanho médio de partícula (D_p) calculado com a equação de Scherrer.

Tabela 4.6 – Tamanho médio de partícula medido pela equação de Scherrer.

Amostras	D_p^a (nm)			
	CeO_2^b		CuO^c	Cu^0^d
	novo	usado		
CeO_2 -P	2,4	-	-	-
CeO_2 -HT	7,5	-	-	-
3,0Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
3,0Au/ CeO_2 -P	2,5	2,7	-	-
3,0Pt/ CeO_2 -P	2,4	2,6	-	-
3,0Pd/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,2Au-2,8Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,5Au-2,5Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,8	-	-
0,8Au-2,2Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,2Pd-2,8Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,5Pd-2,5Cu/ CeO_2 -P	2,7	2,8	-	-
0,8Pd-2,2Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,2Pt-2,8Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,5Pt-2,5Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,7	-	-
0,8Pt-2,2Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,5Pt-9,5Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,5Pt-4,5Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,5Pt-4,5Cu/ CeO_2 -HT	8,4	8,5	8,1	21,7
0,5Pd-9,5Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,5Pd-4,5Cu/ CeO_2 -P	2,5	2,6	-	-
0,5Pd-4,5Cu/ CeO_2 -HT	7,8	8,6	11,8	18,8
0,5Au-9,5Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,6	-	-
0,5Au-4,5Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
0,5Au-4,5Cu/ CeO_2 -HT	7,8	8,0	12,1	13,8
10,0Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,7	-	-
5,0Cu/ CeO_2 -P	2,6	2,6	-	-
5,0Cu/ CeO_2 -HT	7,7	8,2	15,3	46,8

a – tamanho de partícula medido pela equação de Scherrer.

b – usou-se o pico em $2\theta = 28,6^\circ$

c – usou-se o pico em $2\theta = 35,7^\circ$

d – usou-se o pico em $2\theta = 43,3^\circ$

O resultados do tamanho médio de partícula confirmam a informação que ocorre uma interferência positiva da presença dos metais nobres no

aumento da dispersão do Cu suportado em $\text{CeO}_2\text{-HT}$. Também se pode ver na tabela 4.6 que as partículas de $\text{CeO}_2\text{-HT}$ são aproximadamente 3 vezes maiores que as partículas de $\text{CeO}_2\text{-P}$, confirmando os resultados de medida de área superficial específica. As amostras apresentaram tamanho médio de partículas quase que iguais entre os catalisadores antes e depois dos testes catalíticos.

Os difratogramas dos catalisadores com diferentes teores de Au são apresentados na figura 4.15.

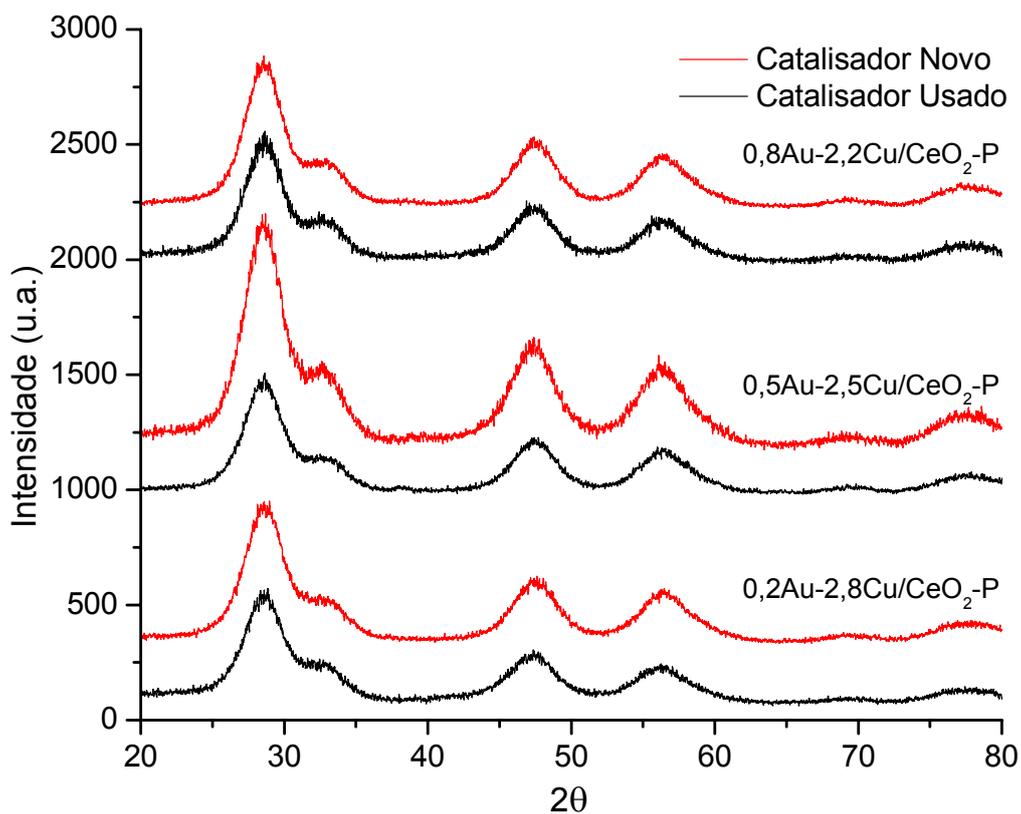


Figura 4.15 – Difratogramas dos catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ e dopados com diferentes teores de Au.

Os difratogramas na figura 4.15 mostram pouca diferença com o aumento do teor deste metal e também entre as amostras novas e usadas,

com exceção da amostra 0,5Au-2,5Cu/CeO₂-P que após a reação de *shift* apresenta uma visível diferença de intensidade dos picos de difração de CeO₂ em relação à amostra antes da reação.

A figura 4.16 apresenta os difratogramas dos catalisadores de Cu com diferentes teores de Pt.

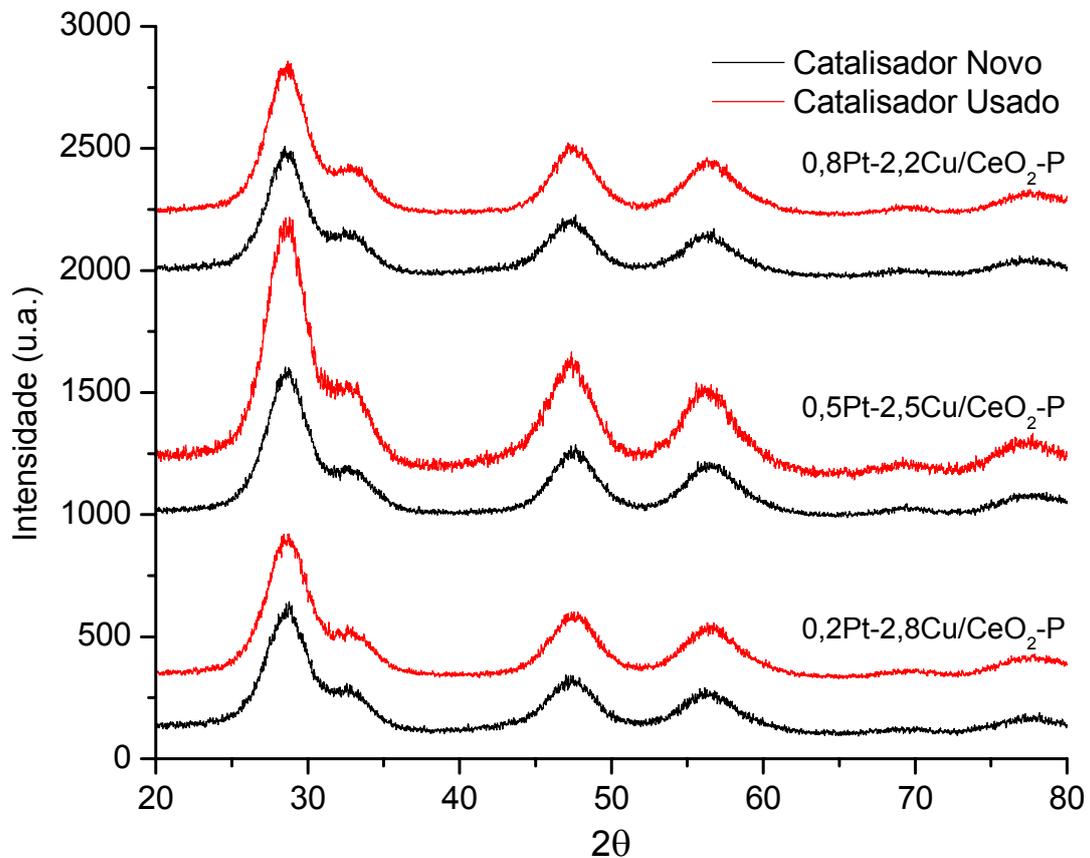


Figura 4.16 – Difratogramas dos catalisadores de Cu suportados em CeO₂-P dopados com diferentes teores de Pt.

As diferenças entre os difratogramas são quase imperceptíveis com a variação de teor de Pt e também entre as amostras antes e após a reação, exceto para amostra 0,5Pt-2,5Cu/CeO₂-P que apresenta o mesmo comportamento já observado para amostra 0,5Au-2,5Cu/CeO₂-P. O aumento

da intensidade dos picos de CeO_2 deve-se ao crescimento das partículas que pode ser medido pela diferença no tamanho destas usando a equação de Scherrer.

A figura 4.17 apresenta os difratogramas das amostras com diferentes teores de Pd.

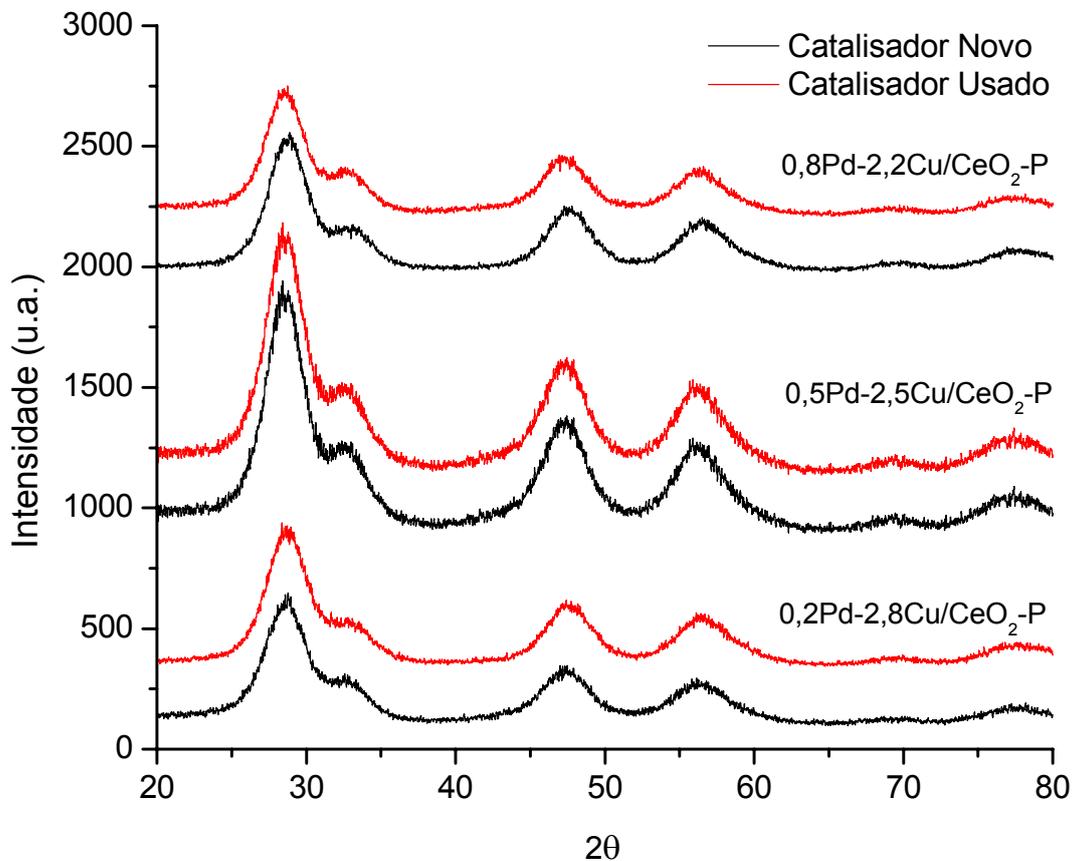


Figura 4.17 – Difratogramas dos catalisadores de Cu suportados em CeO_2 -P dopados com diferentes teores de Pd.

O difratograma da amostra 0,5Pd-2,5Cu/ CeO_2 -P mostra, tanto antes quanto após a reação de *shift*, picos referentes ao CeO_2 de maior intensidade quando comparados às amostras 0,2Pd-2,8Cu/ CeO_2 -P e 0,8Pd-2,2Cu/ CeO_2 -

P. Nenhum dos resultados mostrados na figura 4.17 tem diferenças perceptíveis entre as amostras antes e após a reação de *shift*.

A figura 4.18 apresenta os difratogramas dos catalisadores monometálicos de Cu, Au, Pd e Pt suportados em CeO₂-P.

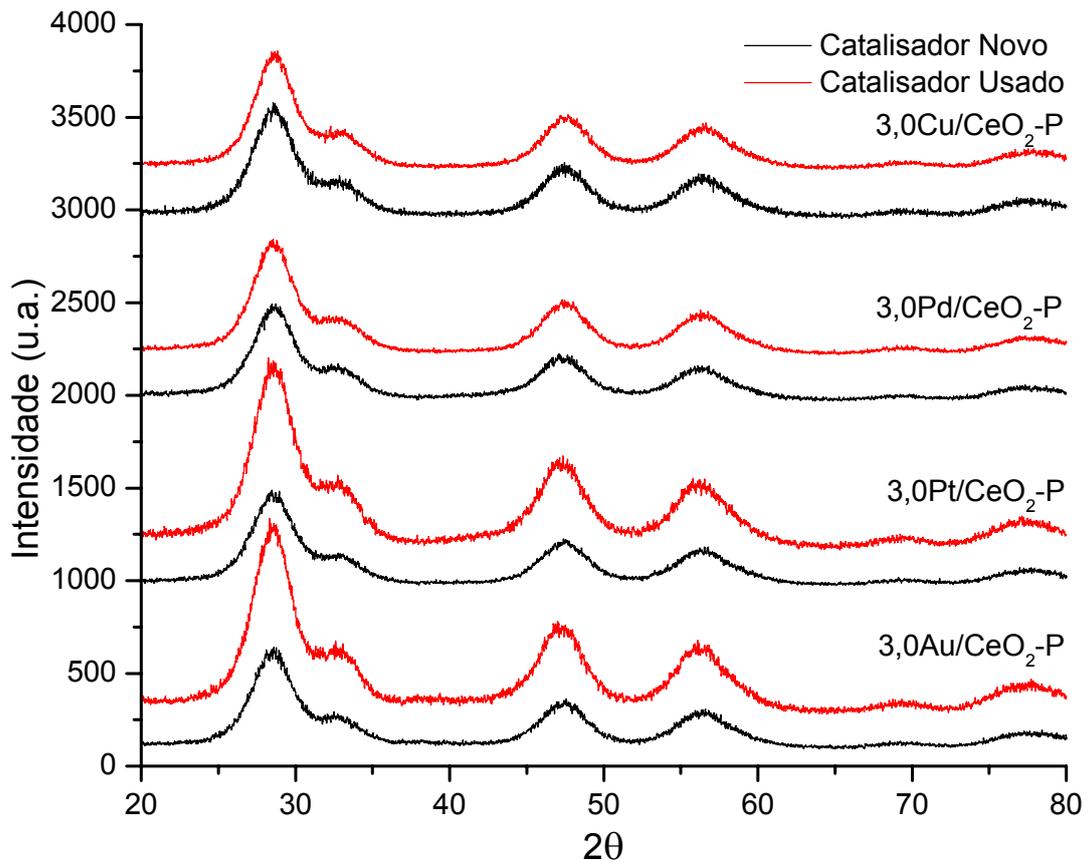


Figura 4.18 – Difratogramas dos catalisadores de Au, Cu, Pd e Pt suportados em CeO₂-P.

Observa-se, na figura 4.18, que os catalisadores com Au e Pt mostram um significativo aumento de intensidade dos picos de difração do CeO₂ após o uso destes catalisadores. O mesmo não acontece com os catalisadores de

Cu e Pd. Todos os catalisadores antes da reação de *shift* apresentavam difratogramas similares.

Os difratogramas dos catalisadores bimetálicos com 5,0% de teor metálico suportados em CeO₂-P são apresentados na figura 4.19.

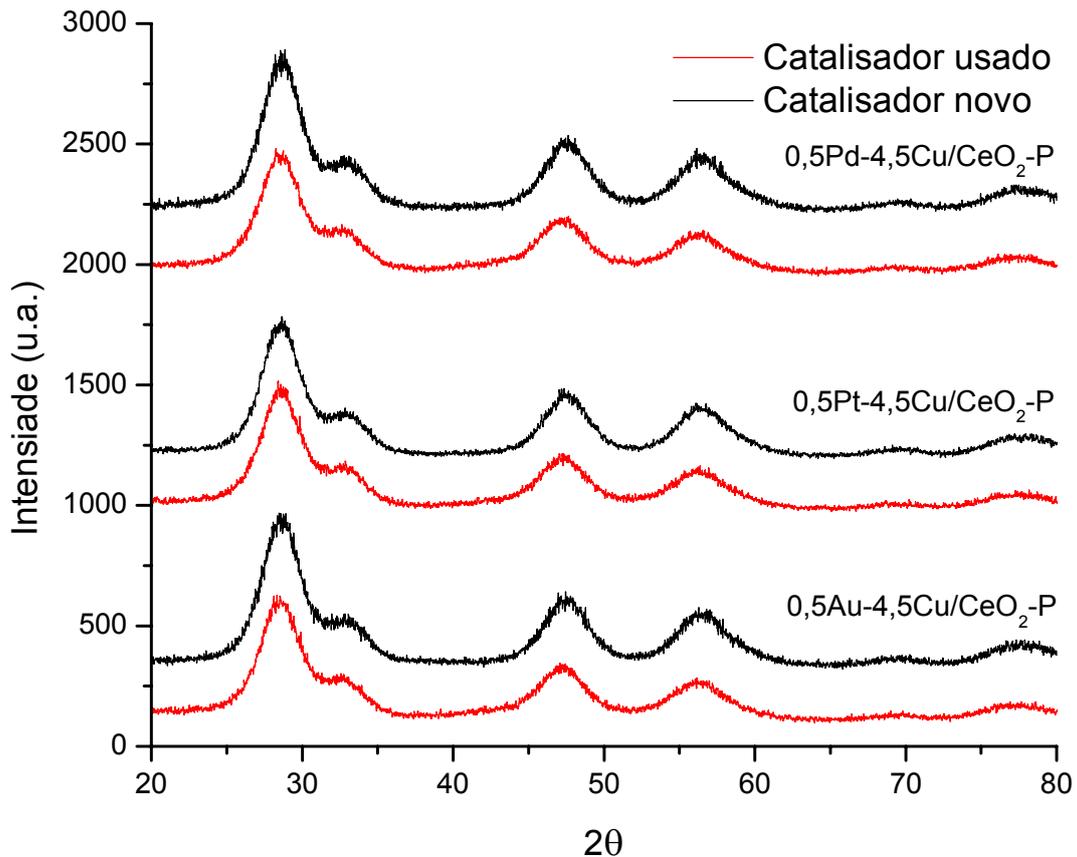


Figura 4.19 – Difratogramas de catalisadores com 4,5% de Cu suportados em CeO₂-P dopados com Au, Pd ou Pt.

Os difratogramas dos catalisadores apresentados na figura 4.19 mostram somente picos referentes ao CeO₂. Estes são largos e de baixa intensidade, indicando que estas amostras apresentam baixa cristalinidade e alta área superficial. A ausência de picos referentes ao CuO ou ao Cu metálico indica que o cobre está altamente disperso sobre o suporte.

A figura 4.20 apresenta os difratogramas dos catalisadores bimetálicos com 10% de teor teórico de metal, antes e após a reação de *shift*.

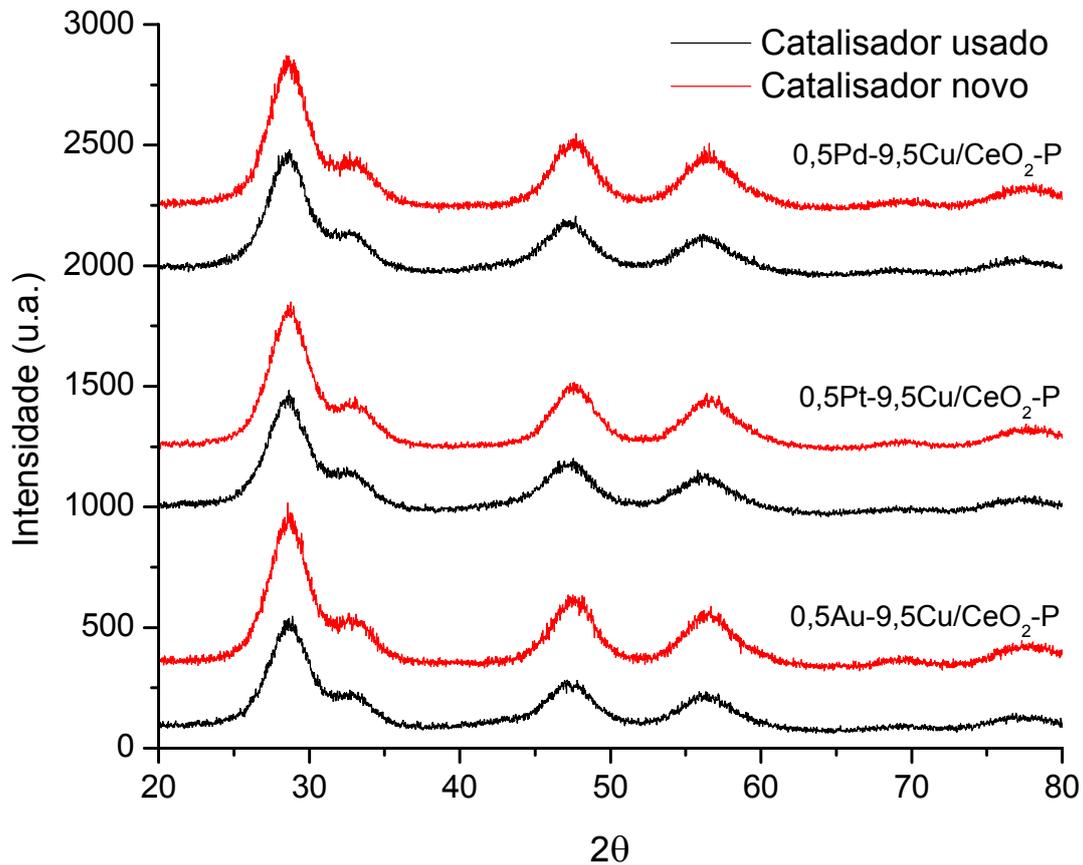


Figura 4.20 – Difratogramas dos catalisadores com 9.5% de Cu dopados com Au, Pd ou Pt suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$.

Os difratogramas apresentados na figura 4.20 são similares aos apresentados na figura 4.19, ou seja, o aumento do teor de Cu no catalisador não leva a grandes modificações estruturais.

Assim como com os catalisadores bimetálicos com 3.0 e 5.0% de teor metálico, não era esperado a presença de picos referentes aos óxidos de Au, Pd ou Pt nos difratogramas dos catalisadores antes da reação ou picos

referentes a partículas metálicas de Au, Pd ou Pt nos catalisadores usados, devido ao baixo teor destes metais.

Da mesma forma que os outros catalisadores suportados em CeO₂-P, os bimetálicos com 10.0% de metal não apresentam diferenças significativas entre as amostras antes e após a reação de *shift*.

4.2.4 – Redução a Temperatura Programada

Análises de RTP foram realizadas com a finalidade de definir a temperatura de redução a ser adotada antes dos ensaios catalíticos e para determinar as espécies redutíveis presentes nos catalisadores.

Na tabela 4.7 são apresentados os valores de o grau de redução dos catalisadores usados nesta segunda parte do trabalho. O grau de redução é calculado a partir da integração da área dos picos de consumo de hidrogênio nos ensaios de RTP.

O grau de redução significa o quanto foi reduzido de cada catalisador suportado tomando-se como referência o consumo de hidrogênio necessário para reduzir 100% do catalisador suportado. Como já mencionado o suporte CeO₂ é um material que é reduzido parcialmente com certa facilidade e daí vem a explicação para termos a maioria dos catalisadores com grau de redução acima de 100%. Isto indica que além do metal também temos H₂ sendo consumido pela redução parcial na superfície do CeO₂ (Ce⁴⁺ → Ce³⁺). Nota-se que dentre os catalisadores analisados destaca-se os valores de grau de redução da amostra 3,0Pt/CeO₂-P. Os sítios reduzidos de Pt

potencializam a ativação do hidrogênio molecular ($H_2 \rightarrow 2H$), sendo que este hidrogênio ativado é mais reativo [50]. Com isto, a maior concentração de Pt na amostra 3,0Pt/CeO₂-P, pode levar a redução do suporte em maior intensidade.

Tabela 4.7 – Grau de redução dos catalisadores usados na segunda parte do trabalho.

Amostras	Grau de redução (%)
0,2Pt-2,8Cu/CeO ₂ -P	253,52
0,5Pt-2,5Cu/CeO ₂ -P	214,28
0,8Pt-2,2Cu/CeO ₂ -P	238,66
0,2Pd-2,8Cu/CeO ₂ -P	249,16
0,5Pd-2,5Cu/CeO ₂ -P	228,82
0,8Pd-2,2Cu/CeO ₂ -P	217,03
0,2Au-2,8Cu/CeO ₂ -P	227,82
0,5Au-2,5Cu/CeO ₂ -P	178,82
0,8Au-2,2Cu/CeO ₂ -P	134,76
5,0Cu/CeO ₂ -HT	77,71
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -HT	100,39
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -HT	114,73
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -HT	97,12
5,0Cu/CeO ₂ -P	133,60
0,5Au-4,5Cu/CeO ₂ -P	134,87
0,5Pd-4,5Cu/CeO ₂ -P	142,91
0,5Pt-4,5Cu/CeO ₂ -P	127,16
10,0Cu/CeO ₂ -P	74,42
0,5Au-9,5Cu/CeO ₂ -P	71,17
0,5Pd-9,5Cu/CeO ₂ -P	85,55
0,5Pt-9,5Cu/CeO ₂ -P	74,49
3,0Cu/CeO ₂ -P	233,30
3,0Au/CeO ₂ -P	291,96
3,0Pd/CeO ₂ -P	341,71
3,0Pt/CeO ₂ -P	1318,27

O grau de redução significa o quanto foi reduzido de cada catalisador suportado tomando-se como referência o consumo de hidrogênio necessário para reduzir 100% do catalisador suportado. Como já mencionado o suporte CeO_2 é um material que é reduzido parcialmente com certa facilidade e daí vem a explicação para termos a maioria dos catalisadores com grau de redução acima de 100%. Isto indica que além do metal também temos H_2 sendo consumido pela redução parcial na superfície do CeO_2 ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$). Nota-se que dentre os catalisadores analisados destaca-se os valores de grau de redução da amostra 3,0Pt/ CeO_2 -P. Os sítios reduzidos de Pt potencializam a ativação do hidrogênio molecular ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$), sendo que este hidrogênio ativado é mais reativo [50]. Com isto, a maior concentração de Pt na amostra 3,0Pt/ CeO_2 -P, pode levar a redução do suporte em maior intensidade.

Na figura 4.21 estão apresentados os perfis de RTP dos óxidos de cério preparados por precipitação (CeO_2 -P) e pelo método hidrotérmico (CeO_2 -HT).

Os perfis de RTP da figura 4.21 mostram picos de consumo de hidrogênio, os quais são referentes à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} na superfície do CeO_2 , em ambos os suportes. Estes perfis mostram também que o CeO_2 -P apresenta um pico de consumo de H_2 com área significativamente maior que o CeO_2 -HT. Este resultado deve-se à maior área superficial específica do CeO_2 -P ($221 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em relação ao CeO_2 -HT ($126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), proporcionando uma maior exposição de íons Ce^{4+} superficiais por unidade de massa de amostra. Observa-se também que a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} no suporte CeO_2 -HT ocorre em temperatura menor que no CeO_2 -P.

Zhou *et al* [24] prepararam CeO₂ pelo método hidrotérmico, obtendo partículas na forma de bastonetes e também pelo método tradicional, obtendo nanopartículas de forma esférica. Ao realizarem os ensaios de RTP, observaram que as amostras apresentaram picos de redução em temperaturas diferentes (o pico da amostra preparada pelo método hidrotérmico apresentou-se aproximadamente 50°C antes do pico das nanopartículas) e o pico do CeO₂ preparado pelo método hidrotérmico apresentou intensidade bem menos acentuada que o pico das nanopartículas. Porém, após reoxidação das amostras e realização de uma nova análise de RTP, enquanto as nanopartículas apresentaram grande queda no valor da área sob o pico de redução, o perfil de redução dos bastonetes foi até ligeiramente maior que no primeiro RTP, mostrando que estes apresentam maior facilidade de oxi-redução quando comparado às nanopartículas.

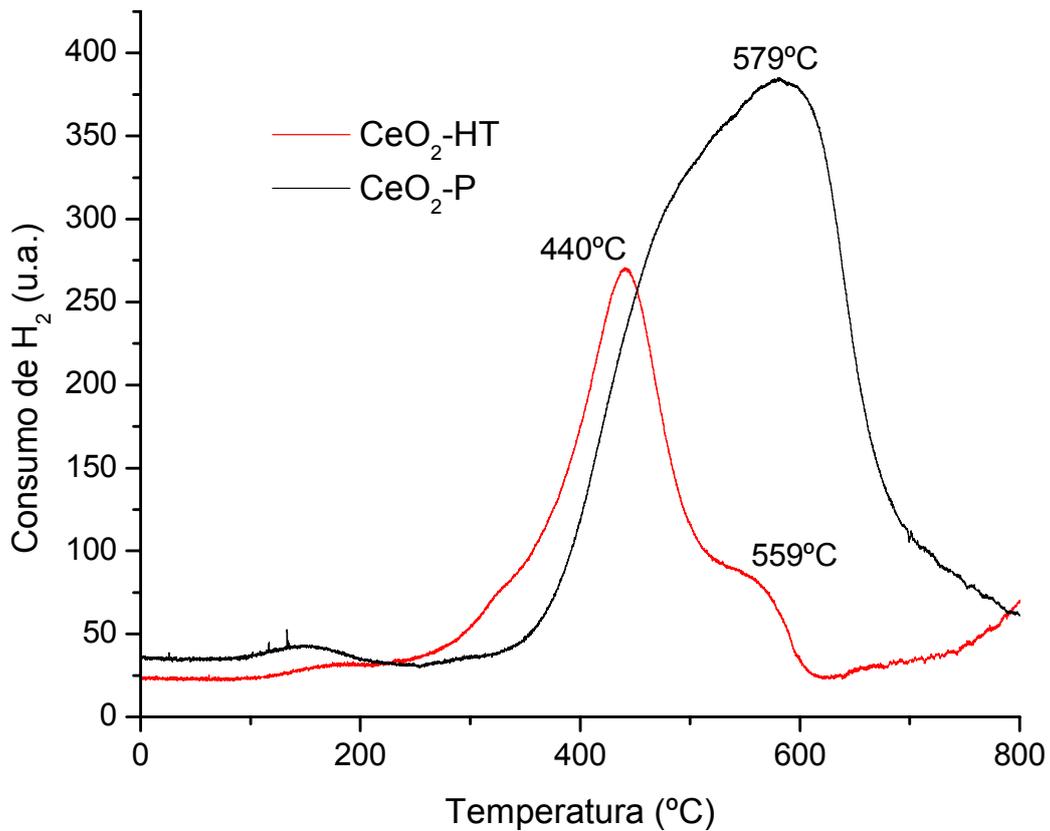


Figura 4.21 – Perfis de RTP dos suportes CeO₂-P e CeO₂-HT.

A menor temperatura de redução do CeO₂-HT em relação ao CeO₂-P também pode ser atribuída à maior facilidade de redução dos materiais preparados pelo método hidrotérmico como consequência de diferenças de geometria das partículas.

Na figura 4.22 são apresentados os perfis de RTP dos catalisadores suportados em CeO₂-HT e CeO₂-P, com diferentes teores de cobre.

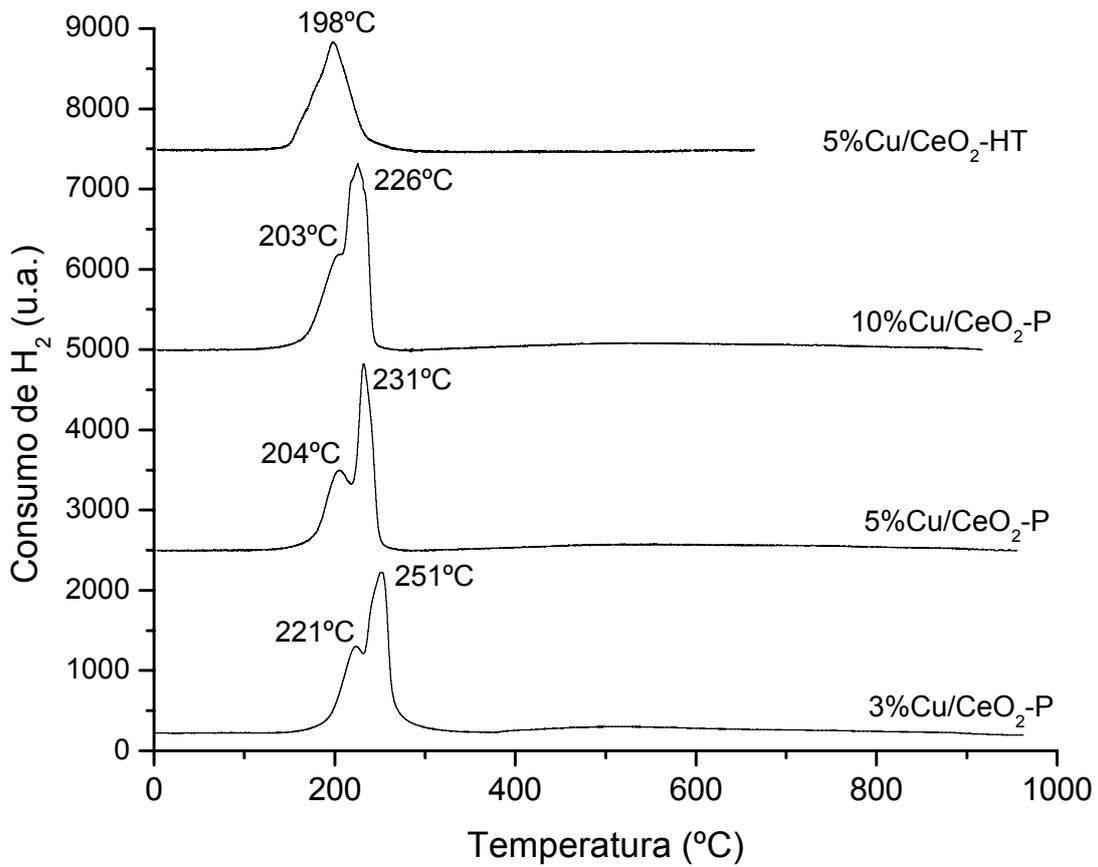


Figura 4.22 – Perfis de RTP dos catalisadores com diferentes teores de Cu.

Observa-se que as amostras suportadas em $\text{CeO}_2\text{-P}$ apresentam dois picos de consumo de H_2 , enquanto a suportada em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ apresenta apenas um pico.

Trabalho de Dow *et al.* [47] mostra que cobre suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta dois picos de consumo de H_2 chamados de β e γ (β – menor temperatura de redução e γ – maior temperatura de redução), sendo que a área do pico β é menor que a área do pico γ quando o teor de cobre é maior que 7,5% (m/m); porém, quando o teor de cobre é igual ou menor que 7,5% (m/m) ocorre o inverso. Cada pico é referente à redução de diferentes espécies de CuO ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$). Também ocorre uma superposição dos picos

β e γ em teores acima de 12,5% (m/m). Segundo os autores, o aumento da área do pico γ e a diminuição do pico β , em teores acima de 7,5% (m/m), deve-se a um fenômeno de saturação da espécie de cobre do tipo β , o que leva à transformação da espécie β em γ , já que esta aumenta paralelamente à diminuição do pico β . Os autores também afirmam que a reatividade química ou redutibilidade de ambos os tipos de cobre tornam-se próximas, causando a superposição dos picos. Desta forma, os dois picos de redução observados nos perfis de RTP apresentados na figura 4.19 são atribuídos a duas espécies de cobre presentes nos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ e a presença de apenas um pico de redução do catalisador suportado em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ indica que cobre encontra-se de forma mais homogênea na superfície deste catalisador.

Vários trabalhos [11, 23, 47] apontam que o pico de consumo de H_2 relativo ao pico a temperatura mais baixa é referente à redução do CuO em maior contato com o suporte e o pico em temperatura mais elevada é relativo à redução de partículas de CuO maiores, que apresentam pouca interação com o suporte e os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Os perfis de RTP dos catalisadores de Au, Cu, Pd e Pt, com 3,0% (m/m) de teor metálico suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$, estão apresentados na figura 4.23.

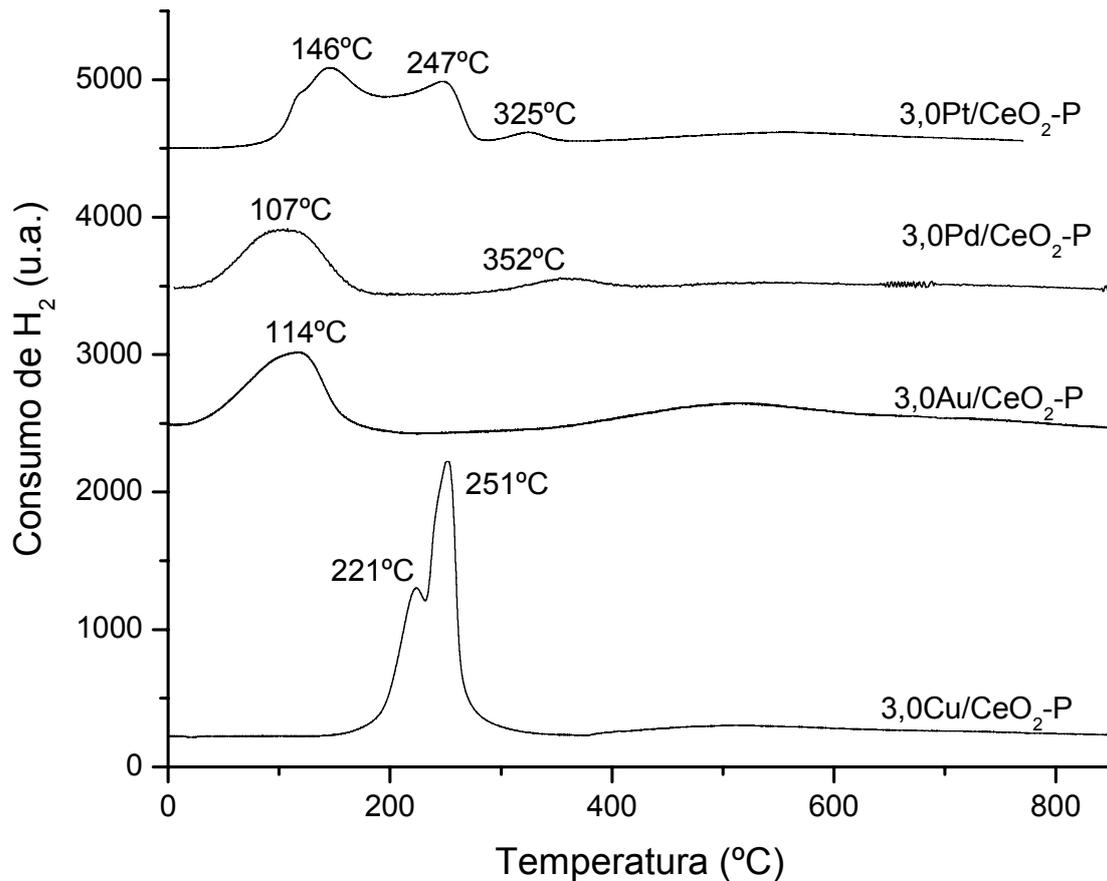


Figura 4.23 – Perfis de RTP de catalisadores com 3,0% de metal.

Verifica-se que os catalisadores de Au e Pd apresentam um pico de consumo de H₂ a baixa temperatura (114 e 107 °C respectivamente) sendo que o catalisador de Pd apresenta ainda um segundo pico, de baixa intensidade, a 352 °C. O catalisador de Pt tem dois picos de consumo de H₂ (146 e 247 °C) e um pequeno pico a 325 °C similar ao pico de Pd a 352 °C.

Todas as amostras apresentam bandas largas e pouco intensas acima de 400 °C, indicando consumo de H₂ com a redução superficial do CeO₂ (Ce⁴⁺ → Ce³⁺). Apesar de ter um teor de metal na superfície superior dentre os catalisadores monometálicos, visto na análise de EDX, o catalisador de Au apresenta pico de redução com área sob a curva indicando consumo de H₂

similar à obtida com o catalisador de Pd, sendo isto atribuído à diferença das massas atômicas dos elementos, pois o Au apresenta massa aproximadamente duas vezes maior que o Pd.

O perfil de RTP do catalisador Au/CeO₂ é similar ao encontrado no trabalho de Tabakova *et al.* [11] que mostra perfis de RTP de catalisadores de Au suportados em CeO₂ com pico a 120 °C atribuído à redução partículas de Au.

Na literatura [48, 49], foram encontrados perfis de RTP do catalisador Pt/CeO₂ similares ao obtido neste trabalho. Nos trabalhos citados, os autores afirmam que a redução da Pt leva à diminuição significativa da temperatura de redução da superfície do suporte (CeO₂). Desta forma, o primeiro pico de consumo de H₂ pode ser atribuído à redução de Pt²⁺ a Pt⁰ e os picos seguintes à redução parcial da superfície da CeO₂. Este efeito pode ser provocado pela ativação do hidrogênio molecular sobre os sítios reduzidos de Pt (H₂ → 2H), sendo que este hidrogênio ativado é mais reativo [50].

O pico de consumo de H₂ presente no perfil do catalisador de Pd é atribuído à redução do Pd²⁺, presente na superfície do catalisador, a Pd⁰.

Na figura 4.24 estão apresentados os perfis de RTP dos catalisadores Cu/CeO₂-P promovidos com diferentes teores de Au.

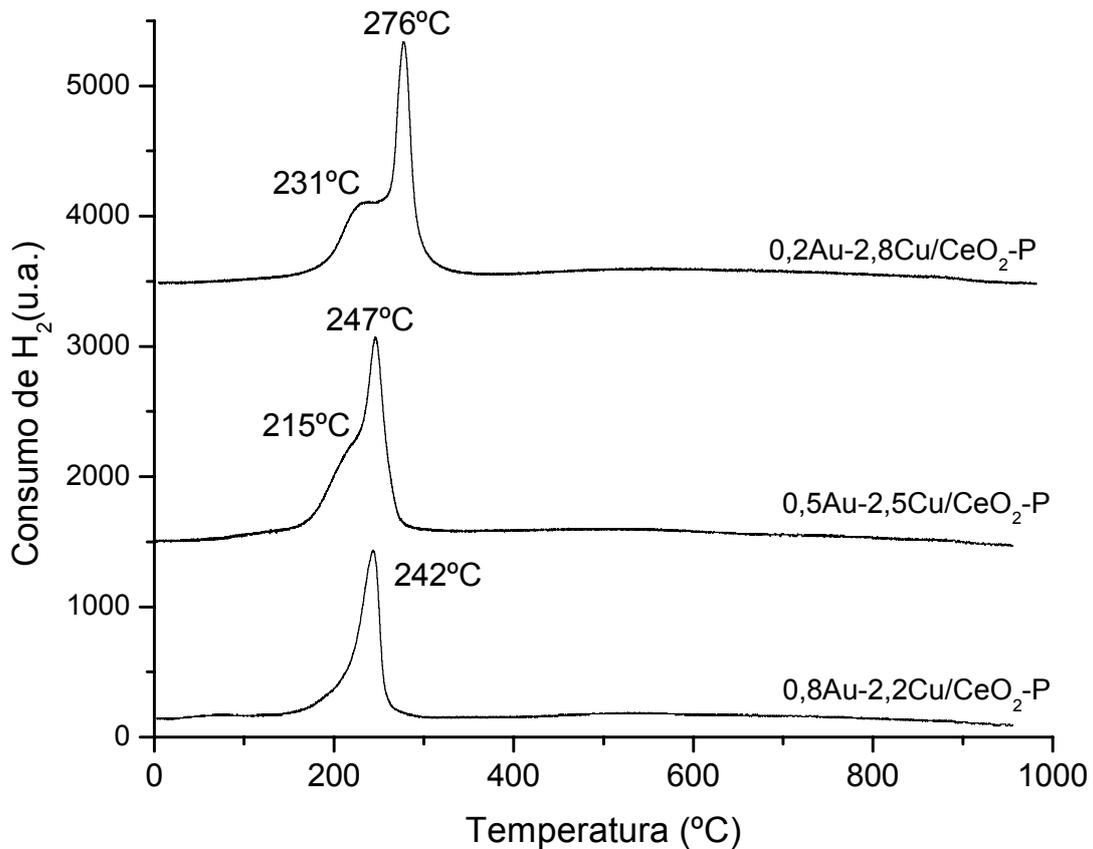


Figura 4.24 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Au.

Pode-se observar que o aumento do teor de Au leva à sobreposição dos picos de consumo de H_2 referentes à redução do CuO. A amostra com apenas 0,2% de Au (m/m) apresenta praticamente o mesmo perfil de redução do catalisador Cu/CeO₂-P sem a presença de Au, porém com o segundo pico de consumo de H_2 em temperatura significativamente maior que na amostra sem Au, sendo este efeito confirmado pelos resultados de RTP- H_2 acoplado a DXAS, que será apresentado no item 4.2.4. A adição de Au também proporcionou um pequeno deslocamento dos picos de consumo de H_2 referentes à redução do CuO. O efeito da diminuição da área dos picos de

consumo de H_2 com o aumento do teor de Au já era esperado, pois este tem uma massa atômica aproximadamente 3 vezes maior que o Cu.

Na figura 4.25 estão apresentados os perfis de RTP dos catalisadores de Cu suportados em CeO_2 -P promovidos com diferentes teores de Pd.

Observa-se que a adição de Pd como dopante aos catalisadores Cu/ CeO_2 -P leva a uma grande modificação dos perfis de redução do CuO e à diminuição da temperatura de redução deste óxido. Já com os menores teores de Pd utilizados, o perfil de redução apresenta apenas um pico de consumo de H_2 que se encontra em temperatura próxima à do primeiro pico do perfil de redução do catalisador 3,0%Cu/ CeO_2 -P.

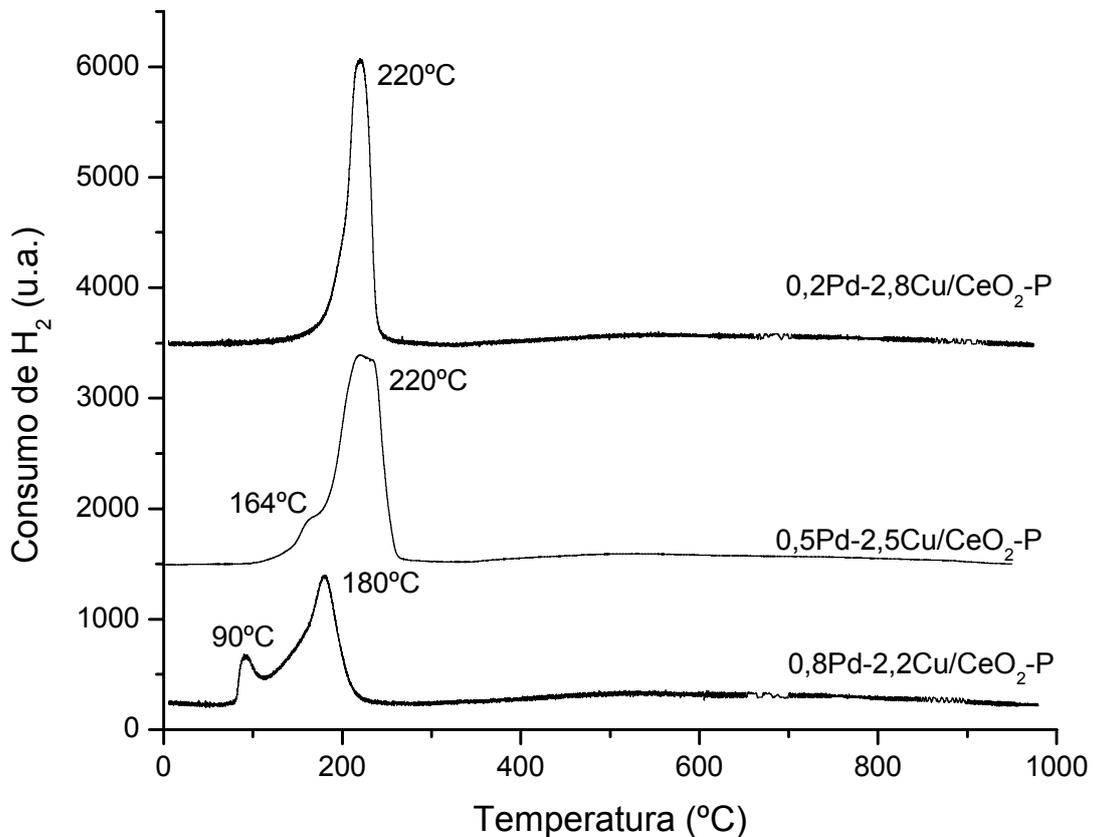


Figura 4.25 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Pd.

Os perfis de RTP dos catalisadores Cu/CeO₂-P promovidos com diferentes teores de Pt estão apresentados na figura 4.26.

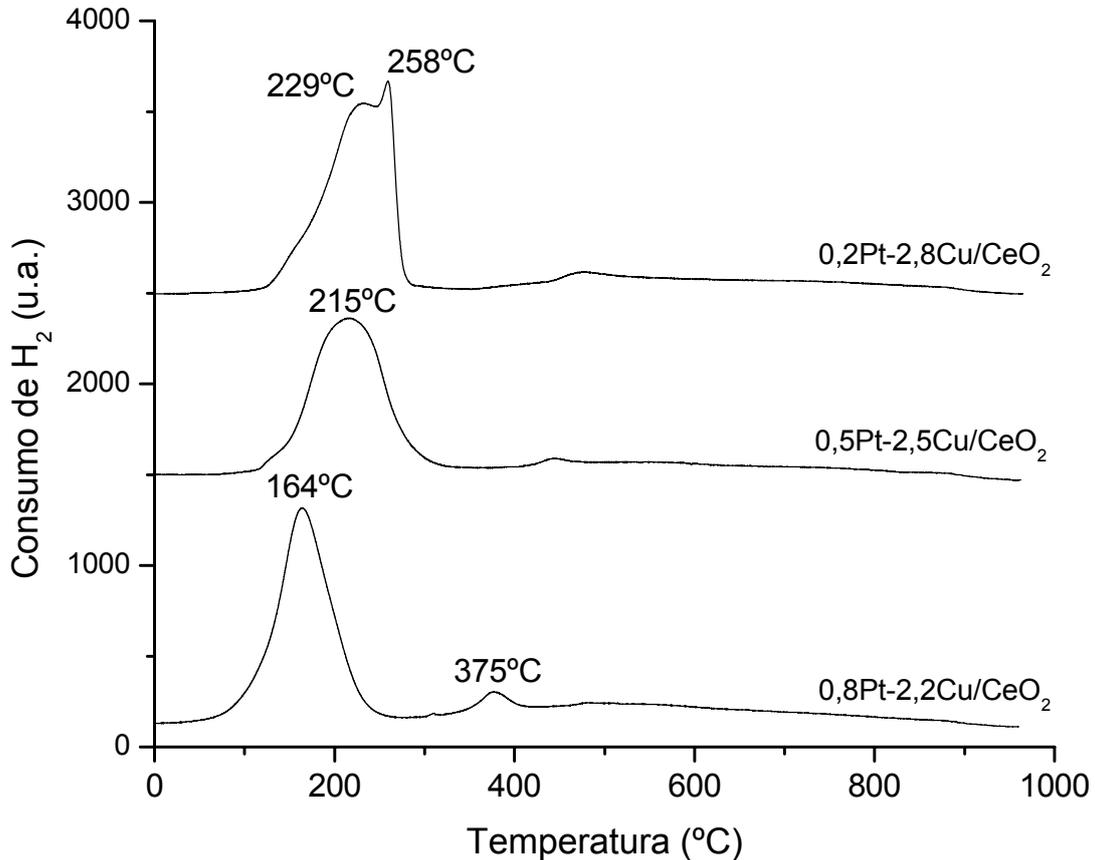


Figura 4.26 – Perfis de RTP de catalisadores de Cu promovidos com diferentes teores de Pt.

Assim como ocorreu com a adição de Au e Pd, pode-se observar que a adição de baixos teores de Pt provocam a diminuição da temperatura de redução do CuO e este efeito é proporcional ao teor, ou seja, com o aumento do teor de Pt houve uma diminuição da temperatura de redução, sendo isto observado para catalisadores com teores de Pt entre 0,2 e 0,8% (m/m).

Os perfis de RTP dos catalisadores apresentados na figura 4.26 mostram também um pequeno pico de consumo de H_2 em temperaturas mais elevadas que o pico de maior consumo de H_2 . Este pico, que também aparece nos perfis dos catalisadores monometálicos de Au, Pd e Pt, não está presente nos perfis dos outros catalisadores bimetálicos e é atribuído ao início da redução do *bulk* do suporte, ou seja, nas amostras apresentadas na figura 4.26 a redução do *bulk* do CeO_2 seria mais intenso no início que nas outras amostras.

Na figura 4.27 estão apresentados os perfis de RTP dos catalisadores de Cu promovidos com Au, Pd ou Pt suportados em CeO_2 -HT.

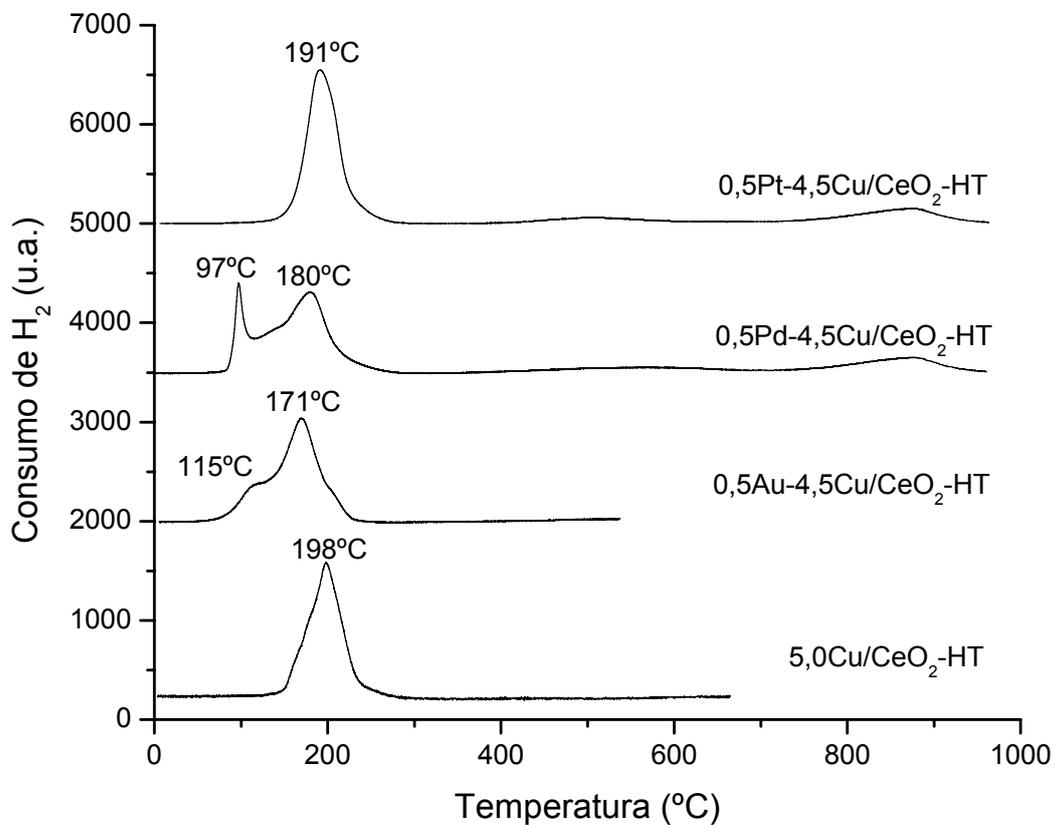


Figura 4.27 – Perfis de RTP dos catalisadores de Cu/ CeO_2 -HT promovidos com Au, Pd ou Pt.

Estes mostram que a adição dos promotores levou à diminuição da temperatura de redução do CuO. O catalisador Cu/CeO₂-HT promovido com Au apresenta um pico pouco intenso a 115 °C, provavelmente devido à redução de partículas de ouro e um pico de consumo de H₂ a 171 °C, que pode ser atribuído à redução de partículas de CuO.

Já o catalisador Cu/CeO₂-HT promovido com Pd apresenta um intenso e bem definido pico a 97 °C devido à redução de espécies Pd²⁺. Pode-se também notar um ombro entre o pico a 97 °C e outro a pico 180 °C, que pode ser atribuído à redução de partículas de CuO menores, que provavelmente tiveram sua reatividade química aumentada pela presença do Pd. O pico de consumo de H₂ a 180 °C é atribuído à redução de partículas de CuO maiores, que também têm a redutibilidade potencializada com a presença do Pd.

Os perfis de RTP dos catalisadores Cu/CeO₂-P promovidos com Au, Pd ou Pt, apresentados na figura 4.28, mostram que, assim como observado com os catalisadores de cobre suportados em CeO₂-HT, a adição de Au, Pd ou Pt leva à diminuição da temperatura de redução das partículas de CuO. Porém, neste caso, o efeito foi menos significativo no catalisador promovido com Au, sendo que, assim como o catalisador não promovido, o primeiro pico de consumo de H₂ é atribuído à redução de menores partículas de CuO e o segundo pico à redução de partículas de CuO maiores, com menor interação com o suporte.

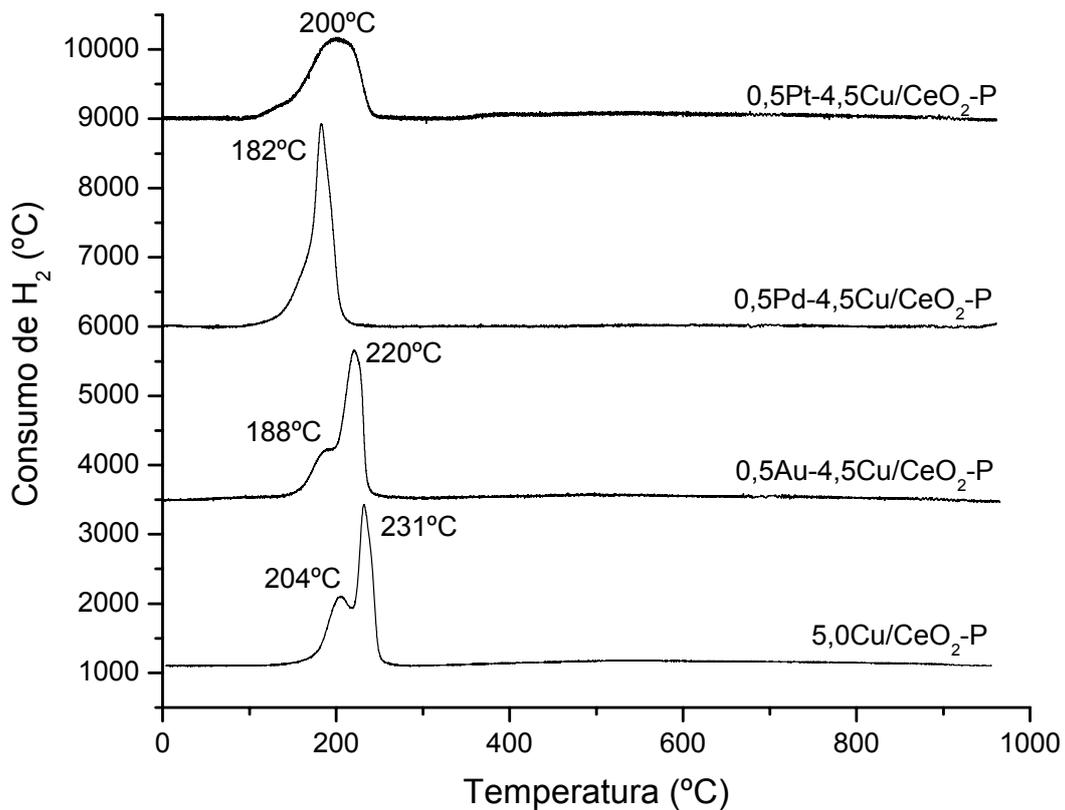


Figura 4.28 – Perfis de RTP de catalisadores Cu/CeO₂-P dopados com Au, Pd ou Pt e 5% de teor de metal.

A adição de Pd resultou numa sobreposição dos picos de consumo de H₂, indicando uma maior homogeneidade das partículas de CuO. Já o catalisador Cu/CeO₂-P com Pt apresenta um pico de consumo de H₂ pouco definido, porém intenso a aproximadamente 200 °C. A assimetria apresentada pelo pico pode se atribuída à redução de espécies PtO em temperaturas mais baixas.

Na figura 4.29 estão apresentados os perfis de redução dos catalisadores Cu/CeO₂-P com maiores teores de cobre promovidos com Au, Pd ou Pt.

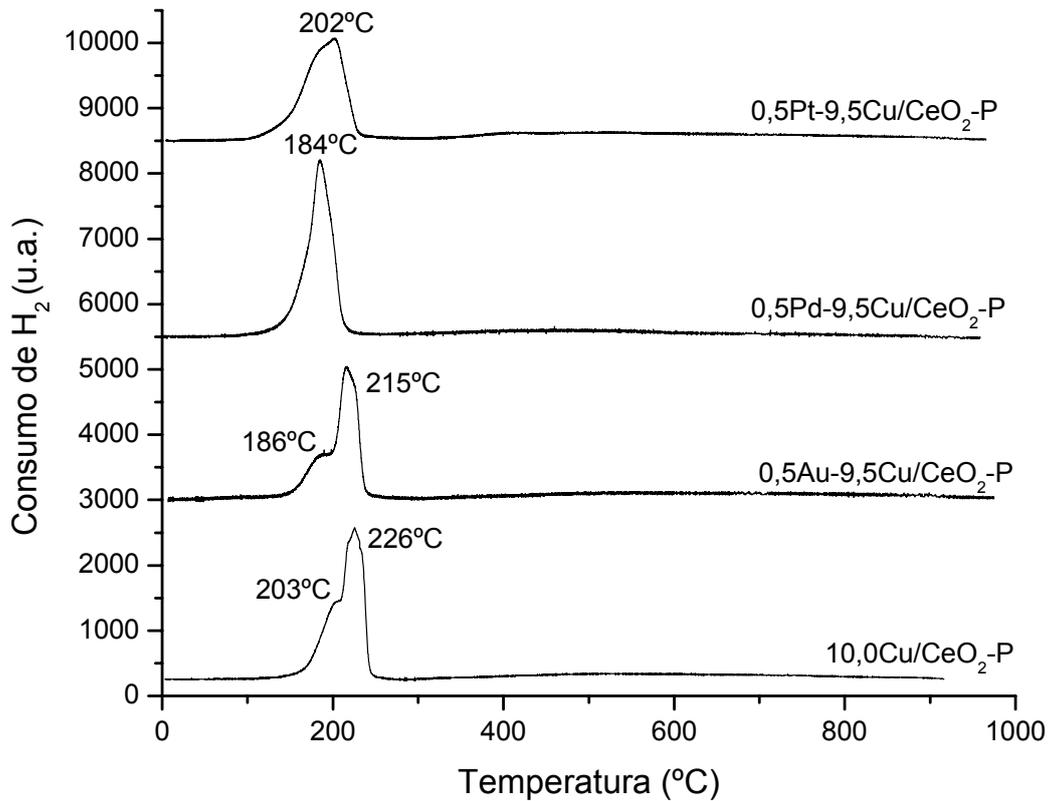


Figura 4.29 – Perfis de RTP de catalisadores Cu/CeO₂-P dopados com Au, Pd ou Pt e com 10% de teor de metal.

A adição dos promotores também resultou na diminuição da temperatura de redução do CuO. Assim como nos catalisadores com menor teor de cobre suportados em CeO₂-P, o efeito do promotor na temperatura de redução do CuO foi menos significativo no catalisador promovido com Au. Os catalisadores dopados com Pd ou Pt apresentam sobreposição dos picos de consumo de H₂.

4.2.5 – Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivo (DXAS)

Na figura 4.30 é apresentado o espectro de absorção de raios X dispersivo do padrão cobre metálico. O espectro do padrão foi obtido usando uma lâmina de cobre metálico do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron onde foram realizadas as análises de DXAS.

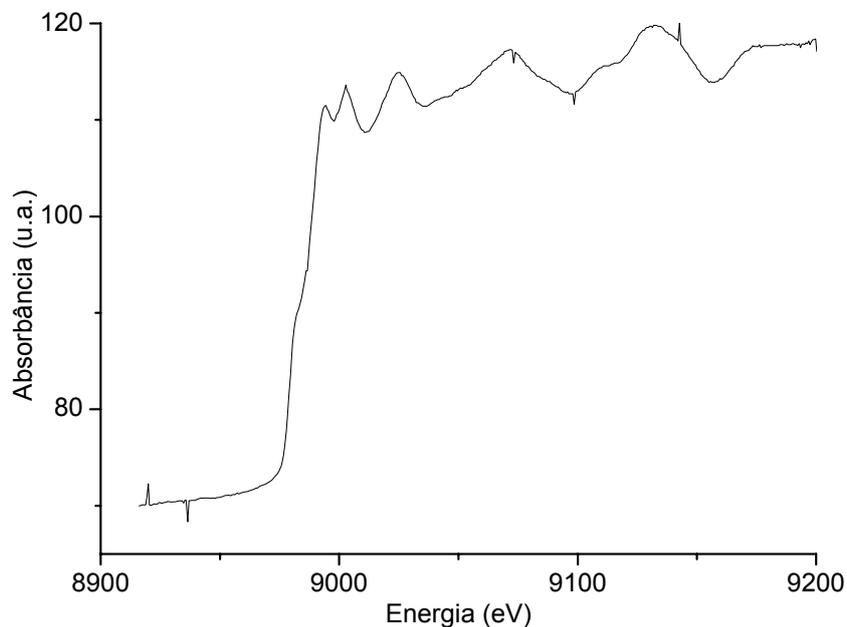


Figura 4.30 – DXAS do padrão de cobre metálico.

As análises de RTP-DXAS usando a parte do espectro de XANES mostram o comportamento do cobre quanto às mudanças de estado de oxidação ocorridas ao longo dos experimentos de redução do catalisador. Neste caso, a posição da pré-borda e a intensidade da linha branca são as principais características utilizadas para acompanhar a redução das espécies de cobre.

A figura 4.31 mostra os espectros de absorção de raios X do catalisador 3.0Cu/CeO₂-P durante ensaio de RTP-DXAS.

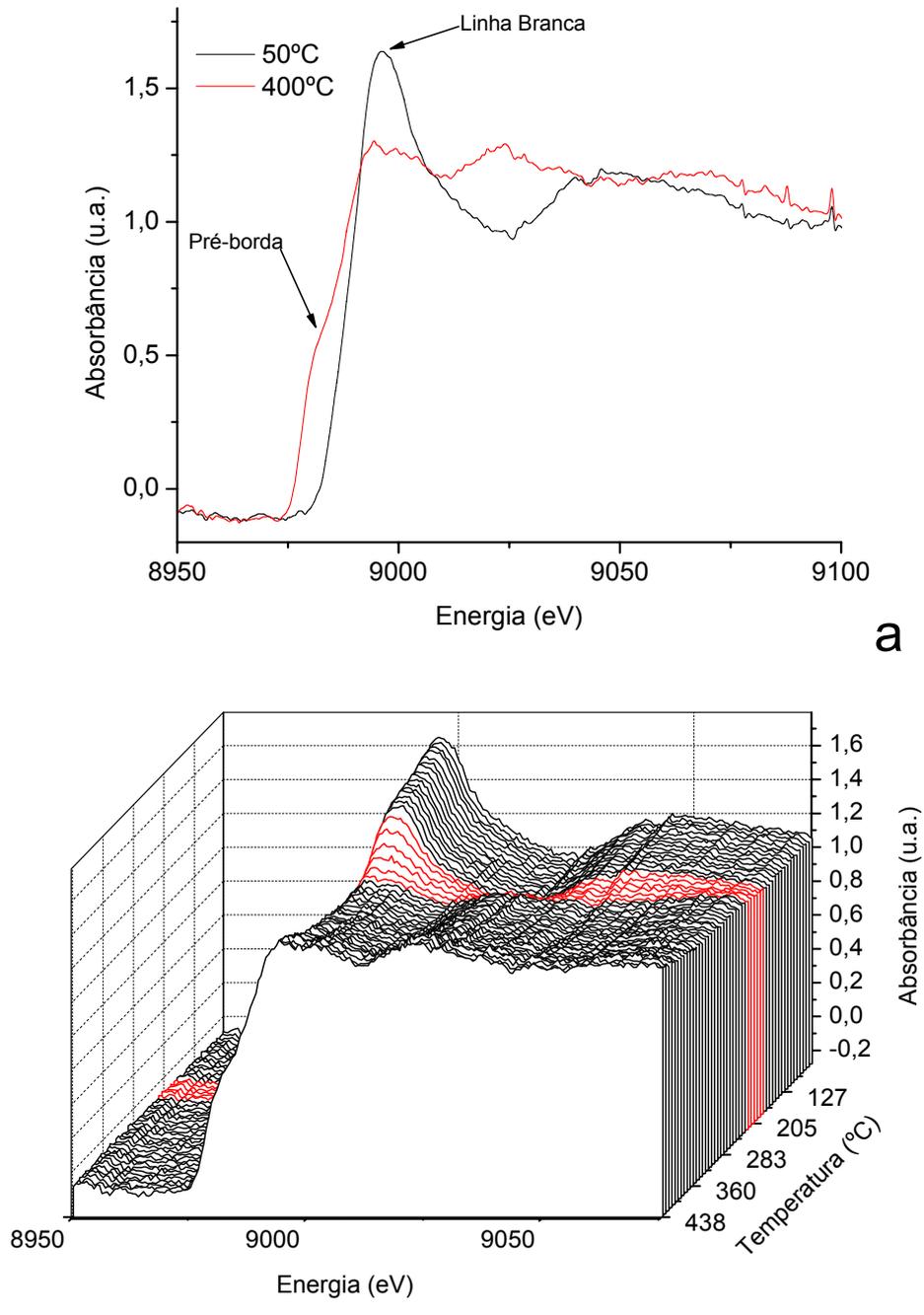


Figura 4.31 – RTP-DXAS do catalisador 3.0Cu/CeO₂-P sob mistura de 5% H₂/N₂ com fluxo de 30 mL.min.⁻¹ e rampa de aquecimento de 10 °C.min.⁻¹ da temperatura ambiente até 450 °C.

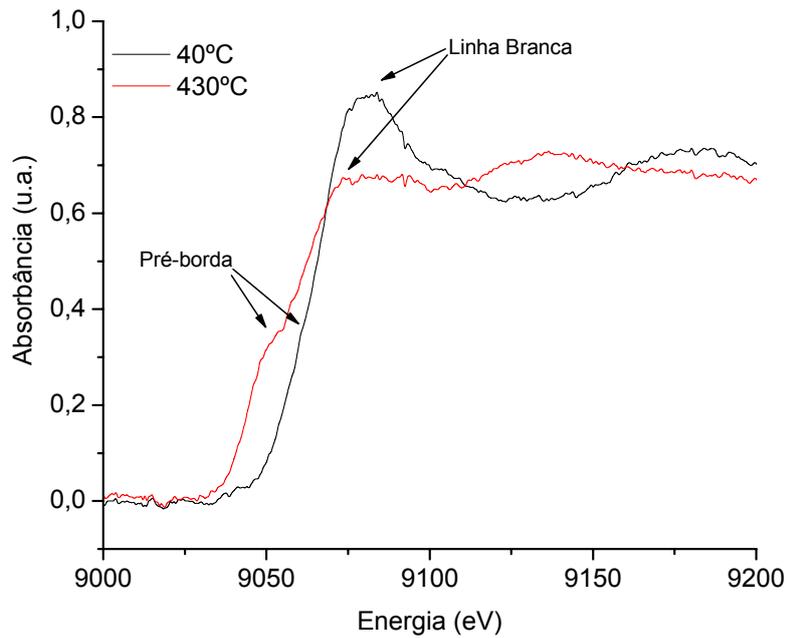
A maior intensidade da linha branca em temperaturas mais brandas é devido à interação Cu-O. Com o aumento da temperatura sob ambiente redutor, a intensidade da linha branca de todos os catalisadores analisados diminui, ficando com perfil similar ao perfil do padrão de cobre metálico, mostrado no padrão da figura 4.30, devido à mudança do estado de oxidação de Cu^{2+} para Cu^0 .

A figura 4.31a mostra a diferença dos espectros do cobre em ambiente redutor a 50°C e 400°C . Pode-se observar a diminuição de intensidade do pico da linha branca e o surgimento de uma pré-borda durante o processo de redução.

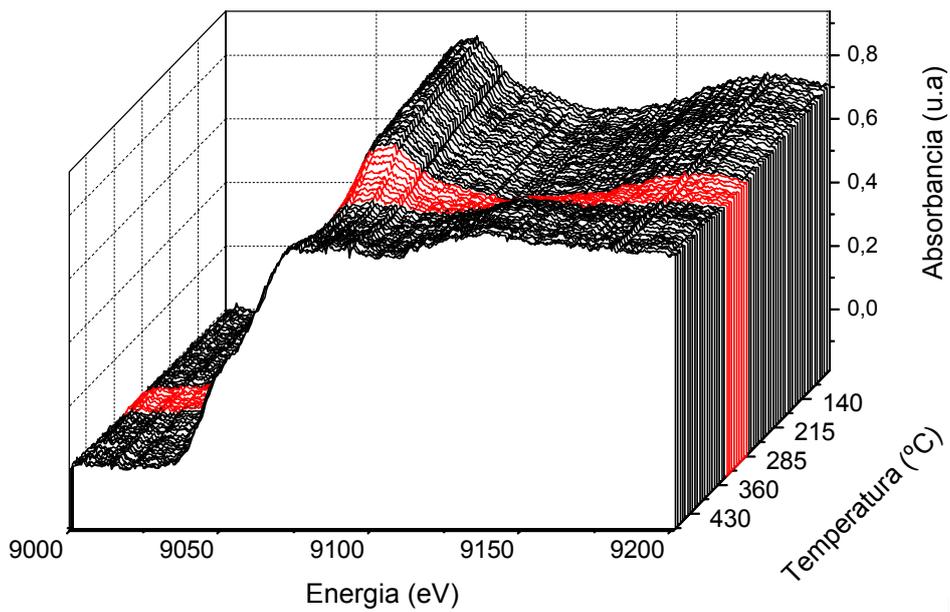
Picos de absorção do cobre elementar ($3d^{10}4s^1$) e do Cu^+ ($3d^{10}$) são atribuídos a transições $1s \rightarrow 4p$ [51]. Já com relação ao Cu^{2+} , duas distintas características são observadas, a transição $1s \rightarrow 3d$ (não permitida e assim muito fraca) seguida pela grande intensidade da linha branca [52].

A figura 4.31b mostra que o processo de redução do CuO ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) no catalisador $3.0\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-P}$ inicia-se a 200°C , o que está de acordo com o resultado de RTP.

A figura 4.32 mostra os espectros de absorção de raios X do catalisador $0.5\text{Au}-2.5\text{Cu}/\text{CeO}_2\text{-P}$ durante ensaio de RTP-DXAS.



a



b

Figura 4.32 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Au-2.5Cu/CeO₂-P.

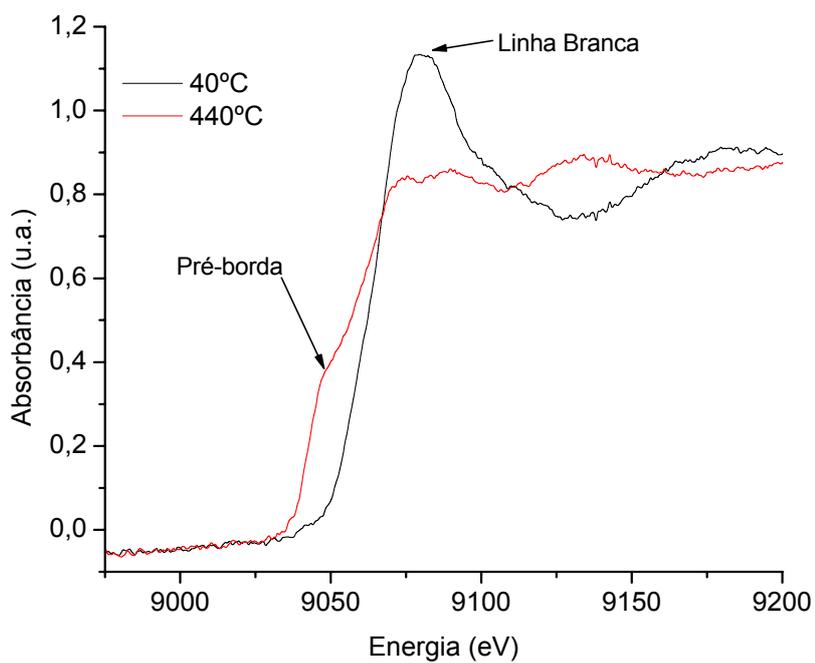
Dentre os catalisadores bimetálicos analisados, a amostra que contém Au foi a que apresentou mudança do espectro de XANES da borda K do Cu a maior temperatura. Esta mudança observada, que é a diminuição da

intensidade da linha branca e corresponde à redução do Cu^{2+} para Cu^0 , tem início a 250 °C. A informação obtida que o cobre no catalisador 0.5Au-2.5Cu/CeO₂-P tem o processo de redução a uma temperatura maior que os catalisadores 0.5Pd-2.5Cu/CeO₂-P, 0.5Pt-2.5Cu/CeO₂-P e até mesmo 3.0Cu/CeO₂-P está coerente com os dados de RTP.

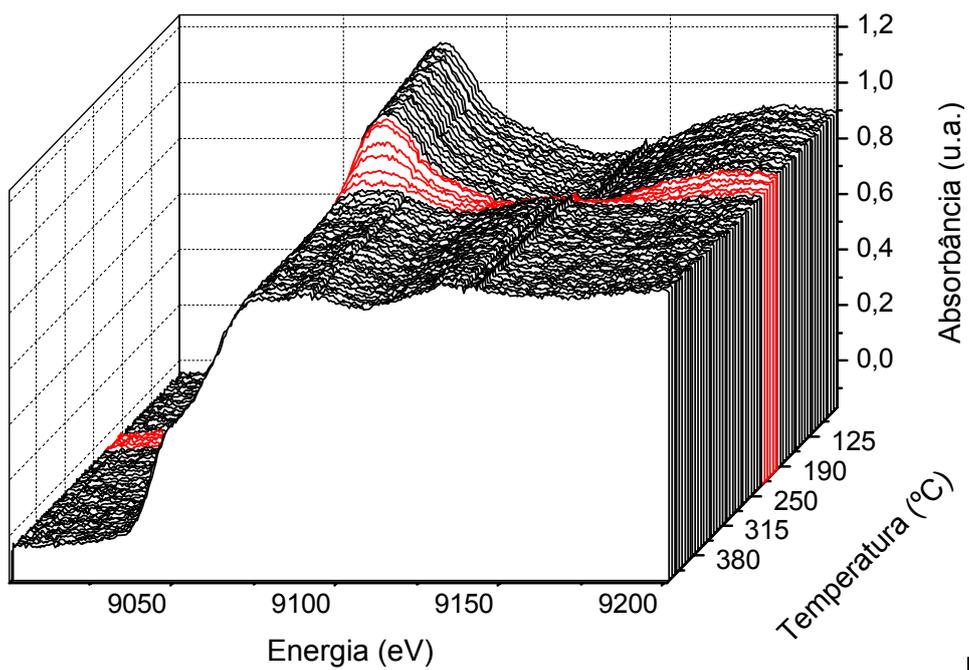
A diferença de intensidade da linha branca entre os catalisadores e o padrão de cobre apresentado na figura 4.30 deve-se a pequena quantidade de metal nos catalisadores em relação ao padrão.

Outra observação a ser apontada é que o processo de redução do CuO é mais lento na amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO₂-P que nas outras amostras analisadas.

A figura 4.33 mostra os espectros de absorção de raios X do catalisador 0.5Pd-2.5Cu/CeO₂-P durante ensaio de RTP-DXAS.



a



b

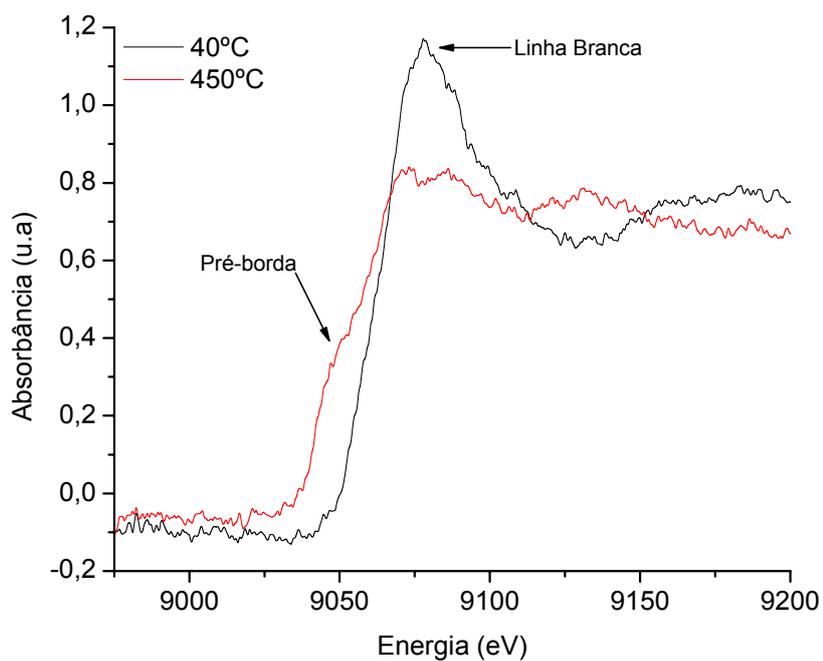
Figura 4.33 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Pd-2.5Cu/CeO₂-P.

A adição tanto do Pd quanto da Pt resultou na diminuição da temperatura na qual ocorre o processo de redução de CuO, verificado pela mudança do espectro de XANES da borda K do cobre.

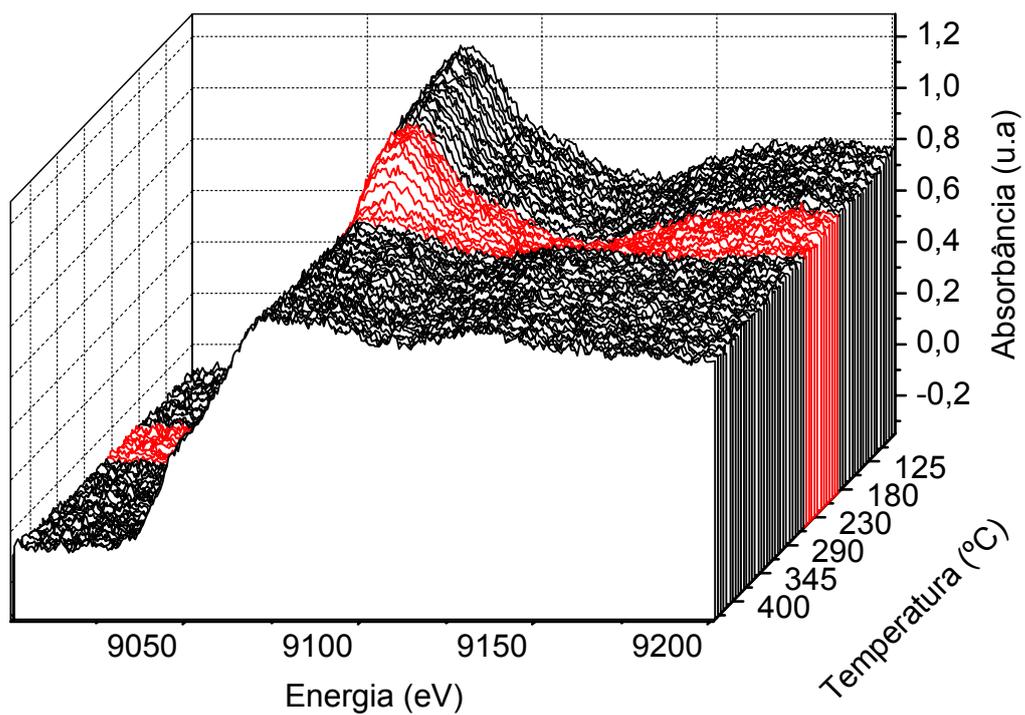
A diminuição da intensidade da linha branca dos espectros do catalisador 0.5Pd-2.5Cu/CeO₂-P inicia-se a 185 °C o que está de acordo com os dados de RTP-H₂ para esta amostra.

No catalisador 0.5Pt-2.5Cu/CeO₂-P o processo de redução, segundo as mudanças nos espectros de XANES da borda K do cobre, inicia-se a 180 °C estando também coerente com os dados de H₂-RTP.

A figura 4.34 mostra os espectros de absorção de raios X do catalisador 0.5Pt-2.5Cu/CeO₂-P durante ensaio de RTP-DXAS.



a



b

Figura 4.34 – RTP-DXAS do catalisador 0.5Pt-2.5Cu/CeO₂-P.

4.2.6 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Os valores de energia de ligação de Cu 2p, Ce 3d, Au 4f, Pd 3d, Pt 4f das amostras 3,0Cu/CeO₂-P, 0,5Au-2,5Cu/CeO₂-P, 0,5Pd-2,5Cu/CeO₂-P e 0,5Pt-2,5Cu/CeO₂-P estão apresentadas na tabela 4.8.

Na amostra 3,0Cu/CeO₂ o pico Ce 3d_{5/2} com energia de ligação 882,0 eV corresponde ao íon Ce⁴⁺ no CeO₂. Já o pico de Cu 2p_{3/2} a 932,1 eV corresponde ao Cu₂O.

Tabela 4.8 – Valores de Energia de Ligação.

Amostras	Valores de Energia de Ligação (eV)				
	Au 4f _{7/2}	Pd 3d _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}	Ce 3d _{5/2}
3,0Cu/CeO ₂ -P	-	-	-	932,1	882,0
0,5Au-2,5Cu/CeO ₂ -P	83,6	-	-	932,7	882,2
0,5Pd-2,5Cu/CeO ₂ -P	-	335,1 (39%)	-	932,4	882,4
		336,7 (61%)			
0,5Pt-2,5Cu/CeO ₂ -P	-	-	73,0 (32%)		
			75,5 (68%)		

Na amostra 0,5Pt-2,5Cu/CeO₂ foram identificados dois componentes de Pt 4f_{7/2}, sendo o primeiro com energia de ligação de 73,0 eV (32%) e o segundo a 75,5 eV (68%) atribuindo-se o pico de menor energia ao PtO e o segundo ao PtO₂ [53].

Na análise da amostra 0,5Pd-2,5Cu/CeO₂ o dubleto Pd 3d sobrepõe-se ao pico Cu LMM e o pico Pd 3p_{3/2} sobrepõe-se ao pico O 1s. Assim, tentou-se usar o pico Pd 4p, mas o sinal é pouco intenso. Usou-se então o dubleto Pd 3d, subtraindo a contribuição de Cu LMM. O Pd 3d tem dois

componentes com Pd $3d_{5/2}$ a 335,1 eV e 336,7 eV, correspondendo a Pd metálico e PdO, respectivamente [54, 55].

A pequena diferença dos valores de energia de ligação do Cu $2p_{3/2}$ nos catalisadores promovidos e não promovido mostra que o Cu não sofre efeito eletrônico dos metais Au, Pd ou Pt.

Na figura 4.35 está o espectro de XPS do Cu 2p da amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO₂-P.

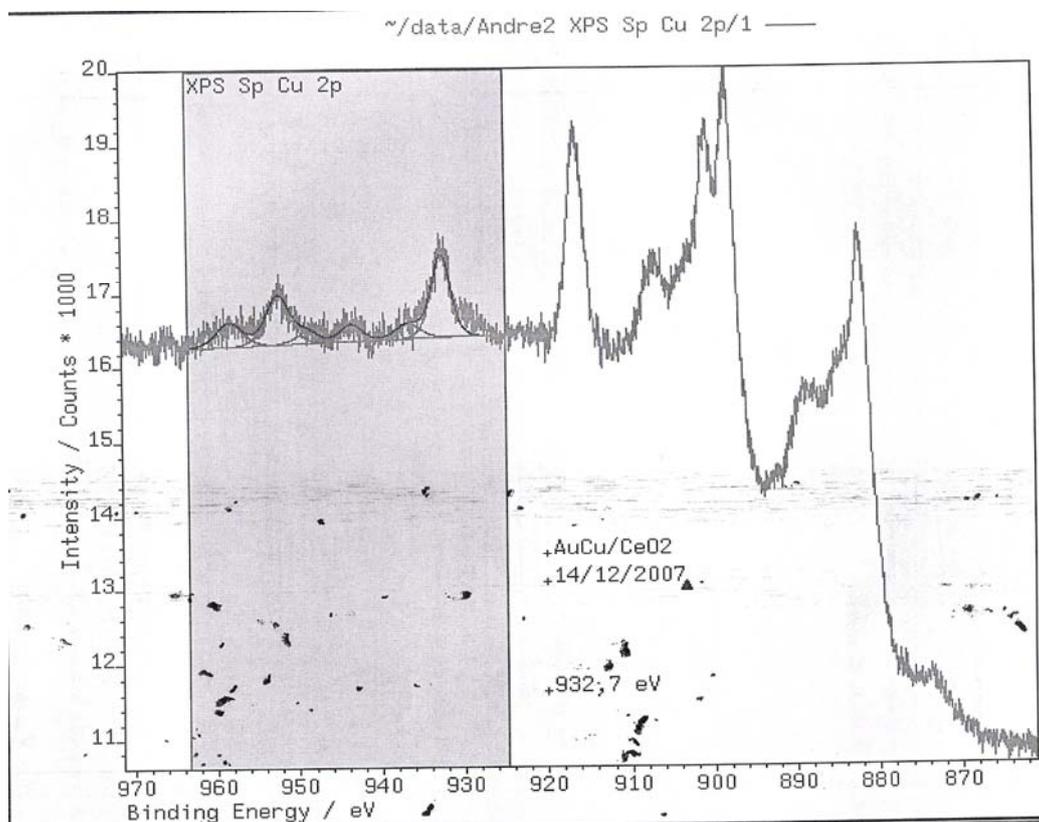


Figura 4.35 – Espectro de XPS do Cu 2p da amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO₂-P.

Na figura 4.36 está o espectro de XPS do Cu 2p da amostra 3.0Cu/CeO₂-P.

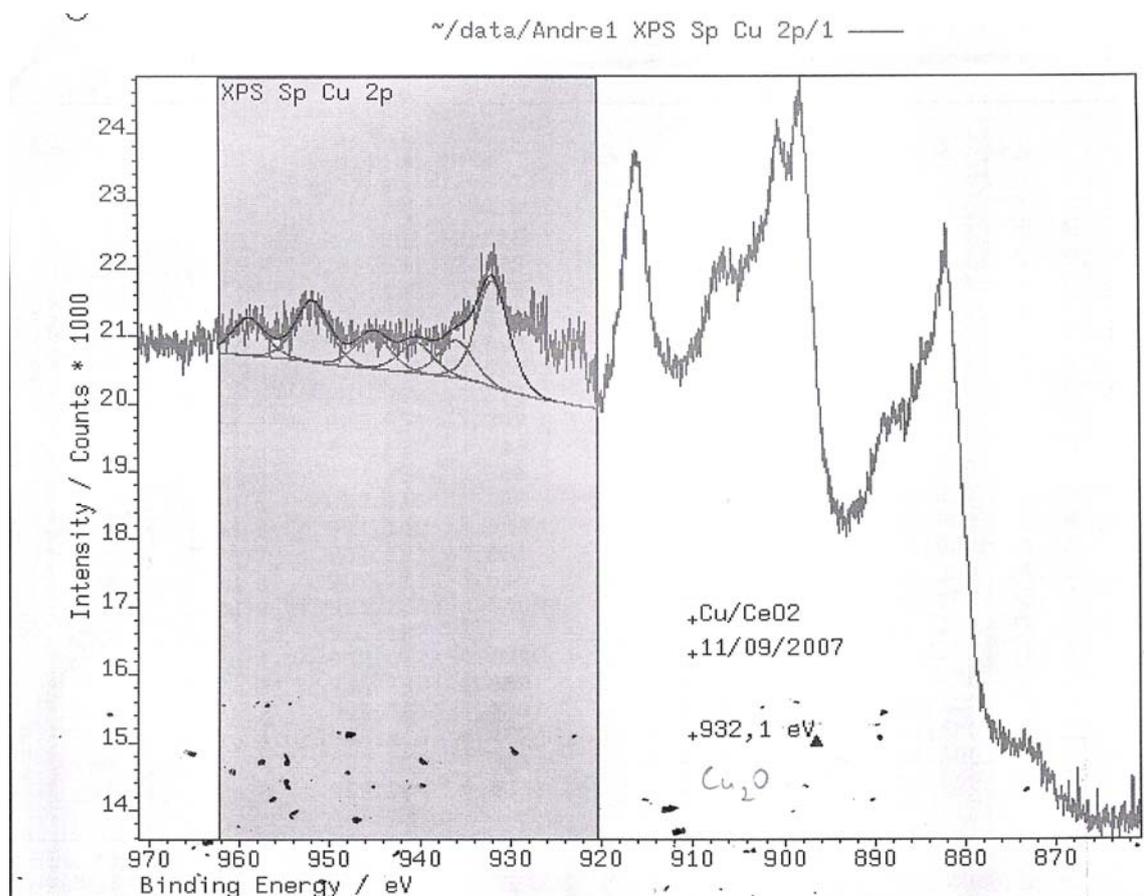


Figura 4.36 – Espectro de XPS do Cu 2p da amostra 3.0Cu/CeO₂-P.

No caso do cobre a presença de linhas satélites (aproximadamente a 942 e 961 eV) indicam que o estado de oxidação é 2⁺; a ausência destas indicam que o estado é 1⁺ (ou zero) [55]. Nas amostras 0.5Pd-2.5Cu/CeO₂ e 0.5Pt-2.5Cu/CeO₂; os satélites não são evidentes como aparece no espectro do Cu 2p do catalisador 3.0Cu/CeO₂ apresentado na figura 4.36.

O espectro do Cu 2p da amostra 0.5Au-2.5Cu/CeO₂ apresentado na figura 4.35, mostra as linhas satélites, porém com intensidade bem menor a aquela apresentada no espectro da figura 4.36.

Nas amostras analisadas há apenas um componente para Cu 2p_{3/2}, ou seja, só um estado de oxidação foi identificado. Como não ocorrem satélites, o estado é Cu¹⁺ (Cu₂O) [55].

4.2.7 – Testes Catalíticos

Os testes com catalisadores de Au, Cu, Pd e Pt com 3.0% (m/m) de teor metálico suportados em CeO₂-P estão apresentados na figura 4.37.

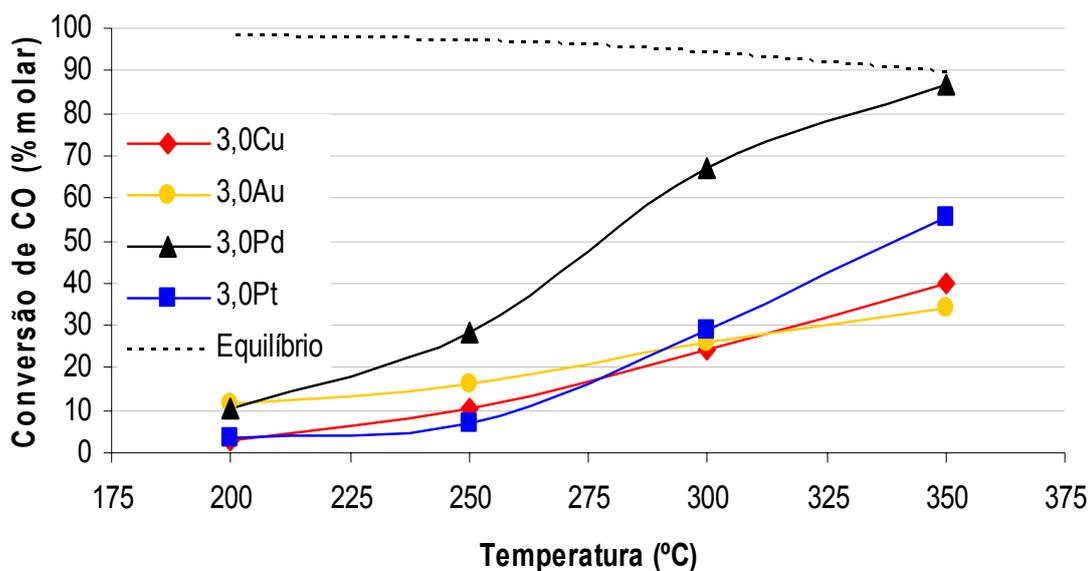


Figura 4.37 – Gráfico de conversão do CO por temperatura de reação para catalisadores monometálicos com 3.0% de teor metálico.

Dentre os catalisadores apresentados na figura 4.37 o catalisador de Pd apresentou melhor desempenho na reação de *shift* para todas as temperaturas de reação estudadas. Já o catalisador de Au apresentou a menor atividade quanto a conversão de CO a 350°C, mesmo tendo uma

grande concentração deste elemento na superfície como mostrado nos resultados de EDX. Vários autores citam [6, 11, 14] que a atividade de catalisadores de Au para reação de *shift* está diretamente relacionada ao tamanho de partícula, sendo que a atividade de catalisadores de Au para reação *shift* diminui significativamente com o aumento do tamanho de partículas de Au. Desta forma, no presente trabalho a maior concentração de Au na superfície do catalisador provavelmente leva a menor dispersão o que facilita o crescimento das partículas do metal diminuindo assim a atividade deste catalisador.

Trabalho de Panagiotopoulou *et al.* [43] aponta que a Pt apresenta maior atividade que o Pd (aproximadamente 20 vezes) para a reação de *shift*, porém isto não foi confirmado em nosso trabalho. Uma das explicações poderia ser que o catalisador de Pt apresenta um menor número de sítios quando comparado ao Pd, já que o teor de Pt na superfície, de acordo com as medidas de EDX, é aproximadamente 70% do teor de Pd e que a massa atômica da Pt é aproximadamente duas vezes maior que a massa atômica do Pd. Com isso, o número de sítios de Pd na superfície seria teoricamente de aproximadamente três vezes o número de sítios de Pt. Porém esta provável diferença no número de sítios não seria suficiente para o Pd apresentar maior conversão de CO que a Pt durante os testes realizados neste trabalho. No trabalho citado [43], os catalisadores foram suportados em TiO₂ com uma relativa baixa área superficial específica quando comparado ao suporte usado no presente trabalho (41 e 218 m².g⁻¹, respectivamente). Assim no presente trabalho os metais estariam provavelmente mais dispersos, o que também

modificaria as propriedades estruturais e, conseqüentemente, a atividade na reação de *shift*, sendo neste caso o Pd mais ativo que a Pt.

A maior atividade do catalisador de Pt também foi relatada por Jacobs *et al.* [12] e atribuída à maior capacidade da Pt de decompor o formiato, o que seria o passo limitante da reação.

Na figura 4.38 estão apresentados os resultados dos testes com os catalisadores Cu/CeO₂-P promovidos com diferentes teores de Au, Pd ou Pt.

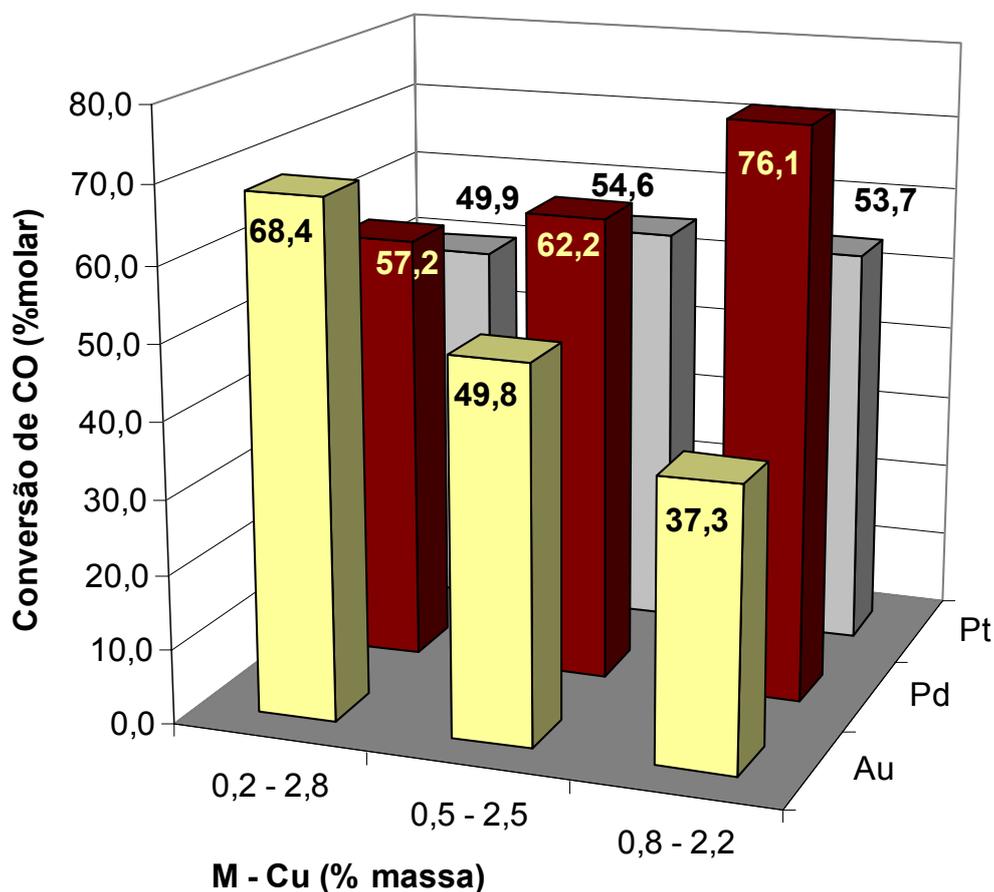


Figura 4.38 – Gráfico de conversão do CO nos catalisadores bimetálicos 3,0% de teor de metal a 350°C. Onde M = Au, Pd ou Pt.

A figura 4.38 mostra que o aumento do teor de cada promotor proporciona um efeito diferente na atividade catalítica quanto à conversão de CO.

Os catalisadores Cu/CeO₂-P promovidos com Au apresentam uma diminuição da conversão de CO com o aumento do teor de Au nos catalisadores. Este efeito vem reforçar a discussão levantada anteriormente que catalisadores de Au perdem atividade com o aumento do tamanho de partículas de Au. Teoricamente o aumento do teor de Au leva a diminuição da dispersão das partículas de Au resultando no aumento do tamanho destas partículas.

Os catalisadores bimetálicos promovidos com Pd apresentam um comportamento oposto ao apresentado pelo Au. Ocorre um aumento significativo da conversão de CO com o aumento do teor de Pd. O aumento do teor de Pd leva ao aumento de conversão de CO, indicando que, na faixa de trabalho estudado, não tem efeito o tamanho de partícula de Pd na reação de *shift*. Dentre os promotores, o Pd foi o metal que mostrou maior efeito sobre a temperatura de redução dos catalisadores de cobre suportados.

Os testes catalíticos com variação de temperatura dos catalisadores de cobre suportados com diferentes teores metálicos estão apresentados na figura 4.39.

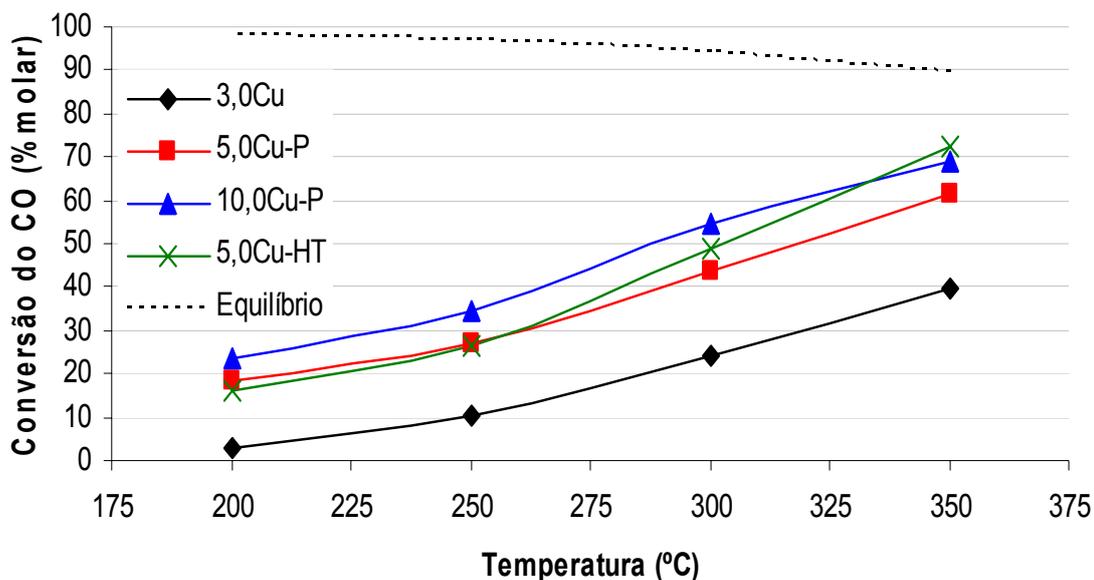


Figura 4.39 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores com diferentes teores de Cu.

O gráfico da figura 4.39 mostra que em todos os catalisadores ocorre o aumento da conversão total de CO com o aumento da temperatura de reação. Pode-se observar também que o aumento do teor de cobre de 3,0 para 5,0% (m/m) nos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ resultam em um significativo aumento da atividade catalítica quanto à conversão total de CO na reação de deslocamento gás-água, já com o aumento do teor de cobre de 5,0 para 10,0% (m/m) ocorre um aumento da conversão de CO de 61,4 para 68,7% a 350 °C, sendo que esta diferença varia entre 10 e 20% em todas as temperaturas. A amostra suportada em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ apresenta valores de conversão total de CO próximos aos da amostra 5,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$ em temperaturas até 250 °C, porém a partir de 300 °C o catalisador 5,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-HT}$ apresenta valores já próximos aos valores de conversão de CO do catalisador 10,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$, sendo que a 350 °C o catalisador 5,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-$

HT chega a apresentar conversão de CO aproximadamente 5% maior que o catalisador com 10,0Cu/CeO₂-P (72,2 e 68,7% de conversão de CO respectivamente).

Estes resultados são de certa forma surpreendentes, pois os catalisadores 5,0Cu/CeO₂-P e 10,0Cu/CeO₂-P apresentam área superficial específica de 193 e 176 m².g⁻¹ e o catalisador 5,0Cu/CeO₂-HT apresenta área superficial específica 30 a 35% menor (117 m².g⁻¹) e também apresenta teor de cobre aproximadamente 35% menor que o catalisador 10,0Cu/CeO₂-P. Além das características citados acima o catalisador 5,0Cu/CeO₂-HT também apresenta picos de difração referentes ao CuO e Cu⁰ para os catalisadores não usados e usados na reação de *shift* respectivamente, indicando que as partículas de cobre são maiores nesta amostra e conseqüentemente deverá apresentar menor dispersão dos sítios catalíticos. Desta forma, com todos os pontos citados acima, a amostra deveria apresentar atividade inferior ao catalisador 10,0Cu/CeO₂-P e até mesmo ao catalisador 5,0Cu/CeO₂-P, então porque isto não foi observado nos testes catalíticos?

O mesmo elemento foi utilizado como catalisador nas amostras 5,0Cu/CeO₂-HT, 5,0Cu/CeO₂-P e 10,0Cu/CeO₂-HT, sendo o tipo de preparação do suporte a diferença entre eles. Como abordado na discussão da primeira parte dos resultados deste trabalho, Zhou *et. al.* [23, 24], utilizaram o método hidrotérmico para preparar CeO₂ buscando obter óxidos com morfologia bem definida e com a exposição de faces com planos cristalinos mais reativos, sendo que este tipo de material é muito difícil de se obter utilizando-se os métodos de preparação convencionais. Num primeiro momento os autores obtiveram óxido de cério na forma de bastonetes que

criaram no sentido do plano 110 e apresentam os planos 001 e 110 expostos. O RTP revelou que os bastonetes apresentam propriedade redox mais estável que nanopartículas de CeO_2 . Os bastonetes apresentam também maior atividade na reação de oxidação do CO (conversão de CO de 40 contra 17% das nanopartículas a 190 °C) mesmo sendo um material com área superficial específica aproximadamente 20% menor que as nanopartículas. O comportamento do CeO_2 na forma de bastonetes é explicado pela reatividade dos planos cristalinos no catalisador. Os autores citam que Skärman *et al.* [22] prepararam dois filmes de CeO_2 , sendo um com planos exclusivamente (111) e outro filme com planos (001) e a atividade do óxido de cobre suportado é maior no filme com planos (001). Este efeito é explicado, pois os planos (001) e (110) tem maior energia superficial que os planos (111) os quais são mais estáveis. Num segundo momento os autores [23] depositaram cobre sobre o CeO_2 na forma de bastonetes e nas nanopartículas também de CeO_2 . Os autores observaram por RTP a redução do CuO em temperaturas menores para os catalisadores suportados em CeO_2 na forma de bastonetes e maior atividade na reação de oxidação do CO também dos catalisadores suportados em CeO_2 na forma de bastonetes.

Assim a maior atividade apresentada pelos catalisadores 5,0Cu/ CeO_2 -HT pode ser explicada pela obtenção de partículas de CeO_2 pelo método hidrotérmico, mais reativas que as partículas de CeO_2 -P.

O gráfico com os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores de cobre suportados em CeO_2 -P promovidos com Au, Pd ou Pt com 5,0% de teor metálico total estão apresentados na figura 4.40.

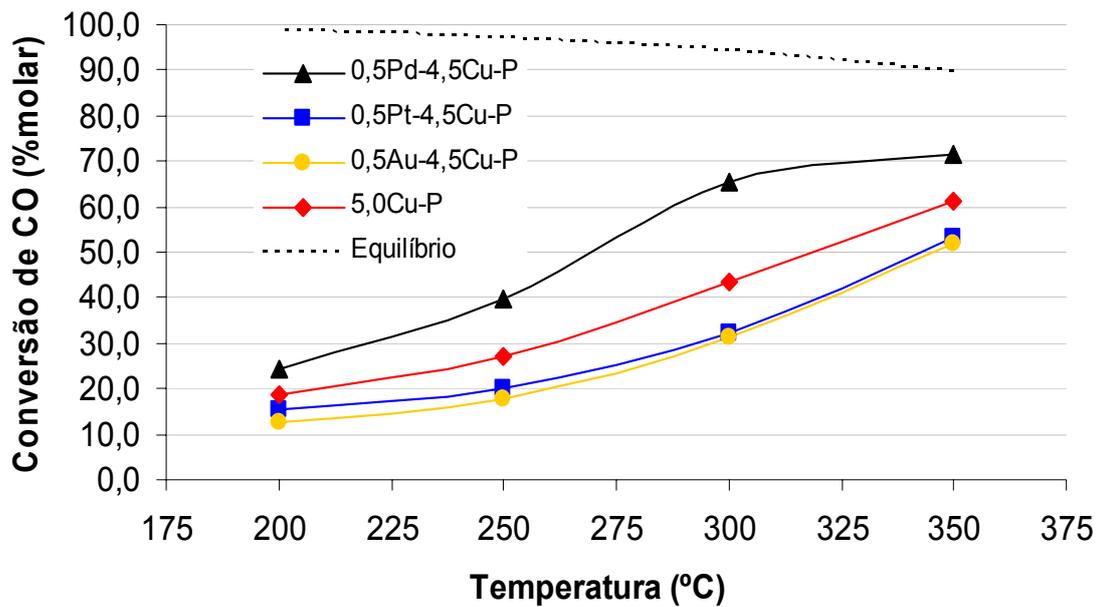


Figura 4.40 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ promovidos com Au, Pd ou Pt.

Dos catalisadores apresentados na Figura 4.40, pode-se verificar que apenas a promoção com Pd teve um efeito positivo na atividade dos catalisadores. Os catalisadores promovidos com Au e Pt tiveram desempenho até inferior ao catalisador de cobre não promovido.

Na figura 4.41 abaixo é apresentado o gráfico com os resultados de conversão de CO por temperatura de reação de deslocamento gás-água dos catalisadores de cobre suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ promovidos com Au, Pd ou Pt.

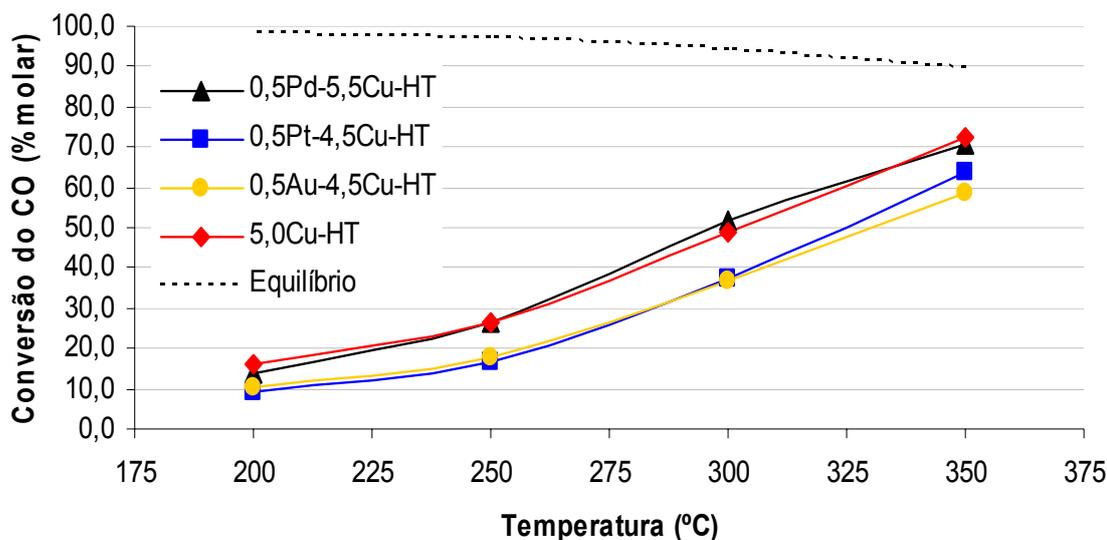


Figura 4.41 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ promovidos com Au, Pd ou Pt.

A promoção dos catalisadores de cobre suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ não resulta em aumento de atividade quanto a conversão do CO na reação de *shift* em nenhuma temperatura de reação. Assim como os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$, os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-HT}$ promovidos com Au ou Pt apresentam o níveis de conversão de CO semelhantes e inferiores ao catalisador de cobre não promovido. Já o catalisador promovido com Pd apresenta níveis de conversão de CO similar ao catalisador não promovido de cobre.

O gráfico de conversão de CO por temperatura de reação para os catalisadores com 10,0% (m/m) de teor metálico suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ é apresentado na figura 4.42.

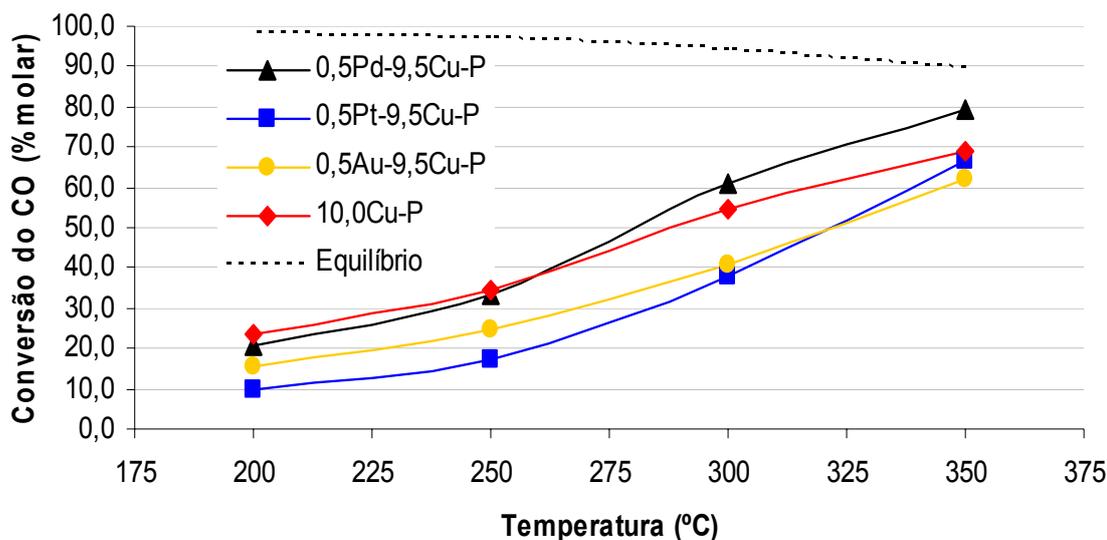


Figura 4.42 – Gráfico de Conversão de CO por temperatura de reação para catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ promovidos com Au, Pd ou Pt.

O aumento do teor metálico para os catalisadores de cobre suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$ e promovidos, não mostra mudanças significativas para os catalisadores com 5,0% (m/m) de teor metálico, exceto para o catalisador promovido com Pd que a partir de 300 °C mostra um desempenho catalítico ligeiramente melhor que o catalisador de cobre não promovido, sendo que esta diferença de atividade é mais acentuada a 350 °C, onde o catalisador 0,5Pd-9,5Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$ apresenta conversão de CO aproximadamente 15% maior que o catalisador 10,0Cu/ $\text{CeO}_2\text{-P}$.

Na figura 4.43 estão apresentados os gráficos de conversão de CO por tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 3,0% de teor de metal.

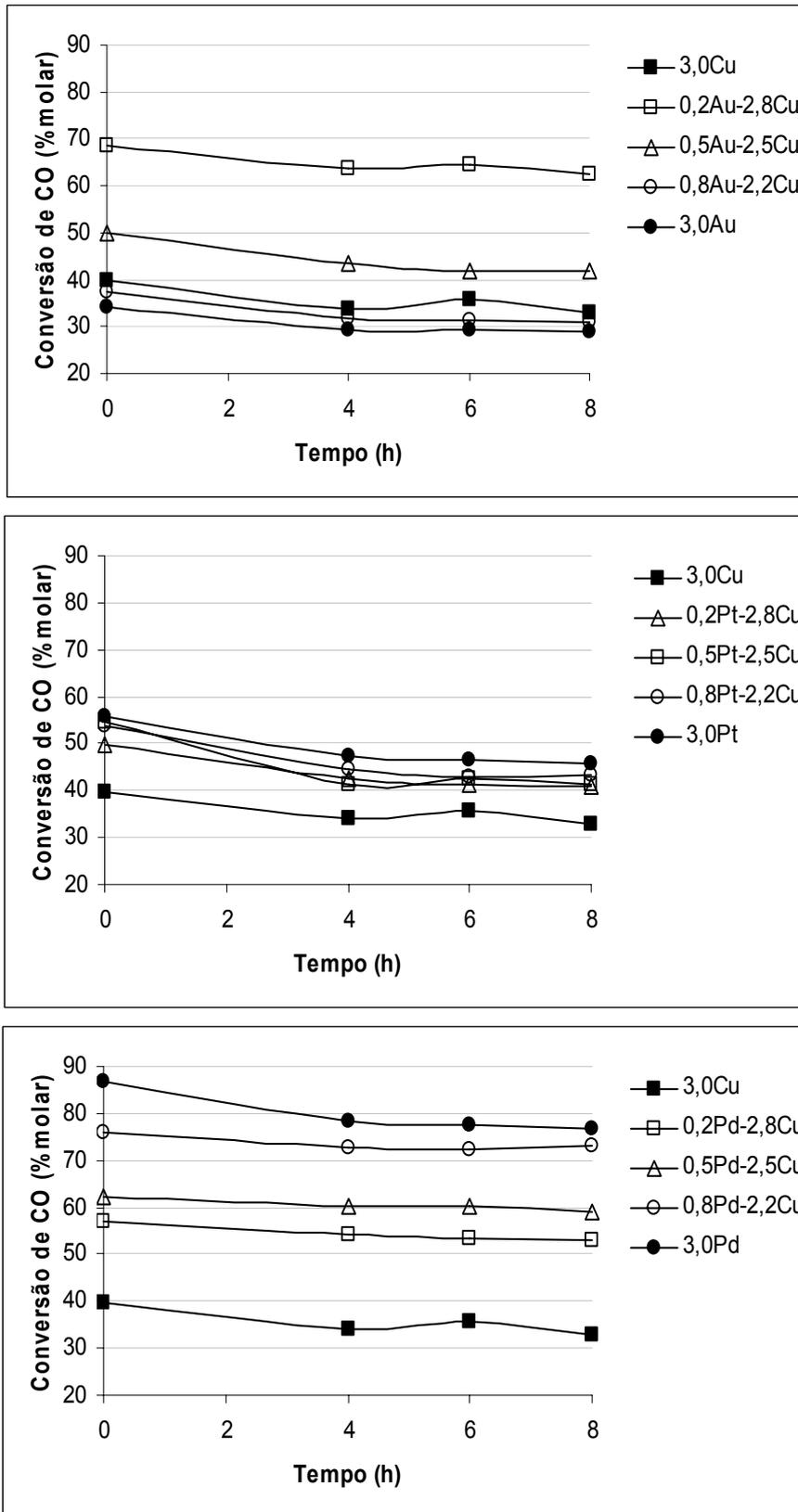


Figura 4.43 – Gráficos de Conversão de CO X tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 3.0% de teor de metal.

Os gráficos com os resultados de conversão de CO por tempo de reação mostram a perda de atividade dos catalisadores estudados durante 8 horas na reação de *shift*.

As medidas de conversão de CO por tempo de reação foram realizadas logo após as medidas de conversão de CO por temperatura de reação, ou seja, além do tempo de reação a atividade catalítica pode cair também pela exposição dos catalisadores a uma condição menos favorável que seria a baixa temperatura de reação.

Dos catalisadores com 3.0% de teor de metal apresentados na figura 4.43, observa-se que todos apresentam queda de conversão de CO nas primeiras 4h de reação. Após as 4 horas primeiras horas de reação todos os catalisadores mantiveram-se estáveis até as 8 horas de reação.

A desativação pode ocorrer por alguns processos como: a redução irreversível da superfície do CeO_2 e à sinterização da fase metálica [41]. Ainda na figura 4.43 os catalisadores bimetálicos de Pd-Cu apresentam menor queda da conversão de CO com tempo de reação.

Na figura 4.44 estão apresentados os dados de conversão de CO por tempo de reação a 350°C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em $\text{CeO}_2\text{-P}$.

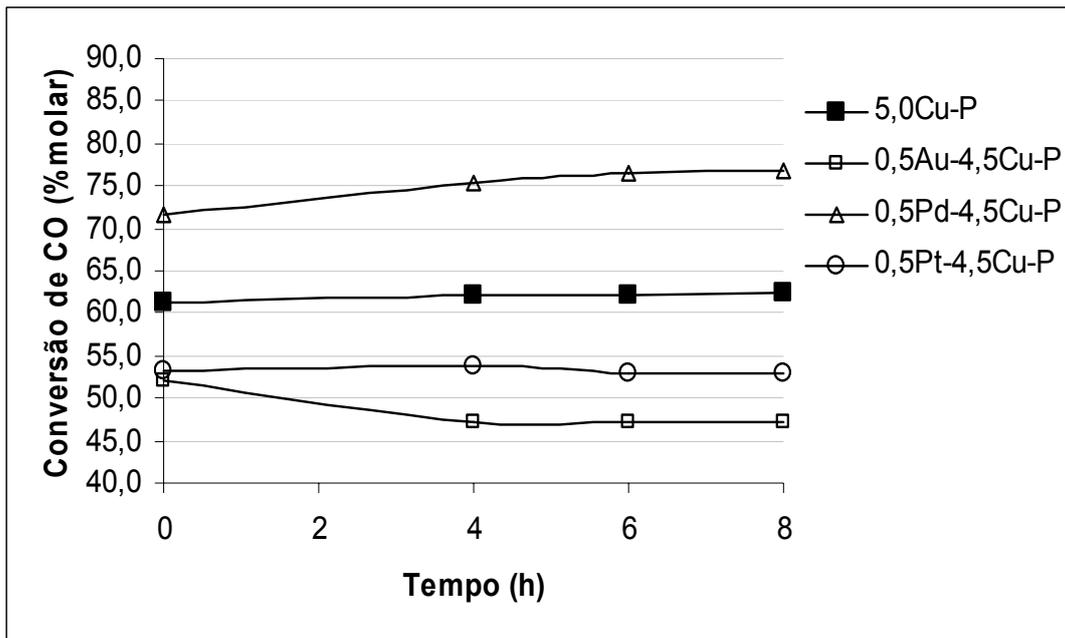


Figura 4.44 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em CeO₂-P.

Dos catalisadores apresentados na figura 4.44 apenas o catalisador bimetálico de Au-Cu apresentou uma pequena queda na conversão de CO nas primeiras 4 horas de reação, mostrando que o aumento do teor de metal e principalmente de cobre leva a uma estabilidade dos catalisadores na reação de *shift*.

Na figura 4.45 estão apresentados os dados de conversão de CO por tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 10.0% de teor de metal suportados em CeO₂-P.

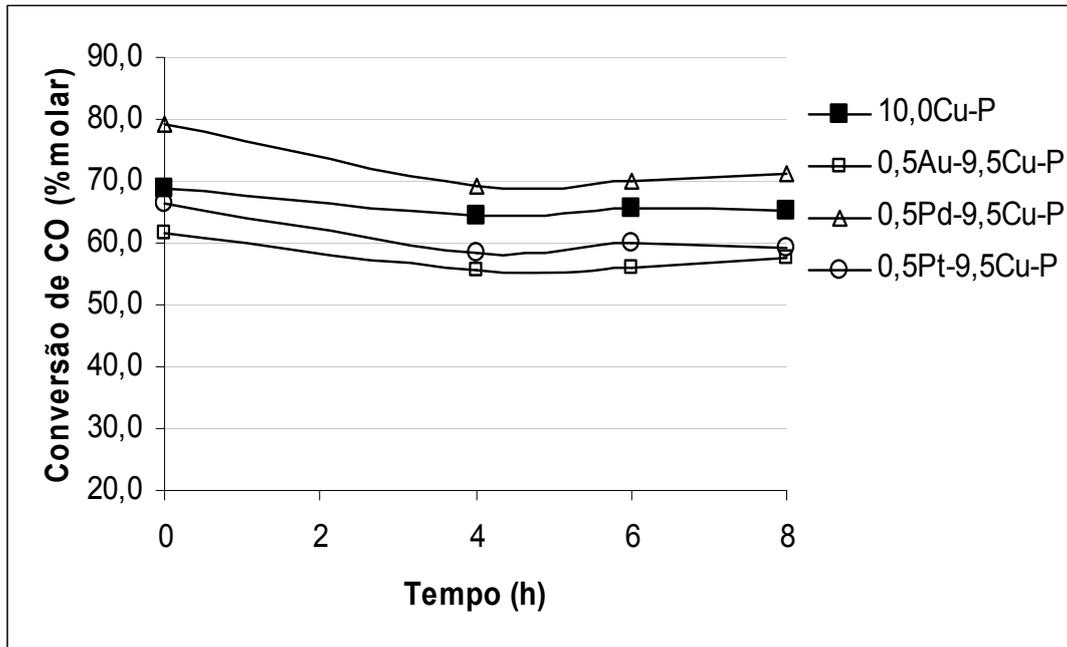


Figura 4.45 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 10.0% de teor de metal suportados em CeO₂-P.

O aumento do teor de metal de 5.0 para 10.0% nos catalisadores suportados em CeO₂-P levou a uma perda de atividade nas primeiras 4 primeiras horas de reação, mantendo-se estáveis nas 4 últimas horas de reação onde a temperatura foi mantida constante. A perda de atividade deu-se provavelmente pela diminuição da temperatura de reação

Na figura 4.46 estão apresentados os dados de conversão de CO por tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em CeO₂-HT.

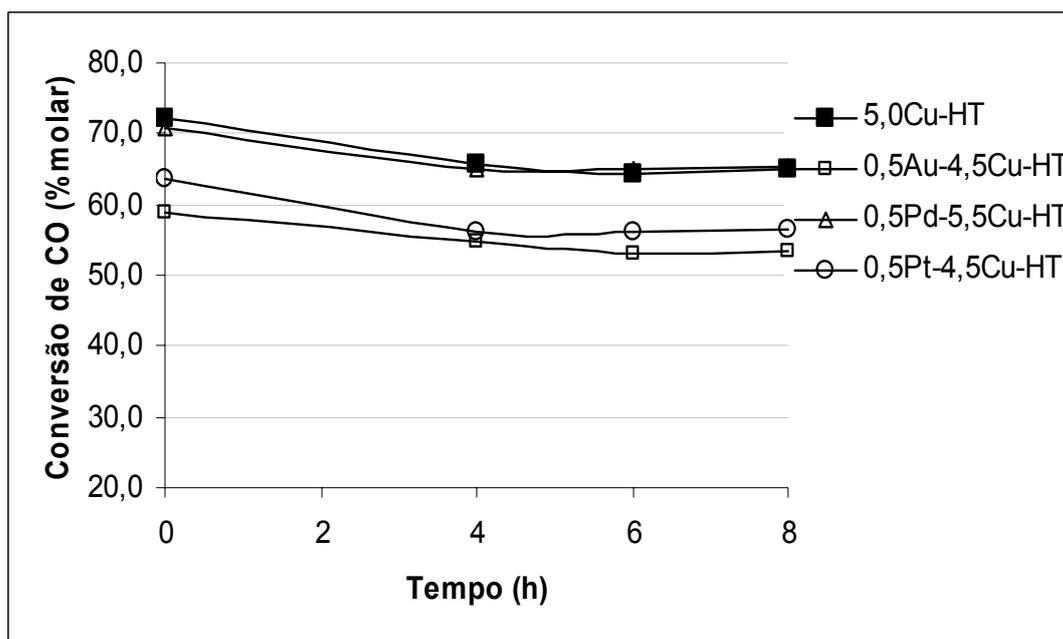


Figura 4.46 – Gráfico de Conversão de CO X Tempo de reação a 350 °C dos catalisadores com 5.0% de teor de metal suportados em CeO₂-HT.

Dos catalisadores suportados em CeO₂-HT também nota-se uma queda de conversão nas primeiras 4 horas de reação e mantém-se estáveis após no período onde a temperatura de reação é constante.

Nenhum catalisador apresentou perda significativa de atividade, sendo as maiores na ordem de 10% em conversão de CO, o que mostra a estabilidade dos catalisadores preparados neste trabalho.

5 – CONCLUSÕES

- A adição de ZrO_2 na rede cristalina da CeO_2 leva a estabilização da área superficial específica evitando o crescimento dos cristalitos de CeO_2 .
- O catalisador Cu/CeO_2 sofre grande influência da velocidade espacial na reação de deslocamento gás-água. Já a influência da razão $H_2O:CO$ é menor.
- Os catalisadores usados na primeira parte do trabalho quando suportados em materiais com maior área superficial específica apresentam maior atividade na reação de *shift*.
- Não ocorre deposição de carbono sobre os catalisadores como observado nos ensaios de oxidação a temperatura programada, havendo apenas perda de massa pela liberação de água adsorvida.
- O método de precipitação com hidróxido de amônio usado na segunda parte do trabalho resulta em um material com maior área superficial dentre os métodos estudados.
- A menor área superficial do CeO_2 -HT resulta em menor dispersão da fase metálica em comparação com os catalisadores suportados em CeO_2 -P como mostrado pelas análises de DRX.
- A adição de Au, Pd ou Pt ao Cu resultou em comportamentos diferentes.
- A adição de Pd e Pt leva a maior facilidade de redução do Cu, já a adição de Au resultou em comportamento contrário com o Cu no catalisador $0.5Au-2.5Cu/CeO_2$ reduzindo a uma temperatura maior até que no catalisador monometálico Cu/CeO_2 , como mostrado nas análises de DXAS.

- O aumento do teor de Pd em substituição ao cobre resulta no aumento de atividade, já o aumento do teor de Au apresenta o efeito contrário com a diminuição da atividade com o aumento do teor de Au. O aumento do teor de Pt não resulta em mudança significativa da conversão de CO.
- O aumento do teor de Cu de 3.0 para 5.0% nos catalisadores suportados em CeO₂-P resulta em aumento de atividade de mais de 50% em conversão de CO. Já o aumento do teor de Cu de 5.0 para 10.0% resulta em pequena diferença.
- O catalisador 3.0Pd/CeO₂-P apresentou melhor desempenho na reação de *shift* dentre os catalisadores monometálicos testados.
- A maior atividade do catalisador de Cu suportado em CeO₂-HT (117m².g⁻¹), apesar de ter uma área superficial específica inferior ao catalisador suportado em CeO₂-P (193m².g⁻¹), deve-se ao fato da formação de bastonetes de CeO₂ na preparação do CeO₂ pelo método hidrotérmico.
- A adição de pequenas quantidades de Pd aos catalisadores de Cu/CeO₂-P com 5.0 ou 10% de teor de metal resulta em melhor desempenho catalítico. Já a adição de Au e Pt leva a um comportamento contrário, não sendo mais ativos nem que os catalisadores monometálicos de Cu.
- Os catalisadores suportados em CeO₂-HT não apresentam ganho de desempenho catalítico com a adição dos metais nobres.
- O paládio mostra-se como promissor catalisador para reação de *shift*, tanto como catalisador monometálico como promotor ao catalisador de cobre, assim como o sistema Cu/CeO₂-HT.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a estabilidade dos catalisadores em maior tempo de reação.
- Fazer testes catalíticos com os suportes não-promovidos para verificar a influência destes na atividade.
- Fazer medidas de área metálica superficial e dispersão metálica para verificar a influência destas na reação de deslocamento gás-água.
- Fazer microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores frescos e usados para determinar tamanho médio de partículas e para determinar a geometria do suporte.
- Estudar outros métodos de preparação de catalisadores suportados no óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Estudar estruturalmente o óxido de cério preparado pelo método hidrotérmico. Verificar a influência dos planos cristalinos na reação de *shift*.
- Estudar qual o teor de metal ótimo para reação de *shift* usando paládio e/ou cobre.
- Fazer medidas de taxa e frequência de reação dos catalisadores na reação de *shift*.

REFERÊNCIAS

[1] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, **“Fuel Cells – Fundamentals and Applications”** 1 (2001) 5.

[2] <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/> Células a Combustível - Energia do futuro.

[3] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, **“Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts”**, Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 179.

[4] D. L. Trimm, **“Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application”** Applied Catalysis A: General 296 (2005) 1.

[5] M. J. L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C. R. Apesteguía, **“Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts”** Applied Catalysis A: General 131 (1995) 283-296.

[6] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, **“Low-temperature water-gas shift reaction on Au/ α -Fe₂O₃ catalyst”**, Applied Catalysis A: General 134 (1996) 275.

[7] N. A. Koryabkina, A. A. Phatak, W. F. Ruettinger, R. J. Farrauto, F. H. Ribeiro, **“Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications”**, Journal of Catalysis 217 (2003) 233.

- [8] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, "***A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al_2O_3 , MO_x/TiO_2) metal oxide carriers***" *Catalysis Today* 127 (2007) 319-329.
- [9] D. Tibiletti, F. C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, "***An investigation of possible mechanisms for the water-gas shift reaction over a ZrO_2 -supported Pt catalyst***" *Journal of Catalysis* 244 (2006) 183–191.
- [10] R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, "***Kinetics and mechanism of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/ CeO_2 catalysts in an idealized reaction atmosphere***" *Journal of Catalysis* 244 (2006) 137–152.
- [11] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, "***A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction***" *Applied Cat A: General* 298 (2006) 127.
- [12] G. Jacobs, S. Ricote, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B. H. Davis, "***Low temperature water-gas shift: Examining the efficiency of Au as a promoter for ceria-based catalysts prepared by CVD of a Au precursor***" *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 229–243.
- [13] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, "***FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst***" *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 385–397.

- [14] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, ***“Effect of synthesis procedure on the low-temperature WGS activity of Au/ceria catalysts”*** Applied Cat. A: Environmental 49 (2004) 73.
- [15] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg e M. Flytzani-Stephanopoulos, ***“Gold–ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction”***, Chemical Engineering Journal 93 (2003) 41.
- [16] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, ***“Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation”*** Applied Catalysis A: General 169 (1998) 9.
- [17] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, ***“Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts”***, Catalysis Today 72 (2002) 51.
- [18] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, ***“FTIR study of WGS reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ catalysts”***, Journal of Catalysis 188 (1999) 176.
- [19] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, ***“Comparative studies of low-temperature water–gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂ and Au/Fe₂O₃ catalysts”***, Catalysis Communications 4 (2003) 215.
- [20] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, ***“A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts”***, Applied Catalysis A: General 258 (2004) 271.

- [21] P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet, F. H. Ribeiro and G. A. Somorjai, **“Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts”** Catalysis Reviews: Science and Engineering 39 (1997) 77.
- [22] B. Skårman, L. R. Wallenberg, P.-O. Larsson, A. Andersson, J.-O. Bovin, S. N. Jacobsen, U. Helmersson, **“Carbon Monoxide Oxidation on Copper Oxide Thin Films Supported on Corrugated Cerium Dioxide {111} and {001} Surfaces”** Journal of Catalysis. 181 (1999) 6.
- [23] K. Zhou, R. Xu, X. Sun, H. Chen, Q. Tian, D. Shen, Y. Li, **“Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods”** Catalysis Letters 101 (2005) 169.
- [24] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, **“Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes”** Journal of Catalysis 229 (2005) 206.
- [25] C. E. Hori, H. Permana, K. Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller, D. Belton **“Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system”** Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 105.
- [26] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P. M Patterson, B. H. Davis, **“Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt”** Applied Catalysis A: General 303 (2006) 35.
- [27] H. Wendt e M. Götz e M. Linardi, **“Tecnologia de células a combustível”**, Química Nova 23 (2000).

- [28] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Riksomboon, S. Osuwan, ***“Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation”*** Catalysis Today 68 (2001) 53.
- [29] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. Sentil Kumaran, M. Sachin, Vadusev N. Shetti, ***“Influence if the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformats over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system”*** Journal of Catalysis 221 (2004) 455.
- [30] J. B. Ko, C. M. Bae, Y. S. Jung, D. H. Kim, ***“Cu-ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures”*** Catalysis Letters 105 (2005) 157–161.
- [31] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, ***“Effect of additives on the WGS activity of combustion synthesized CuO/CeO₂ catalysts”*** Catalysis Communications 8 (2007) 101–106.
- [32] H. Yahiro, K. Nakaya, T. Yamamoto, K. Saiki, H. Yamaura, ***“Effect of calcination temperature on the catalytic activity of copper supported on γ -alumina for the water-gas-shift reaction”*** Catalysis Communications 7 (2006) 228–231.
- [33] X. Zheng, S. Wu, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Hunag, ***“The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation”*** Applied Catalysis A: General 283 (2005) 217.

- [34] X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S. Wu, **“Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low temperature CO oxidation”** Applied Catalysis A: General 295 (2005) 142.
- [35] H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, H. Yamaura, **“Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water–gas shift reaction”** Catalysis Today 126 (2007) 436–440.
- [36] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. A. Gokhale, S. Kandoi, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, **“Trends in low-temperature water–gas shift reactivity on transition metals”** Journal of Catalysis 229 (2005) 265–275.
- [37] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakov, **“Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production”** Catalysis Today 75 (2002) 169–175.
- [38] Q. Fu, A. Weber, Maria Flytzani-Stephanopoulos, **“Nanostructured Au–CeO₂ catalysts for low-temperature water–gas shift”** Catalysis Letters 77 (2001) 1–3.
- [39] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, **“Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction”** Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 57–68.
- [40] C. H. Kim, L. T. Thompson, **“On the importance of nanocrystalline gold for Au/CeO₂ water–gas shift catalysts”** Journal of Catalysis 244 (2006) 248–250.

- [41] C. H. Kim, L. T. Thompson, ***“Deactivation of Au/CeO_x water gas shift catalysts”*** Journal of Catalysis 230 (2005) 66–74.
- [42] Q. Zhang, Y. Zhan, X. Lin e Q. Zheng, ***“The effect of La on Au-ceria catalyst for water gas shift reaction”*** Catalysis Letters 115, N° 3–4 (2007) 143–147.
- [43] P. Panagiotopoulou e D. I. Kondarides, ***“Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water–gas shift reaction”*** Journal of Catalysis 225 (2004) 327–336.
- [44] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz e J. M. Saniger, ***“Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction”*** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 278 (2007) 200–208.
- [45] G. K. Chuah e S. Jaenicke, ***“The preparation of high surface area zirconia – Influence of precipitating agent and digestion”*** Applied Catalysis A: General 163 (1997) 261-273.
- [46] P. J. B. Marcos, D. Gouvêa, ***“Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini”*** Cerâmica 50 (2004) 38-42.
- [47] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, e T.-J. Huang, ***“Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction”*** Journal of Catalysis 160 (1996) 155–170.
- [48] G. Jacobs, U. M. Graham, E. Chenu, P. M. Patterson, A. Dozier e B. H. Davis, ***“Low-temperature water–gas shift: impact of Pt promoter loading***

on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design

Journal of Catalysis 229 (2005) 499–512.

[49] G. Jacobs, S. Ricote e B. H. Davis, ***“Low temperature water-gas shift: Type and loading of metal impacts decomposition and hydrogen exchange rates of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts”***

Applied Catalysis A: General 302 (2006) 14–21.

[50] J. A. C. Dias e J. M. Assaf, ***“Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals”*** Journal of Power Sources, 130 (2004) 106.

[51] C. Lamberti, S. Bordiga, F. Bonino, C. Prestipino, G. Berlier, L. Capello, F. D’Acapito, F. X. Llabres i Xamena, A. Zecchina, ***“Determination of the oxidation and coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy in situ or in operando conditions”*** Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 4502–4509.

[52] S. Velu, K. Suzuki, Chinnakonda S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori, ***“XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts”*** Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1990–1999.

[53] M. J. Tiernan, O. E. Finlayson, ***“Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts”*** Applied Catalysis B: Environmental 19 (1998) 23–35.

[53] K. G. Azzam, I. V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, ***“Bifunctional catalysts for single-stage water–gas shift reaction in fuel cell applications. Part 1.***

Effect of the support on the reaction sequence” Journal of Catalysis 251 (2007) 153–162.

[54] J. M. Padillaa, G. Del Angela, J. Navarrete, ***“Improved Pd/ γ -Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion*”** Catalysis Today 133–135 (2008) 541–547.

[55] E. S. Bickford, S. Velu, C. Song, ***“Nano-structured CeO₂ supported Cu-Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water-gas-shift reaction”*** Catalysis Today 99 (2005) 347–357.

[56] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M. V. Abrashev, ***“Gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for water-gas shift reaction”*** Applied Catalysis A: General 302 (2006) 127–132.

[57] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, ***“Low-temperature activity of Au/CeO₂ for water gas shift reaction, and characterization by ADF-STEM, temperature-programmed reaction, and pulse reaction”*** Applied Catalysis A: General 291 (2005) 179–187.

[58] J. M. Pigos, C. J. Brooks, G. Jacobs e B. H. Davis, ***“Low temperature water-gas shift: Characterization of Pt-based ZrO₂ catalyst promoted with Na discovered by combinatorial methods”*** Applied Catalysis A: General 319 (2007) 47–57.