

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS
CATALISADORES DE Cu E Cu-Ce SUPORTADOS EM
ALUMINA APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO
GÁS-ÁGUA

Paula Cristina de Paula Caldas

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
Co-Orientador: Prof^ª. Dra. Adriana Paula Ferreira

São Carlos, 2013

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS
CATALISADORES DE Cu E Cu-Ce SUPORTADOS EM
ALUMINA APLICADOS À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO
GÁS-ÁGUA

Paula Cristina de Paula Caldas

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
Co-Orientador: Prof^a. Dra. Adriana Paula Ferreira

São Carlos, 2013

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

C145ep

Caldas, Paula Cristina de Paula.

Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores de Cu e Cu-Ce suportados em alumina aplicados à reação de deslocamento gás-água / Paula Cristina de Paula Caldas. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

72 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catalisadores. 2. Catalisadores de cobre. 3. Céria. 4. XAS *in Situ*. I. Título.


CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PAULA CRISTINA DE PAULA CALDAS APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 12 DE MARÇO DE 2013.


BANCA EXAMINADORA:



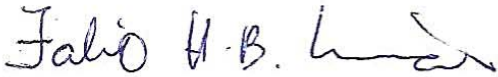
José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar




Adriana Paula Ferreira
Co-orientadora, UFSCar



Santiago José Alejandro Figueroa
LNLS



Fabio Henrique Barros de Lima
USP



Renata Uema Ribeiro
UFSCar

**“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e
de repente você estará fazendo o impossível.**

(São Francisco de Assis)

Dedico este trabalho aos meus pais, Claudia e Paulo,
por sempre acreditarem em mim.

AGRADEDIMENTOS

A Deus por mais esta oportunidade de aprendizado.

A meus pais Claudia e Paulo e meus irmãos Ana Clara e João Paulo por todo o incentivo e apoio.

A minha Vó Cristina, tios e tias pelas orações.

Ao Rian por todo carinho e por sempre estar ao meu lado.

Ao Prof. Dr. José Maria e Prof^ª Dra. Adriana pela orientação e por toda a atenção o longo deste trabalho.

A Prof^ª. Dra. Clélia Marques por auxiliar no trabalho cedendo o seu laboratório no DQ/UFSCar para síntese dos materiais.

Ao Rômulo, ao Oscar e ao Ademir pelo auxílio técnico.

A todos do LNLS pelas ajudas durante as semanas de medidas, em especial ao Santiago pela paciência ao me ensinar a tratar os dados.

As minhas amigas Isabel, Renata por todas as risadas dentro e fora do laboratório, com certeza este trabalho se tornou mais fácil com a ajuda de vocês!!!

Aos meus colegas de Grupo Adriano, Waldir, Diego, Cícero, André, Elaine, Michel e Vanessa pelas ajudas, em especial ao Jorge e a Débora.

A todos do LabCat, especialmente a Cris Sierra, o Alano, a Kele, o Zé Roberto, a Deise, a Tati Z., o Gil e a Patrícia pelos bons momentos e conselhos dados.

A Marina, a Gleyce e a Adriana por todos os momentos divertidos e de desabafo.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

RESUMO

O efeito do tamanho da partícula de Cu e a adição de céria nas propriedades catalíticas dos catalisadores de Cu/Al₂O₃ foram investigados para a reação de deslocamento gás água (WGS). Os catalisadores foram preparados por impregnação da solução alcoólica dos respectivos nitratos dos metais em alumina, sintetizada pelo método sol-gel. As amostras foram preparadas com teores de Cu de 5, 10 e 15% m/m e 12% m/m de CeO₂. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (TPR) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A reação de WGS foi realizada com a razão de reagentes H₂O:CO = 3:1 em temperaturas entre 200 e 350°C. Os cristallitos de CuO não foram detectados por DRX. Com o aumento do teor de Cu de 5 para 15% m/m verificou-se um decréscimo no tamanho de cristallitos de CeO₂ com uma estrutura do tipo fluorita de 7,4 para 3,4 nm. A interação Cu-O-Al foi determinante na temperatura de redução dos catalisadores e a adição da céria não afetou a temperatura da redução do CuO. Os resultados de XANES *in situ* mostraram que ao longo da reação de WGS o Cu na forma metálica foi predominante e a céria encontrava-se parcialmente reduzida. Os resultados de EXAFS mostraram que o tamanho das partículas de Cu aumentou de 0,65 para 0,91 nm com o aumento do teor do cobre de 5 para 15%, respectivamente. Após a etapa de redução que antecede a reação, os catalisadores não se encontraram completamente reduzidos. O grau de redução aumentou com o tamanho da partícula de Cu e mostrou-se dependente também da temperatura e do potencial de oxidação da mistura dos reagentes. A adição da céria não modificou o grau de redução das amostras de Cu/Al₂O₃. Tais resultados sugerem que as partículas de cobre apresentam um núcleo reduzido com óxido de cobre na superfície. A atividade catalítica aumentou com a diminuição do tamanho de partícula de Cu, o que pode estar associado à maior presença do par redox Cu⁺/Cu⁰ nas menores partículas. Este possivelmente proporciona a oxidação do CO, reduzindo o Cu⁺ ao Cu⁰ e a reoxidação ocorre devido à ativação da água. A adição da céria também aumentou a atividade catalítica, a qual foi atribuída provavelmente à ativação da água nas vacâncias de oxigênio da céria, seguida da transferência de oxigênio de sua estrutura para a oxidação do CO em uma interface Cu-CeO₂.

Palavras Chave: catalisadores de cobre, céria, reação de deslocamento gás-água, XAS *in situ*.

ABSTRACT

Particle size effect and Ce addition on the catalytic properties of Cu/Al₂O₃ catalysts were investigated for the water gas shift reaction (WGS). The catalysts were prepared by dry impregnation of an aqueous solution of nitrates of the respective metals on alumina, synthesized by sol-gel method. Samples were prepared with 5, 10 and 15% w/w of metallic copper and 12% w/w of CeO₂. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) spectroscopy, X-ray absorption (XAS). The WGS reaction was performed with reagents ratio of H₂O:CO = 1:3 with temperature range from 200 to 350° C. The crystallites CuO were not detected by XRD. As the Cu content increased, the crystallite size of CeO₂ decreased with a fluorite type structure from 7.4 to 3.4 nm. The results of TPR showed that the interaction Cu-O-Al was crucial to reduce temperature and ceria addition on the catalysts did not affect the temperature reduction of the CuO. The XANES in situ results along the WGS reaction showed that metallic Cu predominated and ceria was partially reduced. EXAFS results showed that the Cu particle size increased from 0.65 to 0.91 nm with an increased load of copper from 5 to 15%, respectively. After the reduction, step prior to reaction, the catalysts were not completely reduced. The degree of reduction increased with the Cu particle size and it was also dependent on the temperature and the oxidation potential of mixing of the reactants. The addition of ceria did not change the degree of reduction of samples Cu/Al₂O₃. The results suggest that the Cu particles have a reduced Cu core covered with an oxide layer. The catalytic activity increased as the Cu particle size decreased, which can be associated with the presence of the redox couple Cu⁺/Cu⁰. This provides a possibility of CO oxidation and its reoxidation due to water activation. The ceria addition also increased catalytic activity and it is probably attributed to activation of the water on the surface of ceria, followed by transfer of oxygen from its structure to the oxidation of CO in an interface Cu-CeO₂.

Key words: Copper catalysis, ceria, water gas shift, XAS *in situ*.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Listas de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	viii
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. A reação de deslocamento gás-água	3
2.2. Catalisadores	4
2.3. Suportes	5
2.4. Método Sol-gel	7
2.5. Mecanismo da reação	8
2.5.1. Mecanismo mediado por formiatos	9
2.5.2. Mecanismo redox	11
2.6. Estudos <i>in situ</i>	13
3. Objetivos	15
4. Materiais e Métodos	16
4.1. Lista de reagentes	16
4.2. Síntese dos catalisadores	16
4.3. Caracterizações	17
4.3.1. Área específica	17

4.3.2. Difração de raios X (DRX)	18
4.3.3. Redução a temperatura programada (TPR)	18
4.3.4. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	19
4.3.4.1. Medidas em reator Capilar com um única pastilha	19
4.3.4.2. Medidas em reator capilar	21
4.3.4.3. Modelos utilizados para análise dos espectros de EXAFS	23
4.4. Testes catalíticos	28
5. Resultados e Discussão	30
5.1. Área específica	30
5.2. Difração de raios X (DRX)	31
5.3. Redução a temperatura programada (TPR)	34
5.4. Estado de oxidação do Cu e do Ce ao longo da reação	37
5.5. Características estruturais dos catalisadores	42
5.5.1. Medidas de EXAFS dos padrões de Cu	42
5.5.2. Medidas de EXAFS das amostras reduzidas	45
5.5.3. Medidas de EXAFS das amostras sob condições reacionais	49
5.6. Testes Catalíticos	55
6. Conclusões	61
7. Referências bibliográficas	62
APÊNDICE A - Ajustes dos parâmetros e EXAFS	70

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1:** Produção de hidrogênio sob as condições de: 20 Torr de CO, 10 Torr de H₂O, 625K, 5 mim, sobre Cu (100) e sobre 0,5 ML de Cu suportado em MgO (001), ZnO (0001), CeO₂ (111), TiO₂ (110) e MoO₂ policristalino.....6
- Figura 2:** Esquema do mecanismo associativo mediado por formiatos.....9
- Figura 3:** (a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão *in situ* de catalisadores de Cu/ZnO em vários ambientes gasosos com sua correspondente construção de Wulff de nanocristais de cobre; (b) Mudança na atividade catalítica devido à mudança do número de coordenação da partícula; (c) Mudança do número de coordenação N(Cu-Cu) devido à mudança da morfologia das partículas de Cu em relação a composição dos reagentes.....14
- Figura 4:** Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão.....20
- Figura 5:** Esquema dos experimentos de XAS *in situ* realizados na linha de luz XAFS 121
- Figura 6:** Esquema simplificado dos modelos de medidas dos diferentes reatores utilizados.22
- Figura 7:** Cuboctaedro com faces triangulares (1,1,1).26
- Figura 8:** Esquema da unidade reacional utilizada para a realização dos testes catalíticos.....28
- Figura 9:** Difratomogramas de raios X das amostras XCu/Al₂O₃ e 12Ce/XCu/Al₂O₃ (X = 5,10, 15 % m/m).....31
- Figura 10:** Difratomogramas de raios X das amostras XCu/CeO₂ (X= 5,10,15 % m/m).33
- Figura 11:** Perfil de redução do CuO.34

Figura 12: Perfil de redução das amostras $\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{Ce}/\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 5, 10$ e 5% m/m)	35
Figura 13: Perfil de redução das amostras XCu/CeO_2 ($X = 5, 10, 15\%$ m/m) e do suporte CeO_2	36
Figura 14: (a) Espectros de XANES dos padrões (a) de cobre na borda K do cobre; (b) de cério na borda LIII do Ce.	37
Figura 15: Espectros de XANES na borda K do Cu das amostras (da esquerda para direita): $5\text{Cu}/\text{Al}$, $10\text{Cu}/\text{Al}$, $12\text{Ce}/5\text{Cu}/\text{Al}$ e $12\text{Ce}/10\text{Cu}/\text{Al}$	38
Figura 16: Espectros de XANES na borda LIII do cério para as amostras (de cima para baixo): $12\text{Ce}/5\text{Cu}/\text{Al}$ e $12\text{Ce}/10\text{Cu}/\text{Al}$	41
Figura 17: (a) Magnitude da transformada de Fourier; (b) Oscilações de EXAFS com peso de K3 e os ajustes do Cu metálico.	42
Figura 18: (a) Magnitude da Transformada de Fourier; (b) Oscilações de EXAFS com peso de K3, e os ajustes do Cu_2O	43
Figura 19: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K do Cu das amostras: (a) XCu/Al ; (b) $12\text{Ce}/\text{XCu}/\text{Al}$ ($X = 5, 10$ e 15% m/m).	45
Figura 20: Esquema simplificado do modelo de partícula de Cu proposto.	48
Figura 21: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K do Cu das amostras (esquerda para a direita): $5\text{Cu}/\text{Al}$; $10\text{Cu}/\text{Al}$, $12\text{Ce}/5\text{Cu}/\text{Al}$ e $12\text{Ce}/10\text{Cu}/\text{Al}$	50
Figura 22: Transformada de Fourier dos espectros da borda k do cobre coletados durante as medidas utilizando o reator capilar.	53
Figura 23: Conversão de CO em função do tempo e da temperatura dos catalisadores $\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{Ce}/\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 5, 10$ e 15% m/m) quando submetidos a reação de WGS ($3\text{H}_2\text{O} : 1\text{CO}$, $\text{SV} = 0,018\text{ g s}/\text{cm}^3$).	55

Figura 24: Esquema do mecanismo reacional na superfície Cu-Cu/Cu-O-Cu.	57
Figura 25: Esquema do mecanismo reacional na interface Cu ⁰ /CeO ₂	558
Figura 26: Atividade catalítica dos catalisadores XCu/CeO ₂ (X = 5, 10 e 15% m/m) quando submetidos a reação de deslocamento gás-água (3H ₂ O:1CO, SV = 0,018 g s/ cm ³).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista dos reagentes utilizados ao longo deste trabalho.	16
Tabela 2: Atmosferas reacionais utilizadas durante as medidas de EXAFS utilizando o reator capilar.	22
Tabela 3: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão de Cu metálico.	23
Tabela 4: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão Cu ₂ O.	24
Tabela 5: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para as amostras.	25
Tabela 6: Área específica por massa de catalisador e por massa de alumina (valor entre parênteses) dos catalisadores calcinados.	30
Tabela 7: Tamanho de cristalito (nm) do CuO e do CeO ₂ nas amostras calcinadas.....	32
Tabela 8: Grau de redução das amostras com 5 e 10% de Cu em diferentes momentos da reação.	39
Tabela 9: Parâmetros ajustados para o Cu ⁰	43
Tabela 10: Parâmetros ajustados para o Cu ₂ O.....	44
Tabela 11: Parâmetros ajustados das amostras reduzidas.....	46
Tabela 12: Tamanho de partículas (D), número total de átomos (NTOT) e a dispersão das partículas de Cu após a redução.	47
Tabela 13: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 300°C.....	51

Tabela 14: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 350°C.....	51
Tabela 15: Tamanho de partícula de Cu (nm) nas amostras durante a reação de WGS nas temperaturas de 300°C e 350°C.	52
Tabela 16: Parâmetros ajustados dos espectros de EXAFS das amostras quando submetidas à diferentes composição de reagentes em um reator capilar.	54
Tabela 17: Valores de frequência de reação para os catalisadores nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C.	56
Tabela A-1: Parâmetros ajustados das amostras reduzidas.....	70
TABELA A-2: PARÂMETROS AJUSTADOS DAS AMOSTRAS EM REAÇÃO A 350°C.....	71
Tabela A-3: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 350°C.	72

1 INTRODUÇÃO

O gás hidrogênio é utilizado industrialmente na síntese da amônia, no hidrotratamento do petróleo e futuramente em células a combustível. Atualmente, aproximadamente 95% do hidrogênio produzido é proveniente da reforma do gás natural e da biomassa [1]. Os gases efluentes do reformador podem conter até 50% de CO em sua composição [2]. Visando aumentar o rendimento da produção de hidrogênio e diminuir os teores de CO, uma etapa subsequente à etapa de reforma é necessária, a qual utiliza da reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês: *water gas shift*).

Nos processos industriais a reação de WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ocorre em duas etapas. A primeira em temperaturas mais altas (320-450 °C) sobre catalisadores de Fe-Cr e a segunda em temperaturas mais baixas (180-250 °C) sobre catalisadores a base Cu. Contudo estes catalisadores são pirofóricos e necessitam de procedimentos especiais de ativação além de se desativarem facilmente na presença de ar [3,4].

Catalisadores a base do óxido de cério se mostram promissores para a reação de WGS devido as propriedades redox da céria e também a sua capacidade de estocagem de oxigênio [1,5]. A céria geralmente é promovida com metais como Rh [6], Pt[6,7,8], Cu[1,3-5] e Au [8,9,10]. Dentre estes metais destaca-se o Cu, devido ao seu baixo custo e também seu bom desempenho catalítico na reação de WGS. Além da aplicação na reação de WGS o óxido misto de Cu/CeO₂ apresenta importantes aplicações em sensores de gás [13], catalisadores de diversas reações como: a redução de SO₂ com CO [14], síntese do metanol [15] e a oxidação do fenol [16], dentre outras.

Sabe-se que os catalisadores de Cu/CeO₂ são mais ativos do que os catalisadores industriais de Cu/ZnO [11,12] quando submetidos as mesmas condições da reação WGS. Contudo o papel que o Cu e a CeO₂ exercem ao longo da reação de WGS continua sendo motivo de debate. Muitos estudos já foram realizados [11,17-21] sobre estes catalisadores, porém a conclusão obtida em cada um deles é divergente. Com relação aos sítios ativos propõe-se que tanto o Cu⁰ como Cu⁺¹ são ativos para a reação [17,18]. Por outro lado, Barrio et al. [19] observaram que apenas o Cu metálico está presente ao longo reação de WGS e que a atividade está diretamente relacionada com a presença do Cu⁰. Já Koryabkina et al. [20] observaram que a atividade por unidade de área de Cu não aumenta com a adição da céria e que, portanto, ela não seria um promotor da reação, enquanto que Rodriguez et al. [11] associaram que o CeO₂ tem papel fundamental na dissociação da água e seria a chave para a

formação de intermediários de reação (formiatos, carbonatos, etc). Um estudo mais recente indica que uma interface Cu-O-Ce seria o sítio mais ativo da reação [21].

Assim como a natureza dos sítios ativos o mecanismo reacional continua a ter questões não totalmente resolvidas. Dois mecanismos para a reação de WGS são propostos: (i) o mecanismo associativo, no qual o CO reagiria com as hidroxilas presentes na céria reduzida, formando formiatos (CHOO-), intermediários identificados por FTIR *in situ*, em seguida a adsorção da água levaria a decomposição deste formiato para a geração de CO₂ e H₂ [17,21-25]. (ii) já no mecanismo redox, a água seria ativada na superfície da céria parcialmente reduzida (oxidando o Ce³⁺ a Ce⁴⁺) e o CO seria ativado no metal. A água se dissociaria em H₂ e O*, o qual seria transferido da superfície da céria (reduzindo o Ce⁴⁺ a Ce³⁺) para o sítio metálico, oxidando o CO. [17,24].

A adição da céria sobre a alumina pode aumentar sua estabilidade térmica assim como a sua dispersão. Andreeva et al. [10] obtiveram que catalisadores Au-CeO₂ suportados em alumina apresentaram uma alta estabilidade durante a reação de WGS devido a interação da céria e do Au com a alumina que suprimiu suas sinterizações. Além disso a alumina é um suporte promissor devido a não ser ativa para a reação de WGS, e por apresentar um baixo custo e alta disponibilidade no mercado.

Sob condições reacionais os catalisadores podem sofrer mudanças estruturais e químicas severas em relação a sua composição original. O uso de caracterizações *in situ* sob condições reacionais é importante para a identificação dos intermediários de reação e assim associá-los com os papéis da céria e do Cu durante a reação de WGS. Trabalhos recentes, usaram as técnicas de DRX e XAS *in situ* para estudar a interação entre o Cu e a CeO₂ em atmosferas de H₂ e CO [1,19,26]. Estas técnicas combinam a alta intensidade da radiação Síncrotron com a rápida obtenção de dados permitindo um estudo sistemático da cinética e também do mecanismo de reação.

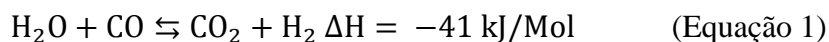
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A reação de deslocamento gás-água

A reação de WGS é uma etapa importante para a produção de hidrogênio em processos que utilizam reações de reforma ou oxidação parcial de compostos orgânicos [1]. Em âmbito industrial essa reação é importante porque ela aumenta o rendimento do processo de produção de H₂ diminuindo os níveis de CO que é produzido em uma etapa anterior, a qual utiliza das reações de reforma a vapor e/ou oxidação parcial.

Uma aplicação emergente para a reação de WGS é a purificação de hidrogênio para uso em membranas trocadoras em células a combustível. A remoção de CO é necessária porque ele é considerado um veneno para catalisadores das células.

A reação de WGS é reversível e pouco exotérmica (Equação 1). Sendo assim, o equilíbrio termodinâmico para a formação do H₂ diminui com o aumento da temperatura e em baixas temperaturas, onde o equilíbrio é favorecido, a reação é limitada pela cinética lenta [27]. Além disso, por ser uma reação reversível, a taxa da reação direta é fortemente inibida pela presença dos produtos da reação enquanto alterações na pressão total do sistema não alteram significativamente a conversão de CO.



Para se obter altas conversões, dentro das limitações termodinâmicas e cinéticas, industrialmente a reação de WGS é realizada em duas etapas: a primeira ocorre em temperaturas mais altas em torno de 320- 450 °C sob catalisadores de Fe-Cr, conhecida como HTS (do inglês *High Temperature Shift*). E a segunda etapa ocorre sobre catalisadores de Cu/Zn em temperaturas mais baixas, 190-250 °C, etapa conhecida como LTS (do inglês *Low Temperature Shift*). Neste sistema de duas etapas os níveis de CO chegam até 0.3%, enquanto que o teor de CO na saída dos reformadores pode ser de até 50% [2].

Sendo importante ressaltar que os catalisadores de Fe-Cr não são ativos para reações em baixas temperaturas enquanto que os catalisadores a base de Cu utilizados na LTS, sinterizam em temperaturas mais elevadas o que leva a sua desativação. Neste contexto necessita-se do desenvolvimento de catalisadores ativos em faixas mais amplas de temperaturas de forma a utilizar um único reator.

2.2 Catalisadores

Os catalisadores a base de cobre e de ferro-cromia são usados amplamente na indústria desde a década de 60 na reação de WGS. Os óxidos Cu/ZnO, CuO/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZnO/Cr₂O₃ são geralmente usados em temperaturas mais baixas (LTS- 180 °C-250 °C) e em temperaturas intermediárias (220°C-350°C) [28]. Nestes sistemas de catalisadores industriais, o óxido de zinco e/ou o óxido de cromo são usados como estabilizadores ou promotores, enquanto que a alumina, inativa na reação de WGS, é utilizada para aumentar a dispersão destes catalisadores.

Convencionalmente os catalisadores de Fe₂O₃-Cr₂O₃, utilizados na WGS em altas temperaturas, são compostos por aproximadamente 80-90% de Fe₂O₃, 8-10% de Cr₂O₃ e o balanço é feito com promotores e estabilizantes como CuO, Al₂O₃, MgO, ZnO etc. [18], utilizados para evitar que o ferro sofra sinterização e por consequência diminua sua área específica. Porém estes catalisadores são pirofóricos e se desativam por sinterização do metal além de necessitarem de condições especiais para a ativação [3,4]. Logo, há um interesse substancial em desenvolver novos catalisadores com um melhor desempenho em condições reacionais e para isso necessitamos entender a reação e como os diferentes catalisadores funcionam.

Dentre os vários catalisadores estudados, os metais preciosos (Pt, Rh, Ru, e Pd) suportados em óxidos parcialmente redutíveis (céria, zircônia, titânia) são os mais estudados [2]. Estes catalisadores são bastante ativos nas temperaturas entre 250°C e 400°C.

Em temperaturas a abaixo de 250°C os catalisadores de ouro suportados apresentam uma alta atividade na reação de WGS [29,30]. Porém Haruta et al. [31] demonstraram que os catalisadores a base de ouro só são altamente ativos quando a partícula de ouro é extremamente pequena, na ordem de 1-5 nanômetros[10, 32] e ainda Burc et al. [33] mostraram que a atividade e estabilidade do Au sob condições reais de reação dependem fortemente do método de preparação e das condições de pré-tratamento empregadas .

Para comparar a atividade e a seletividade de diferentes metais suportados quando submetidos à reação de WGS Thinon et al. [34] sintetizaram cerca de 20 catalisadores a base de Pt, Au, Cu, Rh, Pd e Ru suportados em óxidos de cério, alumina, zircônia, titânia e óxido de ferro sob condições idênticas. O fluxo de gases utilizado simulou a saída de um reformador típico constituindo em 10% de CO, 10% de CO₂, 20% de H₂O e 30% de H₂ e o balanço foi feito com argônio. Observou-se que os catalisadores a base de Rh e Ru promoveram reações de metanação, ou seja, converteram CO em CH₄. Já os catalisadores a base de Pt foram aos

mais ativos a 300°C. Quanto à energia de ativação os catalisadores a base de Au foram os que apresentarem menor valor, já os de Cu apresentaram valores intermediários enquanto valores mais altos foram observados para os catalisadores a base de Pt.

Contudo devido ao alto custo dos metais nobre cada vez mais a atenção é focada em metais de transição mais baratos, especialmente para os catalisadores de cobre suportados em céria, que demonstraram alta atividade catalítica e são esperados como substitutos dos metais nobres no futuro [18,35].

Outros metais de transição, como o cobalto e o níquel também foram estudados para uso como catalisadores na reação de WGS, contudo, estes catalisadores são hidrogenantes e produzem CH₄ quando submetidos às condições típicas da reação de WGS, especialmente em temperaturas abaixo de 350 °C [2].

Sendo assim a atividade do catalisador depende da natureza do metal utilizado, pois este favorece a adsorção/dessorção dos reagentes e produtos assim com a decomposição de intermediários. Por outro lado já é aceito na comunidade científica que o suporte também participa da reação e que a presença de defeitos e vacâncias de oxigênio na superfície do suporte desempenham um papel fundamental na ativação da água. Por outro lado, a composição e estrutura do suporte podem afetar a adsorção dos reagentes e as propriedades catalíticas do metal. Portanto a atividade dos catalisadores também está relacionada com a interação metal-suporte.

2.3 Suportes

A composição do suporte do catalisador é crucial para a reação de WGS, como já mencionado anteriormente a reação ocorre em mecanismos bifuncionais, ou seja, tanto o metal como o suporte participam da reação [36-38]. Soma-se ainda que a redutibilidade destes suportes é uma propriedade chave para esta reação independente do mecanismo reacional proposto [2,39].

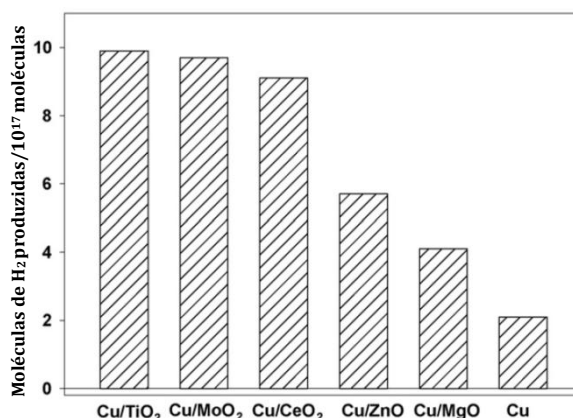
Nanopartículas de Au suportadas em suportes óxidos parcialmente redutíveis e não redutíveis com dispersões de Au comparáveis foram estudados por Sandoval et al.[40]. Conforme o esperado, a atividade do Au em suportes redutíveis foi muito mais pronunciada em relação à atividade do Au em suportes não redutíveis. Para amostras calcinadas em 300 °C a atividade variou da seguinte forma: TiO₂ > CeO₂ > Al₂O₃ > SiO₂.

Rodriguez et al. [11] mostraram que os óxidos CeO₂ e ZnO não apresentam nenhuma atividade catalítica sobre as seguintes condições reacionais: 300-375°C, P_{CO} = 20 Torr,

$P_{H_2O} = 10$ Torr. E ao suportar o Cu e o Au, sobre estes óxidos, a atividade catalítica aumenta, sendo que o Cu suportado no óxido de zinco é claramente mais ativo do que o Cu puro e é ainda mais ativo quando suportado no óxido de cério. A mesma tendência é observada quando o ouro está suportado nestes óxidos.

Em um trabalho mais recente de Rodriguez et al. [12], os autores avaliaram uma maior quantidade de suportes óxidos e sua influência nas atividades dos catalisadores na reação de WGS (Figura 1: **Produção de hidrogênio sob as condições de: 20 Torr de CO, 10 Torr de H₂O, 625K, 5 mim, sobre Cu (100) e sobre 0,5 ML de Cu suportado em MgO (001), ZnO (0001), CeO₂ (111), TiO₂ (110) e MoO₂ policristalino.**, concluindo que: os suportes óxidos não são apenas expectadores da reação e apresentam uma influência direta na atividade dos catalisadores, principalmente aqueles que apresentam vacâncias de oxigênio na sua estrutura.

Figura 1: Produção de hidrogênio sob as condições de: 20 Torr de CO, 10 Torr de H₂O, 625K, 5 mim, sobre Cu (100) e sobre 0,5 ML de Cu suportado em MgO (001), ZnO (0001), CeO₂ (111), TiO₂ (110) e MoO₂ policristalino.



Fonte: Adaptado de Rodriguez et al. [12].

Nos catalisadores para a reação de WGS o óxido de cério é um suporte reportado como promissor devido as suas propriedades redox e a sua capacidade de estocagem de oxigênio [1,5]. Existem muitos estudos que apresentam a influência da céria em catalisadores a base de Cu[1,11,17-21], Au [8-10], Pt[6-8], Pd e Rh[6].

A alumina é amplamente utilizada como suporte por causa da sua alta estabilidade térmica e mecânica e também devido a sua elevada área específica, que confere maior dispersão aos catalisadores [41], além do mais, apresenta um baixo custo e alta disponibilidade no mercado.

Knapp et.al [17] mostraram que para os catalisadores de cobre suportado em alumina o tamanho da partícula de cobre e o grau de redução variam sistematicamente com a área

específica do suporte. Observou-se que com o aumento da área específica da alumina ocorreu uma redução no tamanho da partícula de cobre e por consequência uma diminuição do grau de redução das mesmas. Eles ainda concluíram que a frequência de reação de WGS aumenta quando se diminui o tamanho da partícula de cobre.

A dispersão da céria sobre a alumina seguida da dispersão do cobre ou vice versa pode proporcionar interações diferentes daquelas obtidas entre o cobre e a céria mássica reportados na literatura [1,11,17-21], proporcionando assim mudanças das propriedades catalíticas refletindo em suas atividades.

2.4 Método Sol-gel

Um método que tem-se mostrado conveniente na preparação da alumina é o método sol-gel devido a possibilidade de controlar o tamanho de poros e área específica por meio das condições de preparo do material. Além disso, o método sol-gel permite a mistura de diversos componentes em uma única etapa assim como a mistura homogênea de óxidos binários, permitindo o controle da estrutura e composição da mistura sólida final em um nível molecular [42,43].

O processo sol-gel trata-se de qualquer rota de síntese de materiais onde ocorra uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido enquanto que o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [44].

O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes dependendo da natureza do precursor utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) e a dos alcóxidos, o qual aparece como a mais versátil atualmente.

O método que utiliza o alcóxido como precursor ($M(OR)_n$), sendo M o metal e R a cadeia carbônica que constitui o alcóxido, pode ser descrito em duas reações: a de hidrólise e a de condensação.

A formação do sol ocorre devido a polimerização via condensação das espécies hidrolisadas e a continuação do processo leva a um gel. O gel precisa passar por uma etapa de secagem para a remoção do solvente. O tempo entre a formação do gel e sua secagem, conhecido como envelhecimento, é também um parâmetro importante. Segundo Scherer [42], o gel não é estático durante o envelhecimento e pode continuar a sofrer hidrólise e

condensação. Após a secagem do gel um xerogel é formado, o qual possui área específica e volumes de poros muito baixos para serem utilizados na catálise.

As reações de formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [44]. Uma compreensão básica dos fatores que afetam tais reações se faz necessária para a obtenção do material com as propriedades desejadas. Estes fatores abrangem: o tipo de precursor, o tipo de solvente orgânico, a quantidade de água, a quantidade de ácido ou base, a concentração do precursor, a temperatura da síntese e de secagem do material.

As vantagens do método sol-gel podem ser resumidas na possibilidade de controle estrutural, da composição em nível molecular e também na possibilidade de introduzir componentes em uma única etapa. Desta forma o método sol-gel permite a obtenção de diferentes produtos através de sistemas uni ou multicomponentes [45].

A boemita pouco cristalina (pseudoboemita) se forma depois de algumas horas de agitação do precipitado. A boemita ou “pseudoboemita” é a única fase formada se a temperatura for mantida acima de 77°C, durante a reação de hidrólise ou durante o envelhecimento inicial do precipitado amorfo.

O processo mais usado para a obtenção da boemita consiste na hidrólise do tri- (sec-butóxido) de alumínio ou tri-(iso-propóxido) em excesso de água na presença de ácido, o qual é posteriormente tratado termicamente para que haja a transformação para a fase γ -alumina, mais estável e, portanto, adequada à utilização como suporte de catalisadores metálicos [46].

2.5 Mecanismo da reação

Através de resultados experimentais e teóricos da literatura, dois mecanismos para a reação de WGS em catalisadores de metais suportados em óxido de cério são propostos: o mecanismo via formiatos (associativo) e o mecanismo redox. Em ambos os mecanismos a presença da céria é crucial para a ativação da H_2O e formação de H_2 . Por outro lado, esta reação também ocorre sobre a superfície do metal e a formação de sítios ativos através de uma interação metal-céria poderia também resultar em catalisadores muito ativos. E ainda independentemente do mecanismo proposto a etapa limitante da reação é a ativação da água. [23].

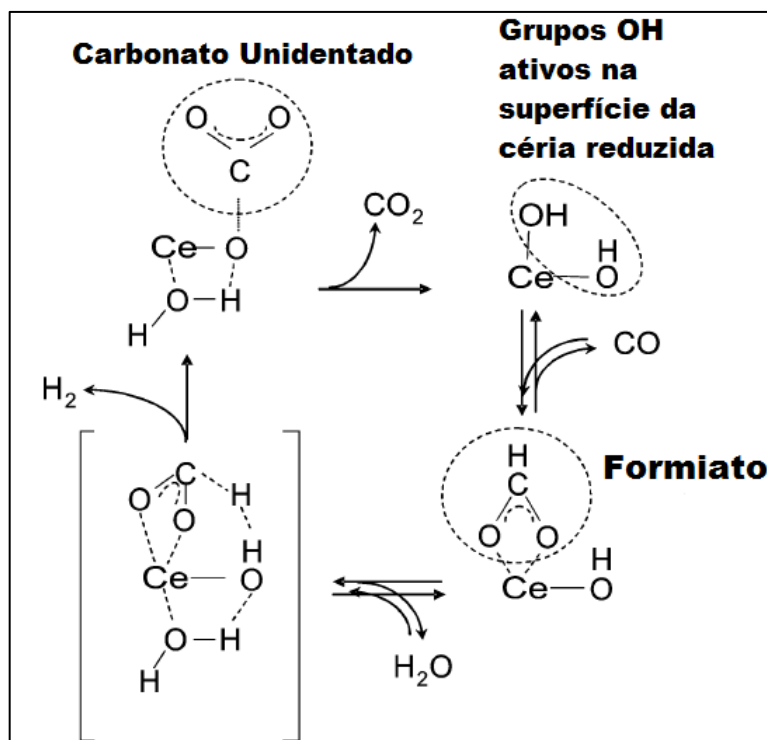
De forma geral a reação de deslocamento gás-água envolve a remoção do átomo de oxigênio da água para a liberação do H_2 e a adição do átomo de oxigênio ao CO para a formação do CO_2 . A dissociação da água pode ocorrer no metal, no suporte ou em ambos.

Similarmente o CO pode reagir com espécies contendo o oxigênio (H₂O, OH ou O) tanto da fase gasosa quanto na fase adsorvida na superfície.

2.5.1 Mecanismo mediado por formiatos

No mecanismo mediado por formiatos o CO é adsorvido na superfície da partícula de metal e é transferido para a superfície da céria onde é oxidado através dos grupos hidroxilas presentes na céria reduzida para a formação de formiatos, intermediários de reação identificados por FTIR *in situ* (Figura 2: Esquema do mecanismo associativo mediado por formiatos. A decomposição destes formiatos forma o CO₂ e reduz a céria, a qual é em seguida reoxidada pela água formando H₂ [22,23,47-54].

Figura 2: Esquema do mecanismo associativo mediado por formiatos.



Fonte: Adaptado de Jacobs et al. [.25].

Durante as últimas décadas diversos estudos foram feitos usando uma variedade de técnicas que concluíram sobre a existência de espécies de formiatos nas reações de WGS em baixas temperaturas em catalisadores de Cu/ZnO e também em catalisadores a base de metais nobres suportados em óxidos parcialmente redutíveis [47]. Especula-se que a formação e a decomposição dos formiatos na superfície do catalisador sejam responsáveis pela formação dos produtos da reação (H₂ e CO₂).

Boreskiov and Davydov [48,49] foram pioneiros nos estudos de espectroscopia de infravermelho que suportam o mecanismo associativo em uma amplo número de catalisadores a base de cobre incluindo o catalisador industrial Cu/ZnO. Trabalhos mais recentes defendem a teoria do mecanismo via formiato para os catalisadores industriais, incluindo o trabalho de Herwinjen et al. [50,51] que observou taxas de conversões quase idênticas para a reação de WGS e a decomposição dos formiatos.

No entanto Rodhes et al. [52] levantaram algumas dúvidas se estas espécies de formiatos são as únicas, ou até mesmo, os principais intermediários da reação de WGS, ou se estes formiatos são meramente espectadores da reação e ela ocorreria via outros mecanismos.

Shido e Iwasawa [53,54] investigaram a reação de deslocamento sobre os óxidos de zinco, de cério e de manganês e utilizaram da técnica de FTIR para a identificação dos intermediários da reação. Os resultados indicaram que os grupos OH superficiais formam-se a partir da reação da água com as vacâncias de oxigênio na céria parcialmente reduzida, os quais reagem com o CO para formar formiatos em ponte. Os formiatos em ponte são convertidos em formiatos bidentados em temperaturas acima de 170°C. Tal transformação ocorre também a temperatura ambiente quando na presença de água. Em torno de 30% destes formiatos bidentados adsorvidos são decompostos nos produtos finais da reação (H₂ e CO₂) e carbonatos unidentados. O restante se decompõe novamente nos reagentes da reação, CO e H₂O. A decomposição dos formiatos bidentados também é influenciada pela presença de água e ainda a água adsorvida também promove a decomposição dos carbonatos unidentados a CO₂.

Estudos feitos por Jacobs et al. [55,56] baseados em estudos de mecanismos, incluindo o efeito do isotópico cinético[55,56], sugerem que a etapa limitante da reação de WGS em baixas temperaturas é a quebra da ligação C-H do formiato da superfície. Porém uma das maiores contribuições do grupo foi descobrir que a água co-adsorvida tem um papel crucial na decomposição seletiva do intermediário formiato a CO₂ e H₂. Já o papel principal do metal é catalisar a redução da céria levando a formação de grupos OH terminais como também de catalisar a decomposição dos formiatos aos produtos reacionais.

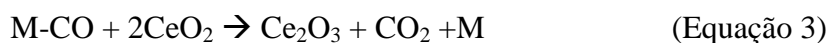
Em outro estudo feito por Jacobs et al. [25], utilizando da técnica de XANES, os autores verificaram que a superfície da céria não é reoxidada quando ocorre a introdução de água em uma atmosfera redutora, contendo fluxo de hidrogênio, tal que a reoxidação é necessária para que o mecanismo redox ocorra em catalisadores a base de céria quando a atmosfera é rica em hidrogênio como é o caso das unidades de reforma.

Portanto existem vários estudos que evidenciam que: (i) espécies de formiato estão presentes nas condições da reação WGS sobre a superfície dos catalisadores de Cu/ZnO e também dos catalisadores de metais nobres suportados em óxidos redutíveis e que; (ii) a decomposição destas espécies de formiato sobre as condições de WGS leva a formação dos produtos CO₂ e H₂. Todavia não está estabelecido que os produtos são formados unicamente da decomposição dos formiatos superficiais ou se formam através de um mecanismo completamente diferente, o qual não envolva a formação de intermediário, como o mecanismo redox.

2.5.2 Mecanismo redox

O mecanismo redox está bem estabelecido para as reações em altas temperaturas para o caso dos catalisadores de ferro-cromia, contudo sua aplicação nas reações de LTS sobre catalisadores de Cu e metais nobres ainda é incerta e depende da capacidade da água em reoxidar os óxidos parcialmente reduzidos em baixas temperaturas, especialmente na presença de quantidades significantes de hidrogênio.

O mecanismo em catalisadores a base de céria envolve a oxidação do CO por espécies O*, em que ambas as espécies estão adsorvidas sobre a superfície do metal. Estes grupos O* são transferidos em uma interface metal-CeO₂ promovendo a redução da céria e oxidando o CO no metal. Em seguida o Ce³⁺ é re-oxidado a Ce⁴⁺ pela água formando H₂ (Equações de 2 a 4) [17,23]. Em contraste com a teoria dos formiatos, não há observações cineticamente relevantes e intermediários de superfície.



M = sítio metálico

Foi demonstrado que as superfícies de Cu sozinhas são ativas para a reação de deslocamento gás-água [11, 22, 57]. Além disso, as nanopartículas de cobre demonstram-se capaz de dissociar a água e ainda são mais ativas que as superfícies bem ordenadas do Cu (111) [11]. Foi proposto que para estes catalisadores que a reação ocorre via mecanismo redox e que a adsorção de CO ou H₂O sobre partículas de Cu é exotérmica [58]. Entretanto o

mecanismo pode ser modificado pela presença do suporte óxido, especialmente aqueles que são parcialmente redutíveis como a céria, já que o íntimo contato com as nanopartículas pode gerar interações metal-suporte.

Liu e colaboradores [58] investigaram a reação WGS sobre “*clusters*” Cu₂₉ e Au₂₉ e sobre superfícies de Cu(100) e Au(100) *bulk*. As nanopartículas de Au₂₉ não podem catalisar a reação WGS já que nenhuma superfície foi capaz de adsorver e dissociar as moléculas de H₂O. Entretanto, estes resultados não explicam a reatividade de catalisadores de Au-céria, destacando assim o papel da céria na atividade do sistema. Por outro lado, superfícies de CeO₂ (111) também não dissociam as moléculas de H₂O. Portanto, quando vacâncias de oxigênio estão presentes, as moléculas de H₂O são dissociadas na superfície da céria parcialmente reduzida. Concluíram então que as nanopartículas de Cu e Au auxiliam a redução da céria superficial, facilitando assim a etapa mais difícil da reação WGS, que é a dissociação da H₂O [23,58].

Por conseguinte uma céria sem defeitos em sua estrutura não é capaz de dissociar a água em baixas ou até em altas temperaturas, logo se tem então que um papel importante do metal, além da adsorção/ativação do CO, é de criar vacâncias de oxigênio na interface metal-céria. Somado a isso Li et al. [59] em seu trabalho demonstraram que a maior atividade dos catalisadores a base de céria está relacionado com um maior número de vacâncias de oxigênio disponível na superfície.

Wang e colaboradores [26] realizaram medidas de DRX e XANES *in situ* e identificaram espécies de Au e Cu reduzidas durante a reação e concluíram que tanto as vacâncias de céria como o metal reduzido estão envolvidas na geração de sítios cataliticamente ativos para a reação. Através da medida do parâmetro de rede da céria, observou que quando o catalisador é exposto a um fluxo de CO ocorre uma diminuição do parâmetro de rede, já quando o catalisador é exposto a água ocorre um aumento deste parâmetro enquanto que quando submetido a reação de WGS este valor fica intermediário as duas atmosferas indicando que a ocorre um redução e uma reoxidação da céria durante a reação.

Embora os intermediários sejam detectados e correlacionados com a atividade, a contribuição destes intermediários na velocidade global de reação é ainda muito debatido. Na última década a origem dos sítios ativos nos catalisadores de Cu/CeO₂ vem sendo estudados extensivamente em diferentes abordagens, contudo as conclusões destes trabalhos ainda divergem quanto ao real papel do óxido de cério e do cobre nestes catalisadores, temos em

ordem cronológica: Yue Li et al. [18] propuseram que o Cu^+ poderia ser a fase ativa e este estaria sendo estabilizado pelo óxido de cério, porém tal questão não foi esclarecida neste trabalho. Barrio et al. [19] indicaram que o Cu metálico e as vacâncias de oxigênio na céria seriam os sítios ativos da reação. Gawade et al. [60] mostraram em seu trabalho que o cobre finamente disperso sobre óxido de cério seria a fase ativa e mais recentemente Si et al. [21] reportaram que o sítio muito ativo seria a interface Cu-O-Ce. Opondo-se a todas estas ideias Koryabkina et al [20] observaram que a atividade por unidade de área de Cu não aumenta com a adição da céria e que portanto ela não seria um promotor da reação.

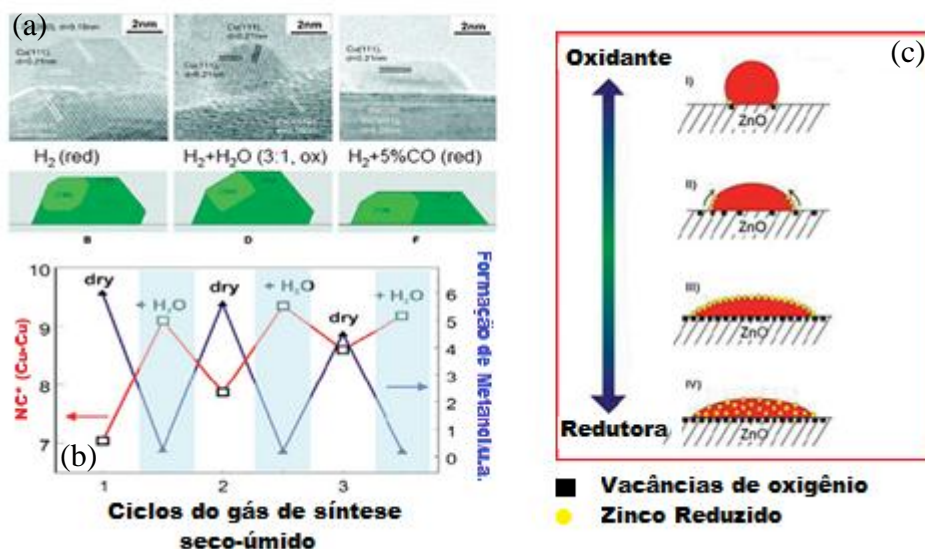
2.6 Estudos *in situ*

O desenvolvimento e a otimização de novos catalisadores para a reação de WGS depende do entendimento do mecanismo da reação assim como da identificação das fases ativas e dos intermediários de reação. Portanto a caracterização destes catalisadores durante a reação se faz importante e o uso de técnicas utilizando a radiação Síncrotron oferece a oportunidade da realização de estudos *in situ* resolvidos no tempo e/ou na temperatura.

Nos últimos anos verificou-se que o desenvolvimento de técnicas de FTIR e RAMAN *in situ*, embora importante para o entendimento da superfície, deixa uma enorme lacuna em relação aos parâmetros estruturais dos catalisadores nas condições de reação. Nesta direção as publicações de Clausen et al. [61,62], conforme os resultados apresentados na Figura 3, demonstraram a possibilidade do uso de técnicas de EXAFS para a determinação de parâmetros estruturais de catalisadores a base de Cu e mesmo não sendo uma técnica de superfície pode ser correlacionado com a atividade catalítica, como no caso da síntese do metanol.

Nestes resultados (Figura 3) foi demonstrado que nos catalisadores de cobre suportados em óxido de zinco, as partículas de cobre sofrem mudanças morfológicas em função das propriedades de oxi-redução dos reagentes e esta mudança estrutural está intimamente ligada às propriedades catalíticas. Quando a mistura reacional é composta por CO, CO₂ em H₂, denominada mistura seca, o número de coordenação da partícula de cobre foi inferior aquele encontrado quando as partículas foram submetidas à mistura denominada úmida, composta por CO, CO₂ e H₂O em H₂. Esta variação no número de coordenação é reflexo da mudança de morfologia do catalisador (Figura 3 (a) e (c)). E ainda observou-se que para números de coordenação maiores obteve-se uma menor formação de metanol (Figura 3b).

Figura 3: (a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão *in situ* de catalisadores de Cu/ZnO em vários ambientes gasosos com sua correspondente construção de Wulff de nanocristais de cobre; (b) Mudança na atividade catalítica devido à mudança do número de coordenação da partícula; (c) Mudança do número de coordenação N(Cu-Cu) devido à mudança da morfologia das partículas de Cu em relação a composição dos reagentes.



Fonte: Adaptado de Grunwaldt et al.[61] e Hansen et al.[62].

Outro trabalho interessante no que se refere a estudos com uso de XAS foi apresentado por Guo et al. [63], no qual os autores estudaram catalisadores de Au e Pt através de experimentos de XANES *in situ* e associaram os teores dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador com a sua atividade catalítica. A adsorção de H_2 , CO e H_2O levaram a alterações nos espectros de XANES, esta alteração pode ser usada para determinar o recobrimento de cada uma destas substâncias durante a reação de WGS. Através da subtração dos espectros de XANES em He à temperatura ambiente dos espectros de XANES coletados quando os catalisadores estavam submetidos a cada um dos reagentes ($\Delta XANES$), os autores estimaram a quantidade de cada um deste reagentes adsorvidos na superfície do catalisador em diferentes temperaturas. Concluíram então que durante a reação a maior parte da superfície da Pt está recoberta por CO enquanto que o Au apresenta baixa adsorção de reagentes sobre a superfície. No entanto a taxa de reação do Au é superior ao da platina, sugerindo que a fraca adsorção do CO sobre o Au resulta numa maior disponibilidade de sítios para ocorrer a reação enquanto que alta cobertura por CO na superfície da Pt deixa poucos sítios livres, resultando em baixas taxas de reação.

Estudos *in situ* de catalisadores de CuO/CeO_2 , $Ce_{1-x}Cu_xO_2$, CeO_2/CuO [1,19,26] durante a reação de WGS são apresentados na literatura. De modo geral estes trabalhos demonstraram a

importância da presença do Cu metálico para a reação de WGS e também do íon Cu^{2+} para criação de vacâncias de oxigênio na estrutura da céria. Estas vacâncias teriam surgido da substituição de um íon de Ce^{4+} por um Cu^{2+} . A diferença das cargas destes íons é que resulta na criação das vacâncias de oxigênio e ainda estas vacâncias também seriam criadas pela redução parcial da céria.

Desta forma o uso de técnicas que combinam a alta intensidade da radiação Síncrotron com a rápida obtenção de dados permitem um estudo sistemático da cinética, do mecanismo de reação e elucidação dos sítios ativos.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo preparar catalisadores de cobre suportados em alumina com tamanhos de partículas de Cu variados e promovê-los com cério. Desta forma, pretende-se avaliar a atividade destes catalisadores quando submetidos a reação de WGS. E correlaciona-la com as propriedades estruturais e eletrônicas desses catalisadores através da técnica de caracterizações de absorção de raios X *in situ*, nas condições reacionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Lista de reagentes

Os reagentes utilizados no trabalho estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Lista dos reagentes utilizados ao longo deste trabalho.

Reagente	Fórmula Química	Marca
Ácido Nítrico	HNO ₃ - 99,9%	MercK
Álcool Etílico Absoluto HPLC	C ₂ H ₆ O - 99,9%	J.T. Baker
Ar Sintético Medicinal	O ₂ /N ₂ (20:80)	White Martins
Hélio	He - 99,99%	Linde
Hidrogênio	H ₂ - 99,99%	Linde
Hidróxido de Amônio PA	NH ₄ OH	Synth
Mistura de CO/He (10:1)	CO/He (10:1) 99,99%	Linde
Mistura de H ₂ /N ₂ (10:1)	H ₂ /N ₂ (10:80)	White Martins
Metanol	CH ₃ OH - 99,9%	Merck
Nitrato de Cério (III) hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O - 99%	Aldrich
Nitrato de Cobre hemipentahidratado	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O - 98%	Aldrich
Tri-sec_butoxido de Alumínio	Al(OC ₄ H ₉) ₃ -99,0%	Merck

4.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de Cu/Al₂O₃ e CeO₂/Cu/Al₂O₃ foram preparados a partir da impregnação a seco dos nitratos de cobre e cério na alumina.

A alumina utilizada como suporte foi preparada via método sol-gel [64]. O xerogel obtido foi desaglomerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh. Para a obtenção da alumina o material foi calcinado sob fluxo de 150 mL/min de ar sintético a 500 °C por 4 h (taxa de aquecimento 4 °C/min).

Primeiramente impregnou-se o Cu(NO₃)₂.2,5H₂O na alumina. A solução utilizada na impregnação foi preparada adicionando-se quantidades específicas de nitrato de cobre para a obtenção dos teores de 5, 10 e 15 % m/m de Cu metálico, a um volume de metanol equivalente a 5 mL de solução por grama de suporte. Com o objetivo de umedecer toda a massa de suporte, a solução foi adicionada gota a gota de forma uniforme, mediante a

agitação em um recipiente inclinado e giratório acoplado a um rotoevaporador. A amostra foi seca por meio de aquecimento utilizando-se uma lâmpada incandescente de 150 Watts durante a agitação.

Após a impregnação, os precursores foram secos em uma estufa por 2 h a 120°C e depois calcinados sob fluxo de ar sintético a 400°C por 5 h (taxa de aquecimento 3°C/mim). As amostras foram denominadas XCu/Al onde X é o teor de cobre (% m/m) puro nas amostras, no valores de 5, 10 e 15.

Para a preparação dos catalisadores contendo CeO₂ impregnou-se uma solução de Ce(NO₃)₃.6H₂O sobre os catalisadores de Cu/Al₂O₃ calcinados. Estes precursores foram secos nas mesmas condições dos catalisadores de Cu/Al₂O₃, porém foram calcinados sob fluxo de ar a 500°C por 4 h. O teor de óxido de cério nos catalisadores foi de 12 % m/m de CeO₂, estas amostras foram denominadas 12Ce/XCu/Al onde X corresponde ao teor de cobre nas amostras.

Para comparação com os catalisadores deste trabalho, sintetizaram-se os catalisadores de Cu suportados no óxido de cério. O CeO₂ foi preparado pelo método de precipitação descrito por Li et al. [59] e calcinados a 500°C por 4 h sob fluxo de ar. O Cu foi adicionado também via impregnação a seco do Cu(NO₃)₂.2,5H₂O e em quantidades determinadas para a obtenção dos teores de 5, 10 e 15 % (m/m) do Cu metálico. Os precursores foram secos e calcinados nas mesmas condições dos catalisadores suportados em alumina. As amostras foram denominadas XCu/CeO₂ onde X = 5, 10 e 15% m/m de cobre puro nas amostras.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Área específica

A área específica total das amostras foi determinada através do método BET, utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196°C. O experimento foi realizado em um medidor Quantachrome Nova modelo 1200. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 200°C sob vácuo por 2h, com a finalidade de remover água ou gases adsorvidos. Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado a -196°C e submetido a uma pressão de 1 atm (10% de N₂/He).

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores. Desta maneira, por intermédio da posição dos picos de difração apresentados pela amostra e através da comparação com os padrões de difração o material pode então ser caracterizado.

As análises de DRX foram realizadas nas amostras calcinadas utilizando o método do pó, em um equipamento Rigaku Multiflex com filtro de Ni, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados na faixa de 2θ de 20° a 90° , com uma velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e um tempo de integração de 2s por passo.

Os tamanhos de cristalito (D_{DRX}) foram calculados através da equação de Scherrer (Equação 5)

$$D_{\text{DRX}} = \frac{\mathcal{K}\lambda}{\text{Cos}\theta \cdot \sqrt{L_A^2 - L_P^2}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

D_{DRX} = tamanho médio dos cristalitos (nm);

$\mathcal{K} = 0,9$. Fator da forma do cristal (assumiu-se que a partícula é esférica);

$\lambda = 1.5442 \text{ \AA}$. Comprimento de onda da radiação utilizada;

Θ = ângulo de Bragg, a posição do pico da difração;

L_A e L_P = larguras a meia altura em radianos dos picos de difração da amostra e do padrão de quartzo (SiO_2) respectivamente.

4.3.3 Redução a temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR é baseada no consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associado com as reduções das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica é utilizada para prever o grau de interação entre o suporte e as espécies oxidadas do metal e para identificar as espécies presentes no precursor.

As análises de TPR foram realizadas nas amostras calcinadas usando o equipamento Micromeritics AutoChem 2920. Cerca de 40 mg de cada catalisador foi colocado em um reator de quartzo em U. O reator então foi colocado em forno elétrico e conectado a linha de gás. O catalisador foi tratado primeiramente por 30 min a 200°C em fluxo de N_2 . Em seguida

o forno foi resfriado a temperatura ambiente e reaquecido a 1000°C a uma taxa de 10°C/mim em fluxo de 30 mL/mim do gás 10% H₂/N₂ a pressão atmosférica.

4.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X objetiva a obtenção de informações estruturais e eletrônicas de materiais de naturezas diversas. O espectro de XAS pode ser dividido em duas regiões: XANES (X-ray absorption near-edge structure) e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

A região de XANES compreende a região até 50 eV acima da borda de absorção. Os dados de XANES podem ser interpretados de maneira qualitativa, comparando os espectros das amostras com os espectros dos padrões, e podem fornecer informações sobre características eletrônicas do material como, por exemplo, o estado de oxidação.

A região de EXAFS é considerada aproximadamente acima de 50 eV até em torno 1000 eV da borda de absorção. Dessa região do espectro é possível obter informações estruturais da amostra como número e tipo de vizinhos, distância interatômica e desordem do sistema. Porém é necessário o uso de equações matemáticas que descrevam essas oscilações e o ajuste dos espectros através da comparação com padrões.

Os softwares Athena e Artemis (utilizando o código FEFF6) foram utilizados para extração do sinal de XANES e das oscilações de EXAFS dos espectros obtidos, utilizando procedimentos padrão [65].

4.3.4.1 Medidas em reator tubular com uma única pastilha

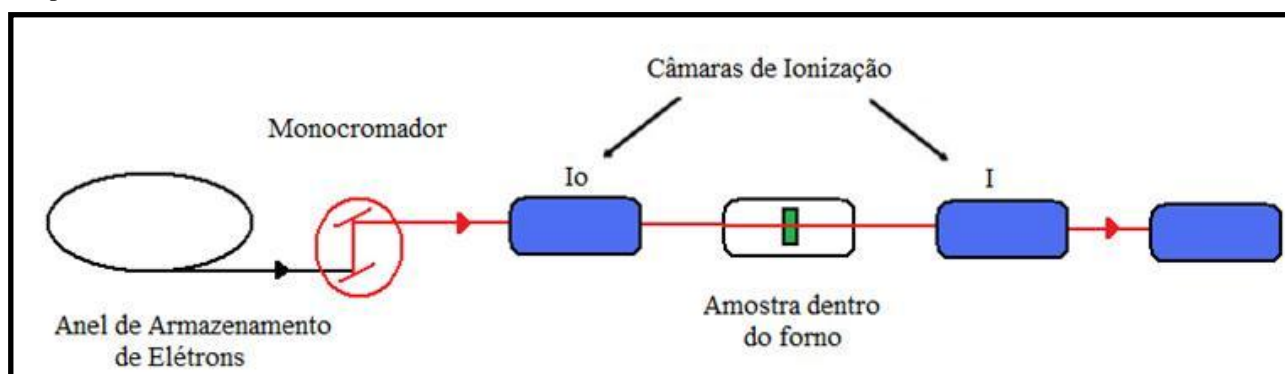
As medidas foram realizadas na linha de luz XAFS 1 (DB04) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron –LNLS (Campinas-SP). Os espectros de XANES foram medidos na borda K do Cu (8979 eV) e na borda L_{III} do Ce (5724 eV), enquanto que os espectros de EXAFS foram coletados apenas na borda K do Cu.

As medidas de XANES e EXAFS foram feitas no modo de transmissão. As amostras foram conformadas em pastilhas e presas em porta-amostra de material cerâmico de alta resistência térmica. O porta-amostra foi posicionado no interior de um tubo de quartzo do forno alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz. O tubo é equipado com entrada para termopar, para gases e resfriamento das janelas de Kapton. A Figura 4 esquematiza o posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do

feixe de elétrons do anel de estocagem para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão.

As medidas de EXAFS na borda de absorção K do Cu foram feitas com a seguinte varredura em K: 0 a 10 \AA^{-1} com incremento de 0,05 eV e passo de 1,0 s/eV; de $10\text{-}13 \text{ \AA}^{-1}$ com incremento de 0,05 eV e passo de 2,0 s/eV e de 13 a 16 \AA^{-1} com incremento de 0,05 eV e passo de 2,0 s/eV;

Figura 4: Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão.



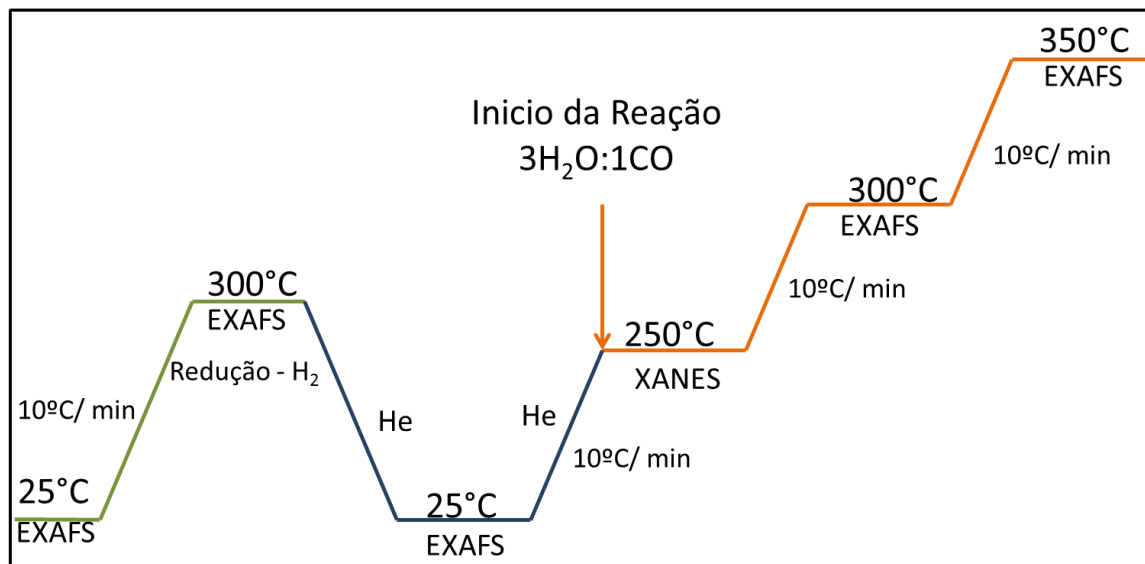
Primeiramente as amostras foram submetidas ao processo de redução, no qual foram aquecidas até 300°C numa rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de H_2/He (5:95), sendo mantidas por 1h neste patamar. Ao término da redução resfriou-se o forno até a temperatura ambiente sob atmosfera inerte de fluxo de He e coletaram-se mais dois outros espectros. Aumentou-se novamente a temperatura até 250°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ao atingir a temperatura deu-se início a reação de deslocamento gás-água. Trocou-se o fluxo de He pelo fluxo contendo a mistura reacional, cuja vazão total de gás alimentado foi de $180 \text{ mL}/\text{min}$, contendo 1% de CO, e o restante balanceado com He. A razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 3:1$ foi utilizada. Coletaram-se espectros de XANES a 250°C por um 1h. Em seguida aumentou-se a temperatura para 300 e 350°C permanecendo em cada patamar por 1h. Nestas temperaturas mediu-se espectros de EXAFS. Um esquema dos experimentos realizados se encontra na Figura 5.

Foram realizadas também medidas de EXAFS dos padrões de CuO, Cu_2O e Cu metálico à temperatura ambiente.

As medidas na borda L_{III} do Ce foram feitas nas mesmas condições de redução e reação das medidas realizadas na borda K do Cu, porém foram coletados apenas espectros de XANES. Realizaram-se também medidas de XANES dos padrões CeO_2 e $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3$.

Análise dos espectros obtidos foi realizada utilizando-se os softwares Athena e Artemis [65].

Figura 5: Esquema dos experimentos de XAS in situ realizados na linha de luz XAFS 1.



Devido ao tempo limitado disponível para a realização de medidas na linha de Luz XAFS 1 não foram feitas medidas de XAS para as amostras suportadas em céria. Das amostras com 15% de Cu em alumina foram realizadas apenas medidas de EXAFS da borda K do Cu durante a redução das amostras.

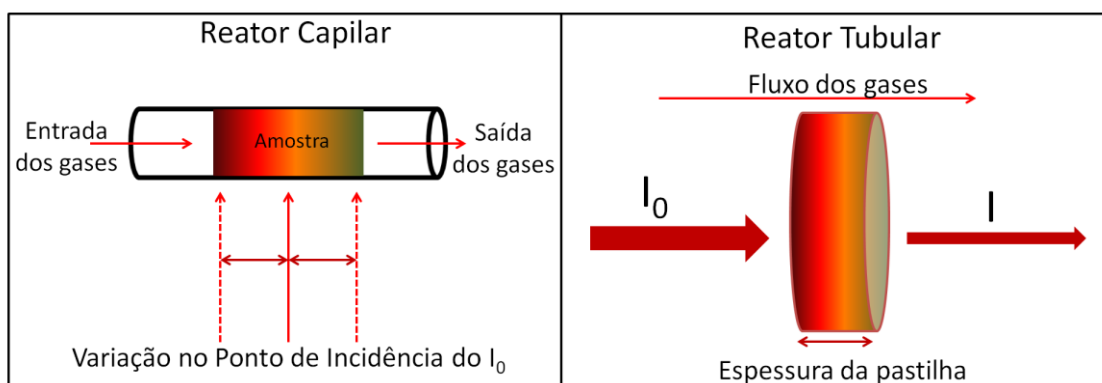
4.3.4.2 Medidas em reator capilar

Testes preliminares foram realizados utilizando um reator capilar, cujas medidas de espectros de EXAFS foram realizadas no modo fluorescência na linha de Luz XAFS 2 (D08B) no Laboratório nacional de Luz Síncrotron – LNLS (Campinas-SP).

As pastilhas utilizadas para as medidas de EXAFS no forno tubular possuem uma determinada espessura, quando estas são expostas a atmosfera reacional, diferenças estruturais e eletrônicas ao longo do leito catalítico podem ocorrer, como por exemplo, o catalisador pode apresentar um perfil de oxidação e redução ao longo da espessura da pastilha (mais oxidado na entrada dos gases e reduzido na saída). Ou seja, quando se faz a medida no modo de transmissão no qual o feixe atravessa toda a amostra, os espectros obtidos são resultantes de uma média de todo o catalisador, desta forma se estas diferenças ao longo do leito existirem, informações importantes podem ser perdidas quando se tem um espectro que é a média de todo o catalisador. A Figura 6 apresenta um esquema simplificado das diferenças de medidas quando se utiliza o capilar e a pastilha.

Já nos testes usando um reator capilar, devido a sua espessura, consegue-se coletar espectros em diferentes pontos do leito catalítico (Figura 6), ou seja, é possível fazer uma varredura ao longo do leito durante a reação ou mesmo escolher um ponto de medida de interesse.

Figura 6: Esquema simplificado dos modelos de medidas dos diferentes reatores utilizados.



Os testes preliminares utilizando o reator capilar tiveram por objetivo avaliar se a estrutura do catalisador é sensível à mudança na atmosfera reacional (oxidante e redutora).

No experimento realizado mediram-se espectros apenas do meio do leito e utilizou-se um capilar de diâmetro de 1,2 mm. O catalisador utilizado para estes experimentos preliminares foi o 12Ce/10Cu/Al. Colocou-se dentro do capilar 4 mg deste catalisador que resultou em um leito de 4 mm de comprimento. O catalisador foi prensado entre lâs de quartzo para evitar que ele desloca-se dentro do reator com a passagem dos gases.

Primeiramente o catalisador foi reduzido a 300°C sob fluxo de H₂. Em seguida resfriou-se o forno até 250°C, temperatura na qual mediram-se todos os espectros de EXAFS. A Tabela 2 apresenta as porcentagens dos reagentes em cada uma das condições reacionais e a ordem nas quais foram realizadas as medidas dos espectros de EXAFS.

Coletaram-se também espectros de EXAFS dos padrões Cu⁰, Cu₂O e CuO, porém esta medidas foram realizadas no modo transmissão.

Tabela 2: Atmosferas reacionais utilizadas durante as medidas de EXAFS utilizando o reator capilar.

Atmosfera	Porcentagem dos reagentes (%)				Tempo de Medida (h)
	H ₂	H ₂ O	CO	He	
Redutora (H ₂)	5	-	-	95	12
Oxidante/Redutora (H ₂ /H ₂ O)	1,9	1,9	-	96,2	12
Redutora (H ₂ /CO)	4,5	-	4,5	91	12

4.3.4.3 Modelos utilizados para análise dos espectros de EXAFS

A análise dos dados de EXAFS envolve primeiramente a análise de padrões os quais servirão posteriormente como referências para o ajuste das amostras. Neste trabalho foram utilizados como padrões o Cu^0 e o Cu_2O .

Os caminhos do fotoelétron para os espalhamentos do Cu^0 e Cu_2O considerados foram os mais adequados para a descrição dos dados de EXAFS de 1,5 até 5,3Å para o Cu^0 e de 1,0 a 4,6 Å para o Cu_2O . Um total de 12 parâmetros de ajuste foram usados (sendo 25 pontos independentes) para o Cu metálico e para óxido foram um total de 11 parâmetros (25 pontos independentes), sendo utilizado peso de $Kw = 3$ para ambos os padrões. As Tabelas 3 e 4 lista todos os parâmetros considerados e os vínculos entre eles.

Tabela 3: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão de Cu metálico.

Padrão de Cu^0						
Caminhos	Parâmetros (cte)			Variáveis		
	N	REFF	Amp	ΔR	σ^2	E_0
1	12	2,5527	Amp	ΔR	ΔR	E_0
2	6	3,6610	Amp	ΔR_1	σ^2_1	E_0
3	48	3,8290	Amp	ΔR_1	σ^2_1	E_0
4	48	4,3577	Amp	ΔR_1	σ^2_1	E_0
5	24	4,4213	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
6	48	4,7633	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
7	96	4,7633	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
8	12	5,1053	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
9	12	5,1053	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
10	24	5,1053	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
11	12	5,1053	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
14	12	5,1053	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S_0^2 ; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ^2 = fator Debye Waller, E_0 = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 2.

Tabela 4: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão Cu₂O.

Padrão de Cu₂O						
Caminhos	Parâmetros (cte)			Variáveis		
	N	REFF	Amp	ΔR	σ²	E₀
1	2	1,8884	Amp	ΔR ₁	σ ₁ ²	E ₀
2	12	3,0191	Amp	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
3	12	3,3583	Amp	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
4	6	3,5402	Amp	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
5	2	3,6976	Amp	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
6	2	3,6976	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
10	24	4,2040	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
11	6	4,2696	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
12	48	4,5286	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
13	6	4,6527	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
15	12	4,7603	Amp	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S₀²; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ₂ = fator Debye Waller, E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 2.

Para as amostras os parâmetros e vínculos empregados encontram-se na Tabela 5, os ajustes foram feitos em peso de Kw =3 e na faixa de R de 1 a 5,3 Å. Para o ajuste das amostras utilizou-se o mesmo valor das amplitudes obtidas para os para os padrões, correlacionando-as com o número de coordenação do Cu-Cu e Cu-O nas amostras.

Tabela 5: Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para as amostras.

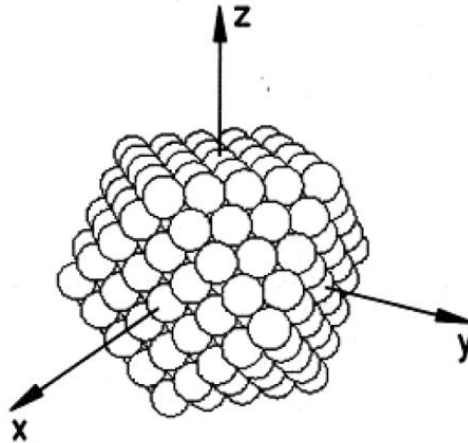
Padrão de Cu⁰						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	REFF	N	ΔR	σ²	E₀
1	12	2,5527	Amp_C*N _c	ΔR	ΔR	E ₀
2	6	3,6610	Amp_C*N _c	ΔR ₁	σ ₁ ²	E ₀
3	48	3,8290	Amp_C*N _c	ΔR ₁	σ ₁ ²	E ₀
4	48	4,3577	Amp_C*N _c	ΔR ₁	σ ₁ ²	E ₀
5	24	4,4213	Amp_C*N _c	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
6	48	4,7633	Amp_C*N _c	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
7	96	4,7633	Amp_C*N _c	ΔR ₂	σ ₂ ²	E ₀
8	12	5,1053	Amp_C*N _c	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
9	12	5,1053	Amp_C*N _c	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
10	24	5,1053	Amp_C*N _c	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
11	12	5,1053	Amp_C*N _c	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
14	12	5,1053	Amp_C*N _c	ΔR ₃	σ ₃ ²	E ₀
Padrão de Cu₂O						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	REFF	N	ΔR	σ²	E₀
1	2	1.8884	Amp_O*N _o	ΔR ₁	σ ₁ ²	E ₀

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétrion no processo de retroespalhamento; Amp = S₀²; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ₂ = fator Debye Waller, E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 1. Os subscrito C e O relacionam as contribuições referentes à ligação Cu-Cu e Cu-O e Amp_C e Amp-O referem-se as amplitudes obtidas nos ajuste dos padrões Cu⁰ e Cu₂O respectivamente.

O número de coordenação dos átomos em um *cluster* é uma característica importante que está relacionado com o tamanho e também com a geometria da partícula. Knapp et al. [17] propuseram em seu trabalho que as partículas de cobre suportadas em alumina possuíam uma geometria cuboctaédrica. Desta forma, em razão da semelhança entre os materiais deste trabalho com o do trabalho de Knapp e colaboradores assumiu-se que, as partículas de cobre nas amostras deste trabalho também possuem uma geometria cuboctaédrica. Já o cálculo do tamanho de partícula foi realizado baseado no proposto por Frenkel et al. [66,67].

A geometria cuboctaédrica (Figura 7) é formada por oito faces triangulares e seis faces quadradas agrupadas por vinte e quatro bordas e doze vértices.

Figura 7: Cuboctaedro com faces triangulares (1,1,1).



Segundo o modelo de Montejano-Carrizales [68] os clusters apresentam um átomo central em torno do qual o cluster cresce. Pode-se considerar o cluster com a estrutura de uma cebola (não esférica, tendo a geometria do cluster) formada por diversas camadas concêntricas em torno do átomo central. O número de camadas τ , define a ordem do cluster. A ordem zero corresponde ao átomo central. O cluster de ordem 1 é formado adicionando uma camada com um número de sítios de tal maneira que cubram o átomo central e formem uma superfície com uma forma geométrica específica (cuboctaédrica, icosaédrica, cúbica de corpo centrado e cúbico simples, entre outras). Um cluster de segunda ordem é formado pela adição de outra camada sobre a primeira mantendo o mesmo formato geométrico. Clusters de ordem maior são formados de maneira semelhante. O número de átomos em uma camada cresce com a ordem τ de maneira que depende da estrutura geométrica. Existe uma série de números definidos de sítios como uma função da ordem τ para cada geometria. Para clusters cubo-octaédricos e icosaédricos a série é a mesma, dada por: 13, 55, 147, 309, 561... Para clusters cúbicos a série é dada por 9, 35, 91, 189... e 27, 125, 343, 729 para cúbico simples. Por fim é possível correlacionar a ordem do cluster com o número de coordenação médio (N_c) das partículas na primeira esfera de coordenação, através da Equação 6.

$$N_c = \frac{24\tau(5\tau^2 + 3\tau + 1)}{10\tau^3 + 15\tau^2 + 11\tau + 3} \quad (\text{Equação 6})$$

Além do mais a partir da ordem de um cluster obtém-se por meio das equações abaixo as características geométricas das partículas cubo-octaédricas [68].

- Número total de átomos

$$N_{TOT} = 10 \frac{\tau^3}{3} + \tau^2 + 11 \frac{\tau}{3} + 1 \quad (\text{Equação 7})$$

- Número de átomos na superfície quadrada

$$N_Q = 6(\tau - 1)^2 \quad (\text{Equação 8})$$

- Número de átomos na superfície triangular

$$N_T = 4(\tau - 1)(\tau 2) \quad (\text{Equação 9})$$

- Número de átomos nas bordas

$$N_B = 24 (\tau - 1) \quad (\text{Equação 10})$$

- Número de átomos no vértice

$$N_V = 12 \quad (\text{Equação 11})$$

- Dispersão

$$d = \frac{30\tau^2 + 6}{10\tau^3 + 15\tau^2 + 11\tau + 3} \quad (\text{Equação 12})$$

- Diâmetro das partículas [69]

$$D = a_0 \sqrt[3]{\frac{3N_{tot}}{2\pi}} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

a_0 = parâmetro de rede calculado em relação a distancia de ligação para cada amostra;

N_{TOT} = número total de átomos na partícula.

A dispersão total d , definida como a razão de sítios na superfície em relação aos sítios totais que compõe o cluster é uma propriedade muito importante. Uma vez que o

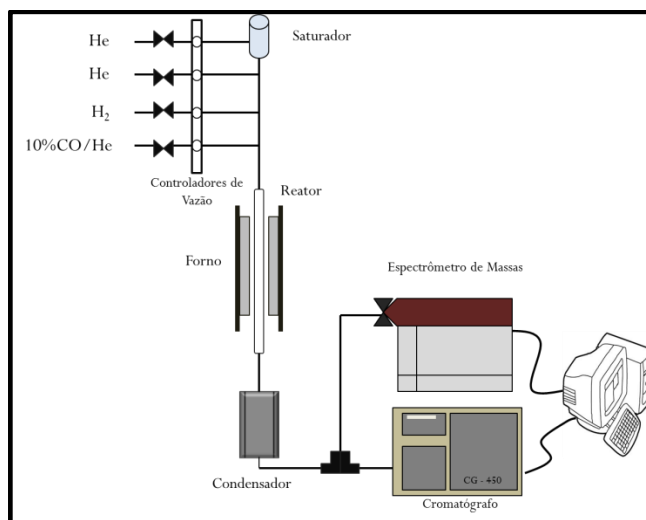
comportamento dos átomos na superfície é diferente dos átomos internos é razoável esperar então, que as propriedades do cluster serão diferentes daquelas do *bulk*.

4.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (São Carlos –SP).

Os ensaios de atividade foram realizados na unidade reacional esquematizada na Figura 8. As amostras foram colocadas em um reator de quartzo de leito fixo acoplado a um termopar envolto por um forno de resistências fabricado pela Maitec. O controle dos fluxos dos gases alimentados foi feito por controladores de fluxo mássico MKS. Os gases efluentes da reação foram analisados por um cromatográfico Bruker 450, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com uma coluna Porapak Q e duas peneiras moleculares 13X. A eliminação da água foi feita por um condensador na saída do reator, antes da entrada no cromatográfico.

Figura 8: Esquema da unidade reacional utilizada para a realização dos testes catalíticos.



Para os testes foram utilizados 30 mg de catalisador diluídos em quartzo moído (100 mesh) , na proporção 1:6. As amostras então foram primeiramente reduzidas a 300°C, em rampa de aquecimento de 10°C/mim sob um fluxo de 35 mL/min de hidrogênio puro, por um período de 60 mim.

Após a redução as amostras foram resfriadas até 200°C em atmosfera de He. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350 °C a pressão atmosférica, permanecendo em cada uma das temperaturas por um período de 40 min. A vazão total de gás

alimentado foi de 100 mL/min, contendo 5% de CO, e o restante balanceado com He, em uma razão molar H₂O/CO de 3:1 (SV = 0,018 g s/cm³). Os cálculos da conversão de CO foram feitos de acordo com a equação 14.

$$X_{CO} = \frac{F_{i,CO} - F_{f,CO}}{F_{i,CO}} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que:

X_{CO} = Conversão de CO;

F_{i,CO} = Vazão de CO inicial (mol.s⁻¹);

F_{f,CO} = Vazão de CO final (mol.s⁻¹).

Realizaram-se também os cálculos do TOF (do inglês *turnover frequency*) da reação para cada uma das amostras, como apresentado na equação 15.

$$TOF (s^{-1}) = \frac{F_{CO} X_{CO}}{d N_T} \quad (\text{Equação 15})$$

Em que:

TOF = *Turnover Frequency*;

F_{CO} = Vazão de CO inicial (átomos.s⁻¹);

X_{CO} = Conversão de CO;

d = Dispersão total (seção 4.3.4.3);

N_T = Número total de átomos na amostra, calculado pela Equação 12.

$$N_T = \frac{m}{MM_{Cu}} N_A \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

m = massa de Cu no catalisador (g);

MM_{Cu} = Massa molar do cobre (63, 54 g.mol⁻¹);

N_A = Número de Avogadro (6,022 x10²³ mol⁻¹)

É importante ressaltar que a dispersão utilizada no cálculo foi obtida de acordo com o a Equação 12 e ainda, os cálculos foram baseados nos parâmetros determinados a partir dos espectros de EXAFS das amostras reduzidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Área específica

A área específica é uma propriedade importante em catalisadores heterogêneos, sendo um critério determinante para os catalisadores sólidos, uma vez que, está frequentemente relacionada com a acessibilidade e com densidade de sítios ativos. A Tabela 6 apresenta a área específica por massa de catalisador e também por massa de alumina (valores entre parênteses).

Tabela 6: Área específica por massa de catalisador e por massa de alumina (valor entre parênteses) dos catalisadores calcinados.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Erro (m ² /g)
Al ₂ O ₃	235	± 0,7
5Cu/Al	231 (243)	± 1,7
10Cu/Al	189 (210)	± 1,3
15Cu/Al	173 (203)	± 0,6
12Ce/5Cu/Al	175 (210)	± 1,2
12Ce/10Cu/Al	151 (205)	± 0,5
12Ce/15Cu/Al	160 (207)	± 0,4
CeO ₂	40	±0,2
5Cu/CeO ₂	36	± 0,2
10Cu/CeO ₂	35	± 0,1
15Cu/CeO ₂	34	± 0,2

*Área específica por massa de alumina (m²/g deAl₂O₃).

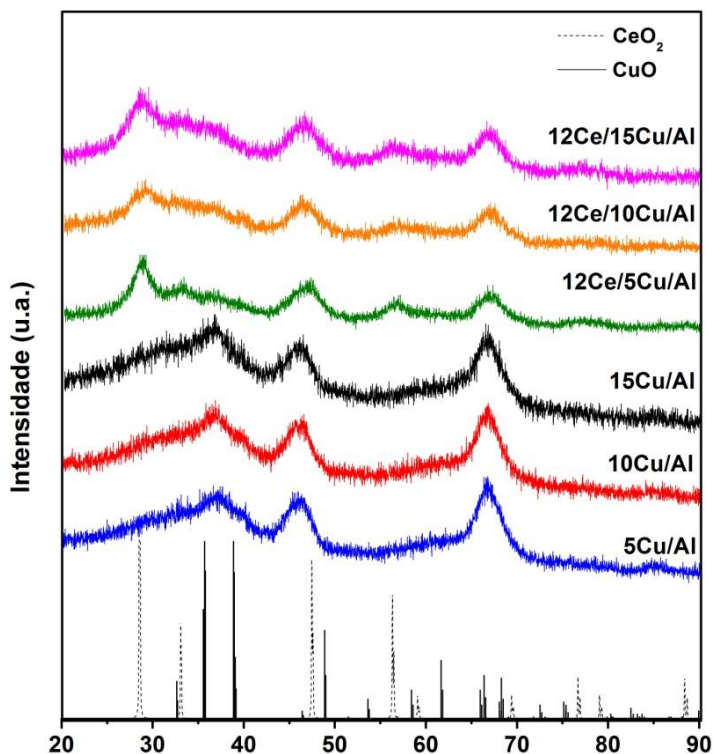
A partir dos valores apresentados na Tabela 6 observa-se que a alumina sintetizada pelo método sol-gel empregado apresenta uma elevada área específica (235 m²/g), enquanto que a alumina preparada pelo método de precipitação apresentou uma área específica muito baixa (40 m²/g).

Com a adição de cobre sobre a alumina observa-se um decréscimo da área específica para teores de Cu acima de 10% m/m. Esta redução sugere que uma pequena fração de poros do suporte foi obstruído pela presença de CuO. Entretanto ao adicionar a céria observa-se que não houve diminuição da área específica por massa de suporte, logo não houve obstrução significativa dos poros devido a impregnação do céria. Diferentemente das amostras suportadas em alumina, a adição do CuO na céria não resultou em variações significativas da área específica.

5.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas estão apresentados nas Figuras 9 e 10. Na Tabela 7 estão apresentados os tamanhos dos cristalitos de CeO_2 e do CuO de cada uma das amostras.

Figura 9: Difratogramas de raios X das amostras $\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{Ce}/\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 5, 10, 15 \%$ m/m).



Observa-se que os picos $45,6^\circ$ e $66,4^\circ$ que apareceram nos difratogramas das amostras suportadas em alumina correspondem a fase γ -alumina (Figura 9). Com a adição do óxido de cério sob estes catalisadores, observa-se que dois novos picos aparecem nos difratogramas ($28,6^\circ$ e $56,6^\circ$) os quais se referem ao CeO_2 com a estrutura do tipo fluorita. As suas baixas

intensidades indicam que a céria apresenta pequenos tamanhos de cristalitos, entre 3,4 e 7,4 nm, como pode ser visto na Tabela 7.

Os difratogramas das amostras suportadas em alumina (Figura 9) não apresentaram picos característicos de CuO, nem de Cu₂O e Cu metálico (26°, 35,5° e 38,8°), indicando que o método de preparação dos catalisadores utilizado resultou em partículas de CuO amorfas ou altamente dispersas sobre a alumina.

Nota-se ainda que nas amostras suportadas em alumina à medida que o teor de Cu aumenta o tamanho de cristalitos de CeO₂ decresce, diminuindo o valor de 7.4 nm nas amostra com 5% de Cu para 3,4 nm na amostra 15% de Cu (Tabela 7). Devido ao CuO ter sido impregnado primeiro sobre o suporte (Al₂O₃), os resultados de DRX sugerem que o recobrimento da alumina pelo CuO dificulta a cristalização do CeO₂. Consequentemente, maiores teores de CuO ocasionam um maior recobrimento do suporte, gerando assim menores tamanhos de cristalitos de céria para as amostras com maior teor de cobre.

Tabela 7: Tamanho de cristalito (nm) do CuO e do CeO₂ nas amostras calcinadas.

Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)	
	CeO ₂	CuO
12Ce/5Cu/Al	7,4	ND*
12Ce/10Cu/Al	4,5	ND
12Ce/15Cu/Al	3,4	ND
5Cu/CeO ₂	19,7	ND
10Cu/CeO ₂	19,6	30,6
15Cu/CeO ₂	17,7	69,7

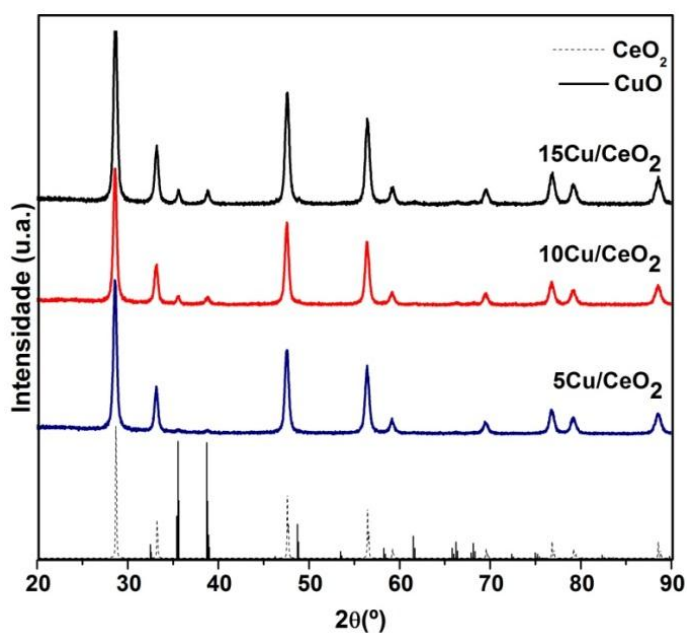
*ND= Não detectável por DRX

Nos difratogramas dos catalisadores cujo CuO foi suportado na CeO₂ (Figura 10) observa-se a presença de picos característicos do CeO₂ (28,6°, 33,2°, 47,6° e 56,6°) com uma estrutura do tipo fluorita altamente cristalina. Diferentemente das amostras suportadas em Al₂O₃, picos de CuO aparecem nos difratogramas das amostras XCuO/CeO₂ (X = 5, 10 e 15 % m/m), indicando a presença de aglomerados de CuO. Esta aglomeração do CuO ocorreu em consequência da baixa área específica da céria (40 m²/g) utilizada como suporte.

As amostras suportadas em cério apresentam tamanho de cristalitos de CeO₂ entre 17,7 e 19,7 nm, valores superiores ao das amostras suportadas em alumina (Tabela 7).

Nestas amostras também ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito de CeO_2 à medida que o teor de CuO aumenta nas amostras. Resultados semelhante foram obtidos por Si et al. [21], de forma que o aumento do teor de CuO de 1,6% mol para 19,6% mol nos catalisadores de CuO/CeO_2 levou a diminuição do tamanho da cérria de 10,4 a 6,3 nm. Os autores sugerem que esta diminuição pode ter ocorrido devido a criação espontânea de sítios Ce^{3+} ou pela substituição de íons de Ce^{4+} por Cu^{2+} .

Figura 10: Difratogramas de raios X das amostras XCu/CeO_2 ($X= 5,10,15$ % m/m).

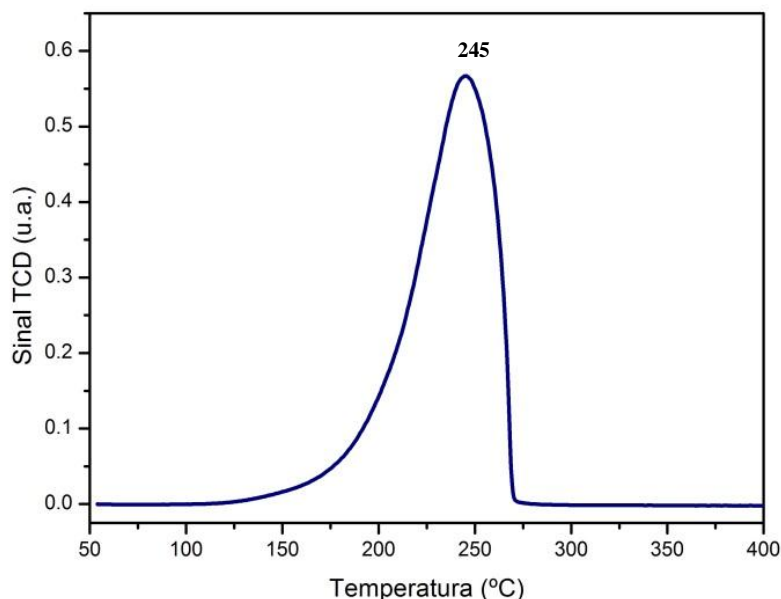


Nas amostras suportadas em cérria, nas quais ocorreram a aglomeração do CuO (Figura 10), observou-se que aumento do teor de cobre nas amostras suportadas em cérria resultou em um aumento de 30,6 nm para 69,7 do tamanho de cristalito de CuO para amostras com 10 e 15% de Cu respectivamente (Tabela 7). Devido ao fato do tamanho de cristalito nas amostras com 5% de Cu não ser detectável pela técnica de DRX, conclui-se que estes cristalitos sejam menores do que aqueles presentes nas outras duas amostras.

5.3 Redução a temperatura programada (TPR)

Realizou-se primeiramente o ensaio de TPR para o CuO mássico, e o resultado obtido está apresentado na Figura 11. Os perfis de redução obtidos para as amostras suportadas em alumina e céria estão apresentados nas Figuras 12 e 13 respectivamente.

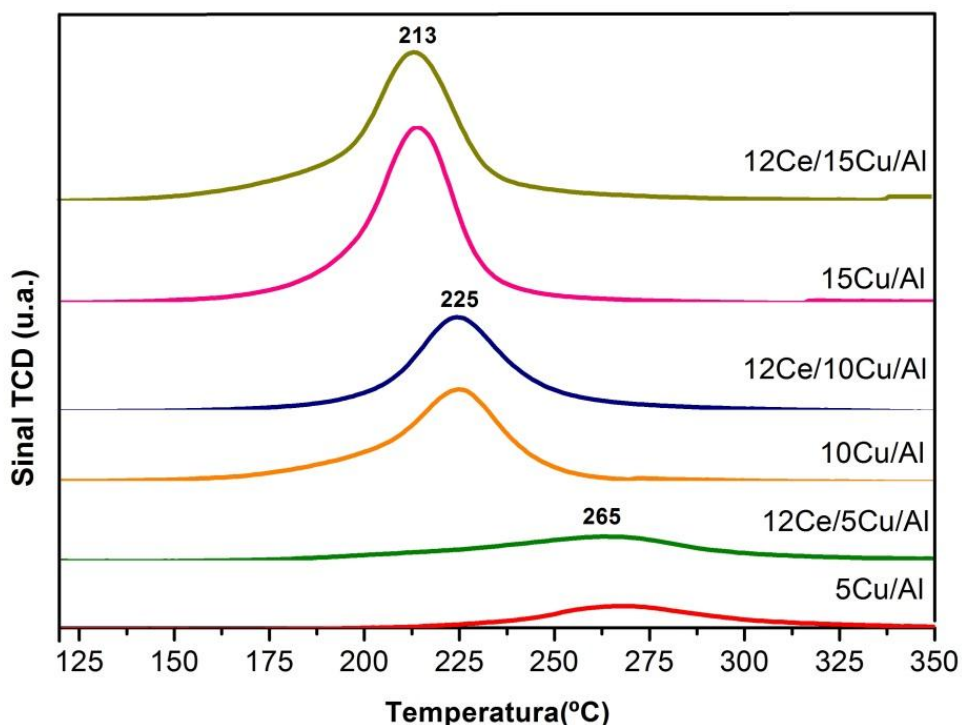
Figura 11: Perfil de redução do CuO.



Para o perfil de redução do CuO mássico nota-se apenas um único pico redução a 245°C (Figura 11). Como nenhum pico foi observado acima de 300°C, o perfil de TPR foi apresentado apenas até a temperatura de 400°C.

Para as amostras suportadas em alumina (Figura 12) observa-se que os perfis de TPR apresentam também um único pico de redução, sendo que para as amostras com 5% de Cu este pico ocorre na temperatura de 265°C e para as amostras de 10 e 15% de Cu nas temperaturas 225 e 213°C respectivamente. Já as amostras promovidas com cério não apresentam um perfil de redução diferente das amostras não promovidas e ainda não se observam picos de redução da céria bulk em temperaturas mais elevadas. Assim como no perfil de TPR do CuO não foram observados nos perfis de redução das amostras suportadas em alumina picos acima de 300°C, portanto os perfis foram apresentados até 350°C.

Figura 12: Perfil de redução das amostras $\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{Ce}/\text{XCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X=5, 10$ e 15% m/m).

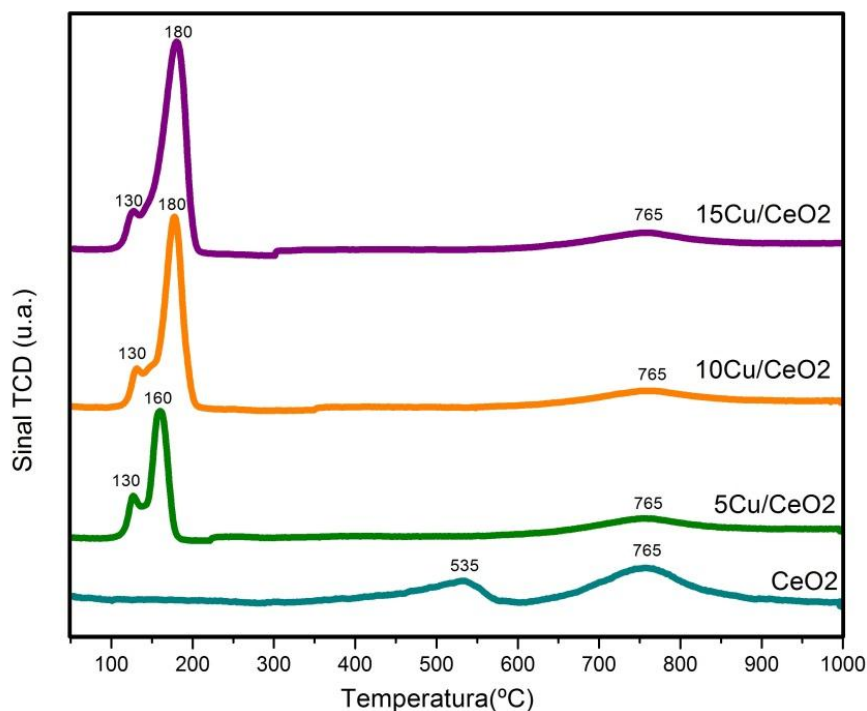


A redução dos óxidos por H_2 deve ocorrer através da ativação do H_2 em vacâncias de oxigênio na superfície do óxido [70], ao mesmo tempo tem-se que o CuO mássico apresenta poucos defeitos na sua estrutura quando comparados às nanopartículas de CuO . Por consequência, a redução do CuO mássico seria mais difícil resultando em uma maior temperatura de redução, uma vez que as nanopartículas de CuO apresentariam um maior número de sítios ativos para a ativação do H_2 . Por outro lado a interação Cu-O-Al modificaria a temperatura de redução das nanopartículas de CuO , sendo assim, uma maior interação entre o suporte e o óxido resultaria em um aumento na temperatura de redução. Logo, como as amostras com 5% de Cu apresentam uma temperatura de redução 20°C acima do CuO mássico (Figuras 11 e 12) este aumento estaria relacionado a uma maior estabilidade destes catalisadores resultante da formação de uma interação $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$. Esta interação é menor à medida que se aumenta o teor de cobre, levando à diminuição da temperatura de redução nos catalisadores com 10 e 15% de Cu respectivamente (Figura 12). Assim o aumento da temperatura de redução das amostras com a diminuição da carga de CuO sugere que a interação Cu-O-Al é determinante para a redução dos CuO suportados em alumina.

O perfil de redução da CeO_2 (Figura 13) apresentou 2 picos nas temperaturas de 535 e 765°C , correspondentes a redução da cérta superficial e da cérta *bulk*, respectivamente. No perfil de TPR das amostras contendo CuO são identificados 3 picos (Figura 13), o primeiro em 130°C , o segundo em 160°C para a amostra com 5% de Cu e em 180°C para as amostras

com 10 e 15% de Cu e o terceiro pico em 765°C para todas as amostras. Quando comparados com o perfil de redução da CeO₂ tem-se que o pico em 765°C no perfil de TPR das amostras está associado à redução da céria *bulk*, enquanto nenhum um pico de redução da superfície da céria em 535°C foi observado.

Figura 13: Perfil de redução das amostras XCu/CeO₂ (X = 5, 10, 15 % m/m) e do suporte CeO₂.



Uma forte interação entre CuO e o CeO₂ (Cu-O-Ce) resultaria em uma maior labilidade do oxigênio e a redução ocorreria em uma temperatura abaixo da temperatura de redução dos respectivos óxidos isolados [21]. Assim sendo, sugere-se que o pico em 130°C, presente no perfil de redução das amostras de CuO suportado em CeO₂ (Figura 13) correspondente a redução do CuO altamente disperso em interação com o CeO₂ [35].

O pico de redução da céria superficial não foi observado nos perfis de TPR das amostras promovidas com o CuO (Figura 13), logo a redução da céria superficial estaria ocorrendo em temperaturas mais baixas, resultante da interação CuO-CeO₂. Desta forma os picos entre 160 -180°C observado no perfil de redução das amostras CuO/CeO₂ (Figura 13) poderiam estar associados com a redução de clusters de cobre juntamente com a céria.

Pradhan et al [71] sugeriram que a redução da céria em catalisadores de CuO/CeO₂ ocorreu em temperaturas mais baixas do que as observadas em CeO₂ puro devido ao efeito de *spillover* de H₂ entre o Cu e a CeO₂. Nota-se então que o CuO nas amostras suportadas em céria (Figura 13) é reduzido em temperaturas mais baixas do que o CuO mássico (Figura 11),

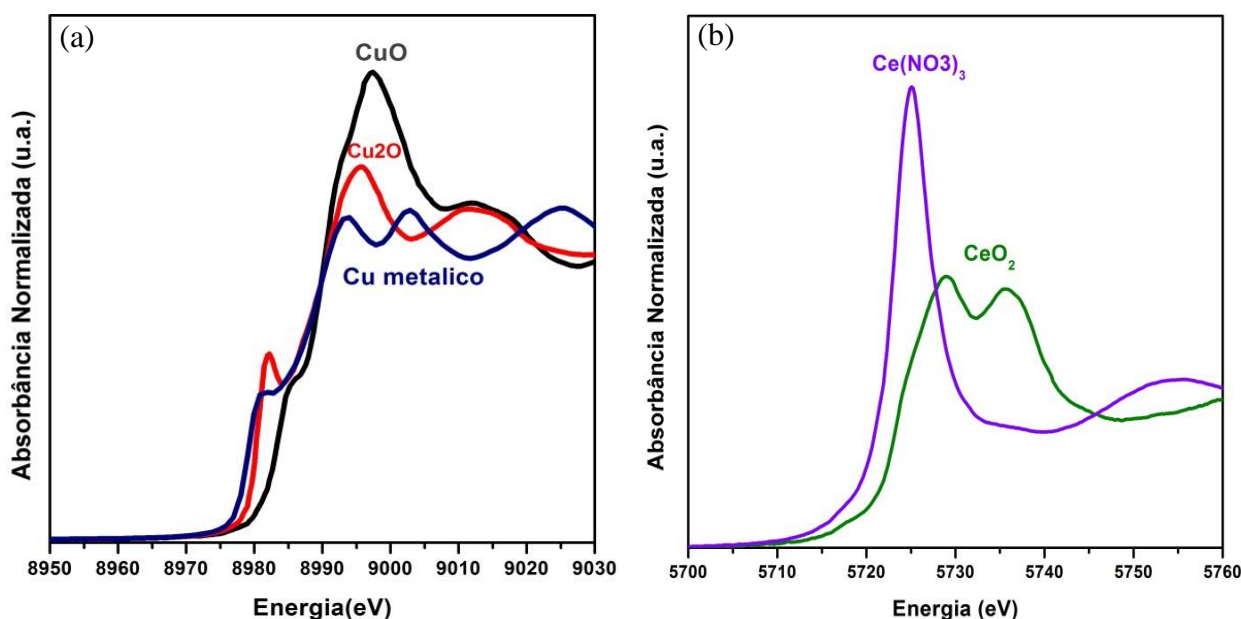
além de um deslocamento da temperatura de redução da superfície da céria para valores mais baixos, de 535°C no CeO₂ (Figura 13) para 160-180°C nas amostras promovidas com CuO (Figura13) indicando que a interação Cu-O-Ce neste catalisadores favoreceu a redução de ambas as espécies.

Em relação aos perfis de redução das amostras de 12Ce/XCu/Al (Figura 12), pode-se supor que a redução da céria ocorra juntamente com a do CuO, devido ao mecanismo de *spillover* de H₂, e devido a isto não se observa nenhum segundo pico de redução nestas amostras. Por outro lado o consumo de H₂ nas amostras contendo céria é similar as amostras de Cu/Al₂O₃ (dados não apresentados) indicando que a céria deve estar predominantemente reduzida nos precursores dos catalisadores de 12Ce/XCu/Al. Deste modo tem-se que a interação Cu-O-Al é determinante na redução do CuO e que a presença de CeO₂ não modificou a temperatura de redução das amostras de CeO₂-CuO-Al.

5.4 Estado de oxidação do Cu e do Ce ao longo da reação

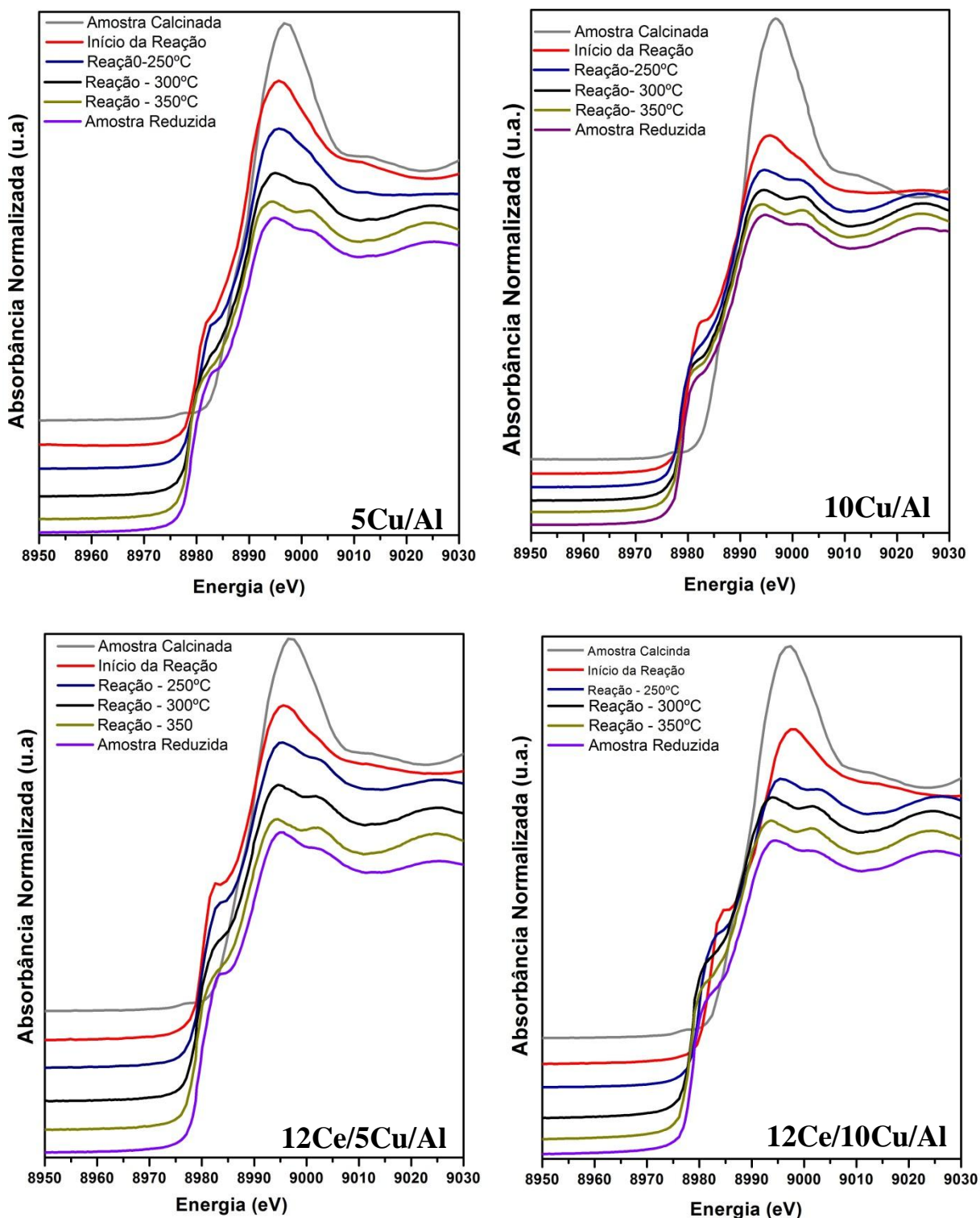
A interpretação dos espectros de XANES das amostras só é possível a partir da comparação com os espectros dos padrões de cobre e de cério, uma vez que, diferentes estados de oxidação de cada um destes elementos apresentam um espectro característico. As medidas dos padrões de cobre e de cério foram realizadas à temperatura ambiente e são apresentados na Figura 14.

Figura 14: (a) Espectros de XANES dos padrões (a) de cobre na borda K do cobre; (b) de cério na borda LIII do Ce.



A Figura 15 apresenta os espectros de XANES na borda K do cobre das amostras calcinadas, após a etapa de redução a 300°C e ao longo da reação de WGS nas temperaturas de 250, 300 e 350°C.

Figura 15: Espectros de XANES na borda K do Cu das amostras (da esquerda para direita): 5Cu/Al, 10 Cu/Al, 12Ce/5Cu/Al e 12Ce/10Cu/Al.



Observa-se que nas amostras calcinadas (espectros cinzas – Figura 15) o cobre encontra-se na forma de CuO. Os resultados semi-quantitativos obtidos por meio da combinação linear dos padrões indicam que ao término da redução, as amostras com 10% de Cu estão completamente reduzidas, enquanto que as amostras com 5% de Cu apresentam em torno de 20% do Cu na sua forma Cu₂O (Tabela 8).

No início da reação de WGS na temperatura de 250°C (Figura 15), nota-se que ocorreu uma grande variação na borda de absorção do Cu (Espectros vermelho e azul). O que reflete uma grande mudança no estado de oxidação do cobre do momento em que o catalisador teve o primeiro contato com a atmosfera reacional a 250°C (Espectro vermelho) até o final do patamar de temperatura de 250°C (espectro azul).

Tabela 8: Grau de redução das amostras com 5 e 10% de Cu em diferentes momentos da reação.

	Grau de redução	
	5% de Cu	10% de Cu
Amostra calcinada	0	0
Término da redução	80	~100
Reação em 250°C	60	85
Reação em 300 °C	65	90
Reação em 350°C	85	90

A variação no estado de oxidação do Cu observado nos espectros de XANES (Figura 15) pode estar associada à variação da atmosfera reacional. No início da reação em 250°C tem-se uma atmosfera oxi-redutora (H₂O e CO) e à medida que a reação ocorre há formação de H₂, ou seja, a atmosfera reacional vai se modificando de oxi-redutora para redutora, desta forma, à medida que o H₂ vai sendo produzido, este vai reduzindo o cobre.

Ao término do patamar de reação em 250°C as amostras com 5% apresentaram-se mais oxidadas (Tabela 8), com cerca de 40% de Cu₂O presente, enquanto nas amostras com 10% de Cu este valor é em torno de 15%. Entretanto as amostras reduziram ao longo da reação, como pode ser observado na Figura 15 e na Tabela 8. As amostras com 10% de Cu, sob temperaturas de 300 e 350°C, apresentaram em torno de 90% do cobre reduzido enquanto que as amostras com 5% de Cu apresentaram em torno de 35% de Cu₂O a 300°C e, sob 350°C, este valor é aproximadamente 15%.

Portanto tem-se que o Cu metálico é predominante ao longo da reação, mesmo nas amostras com menores teores de cobre. Wang et al [1] submeteram catalisadores de

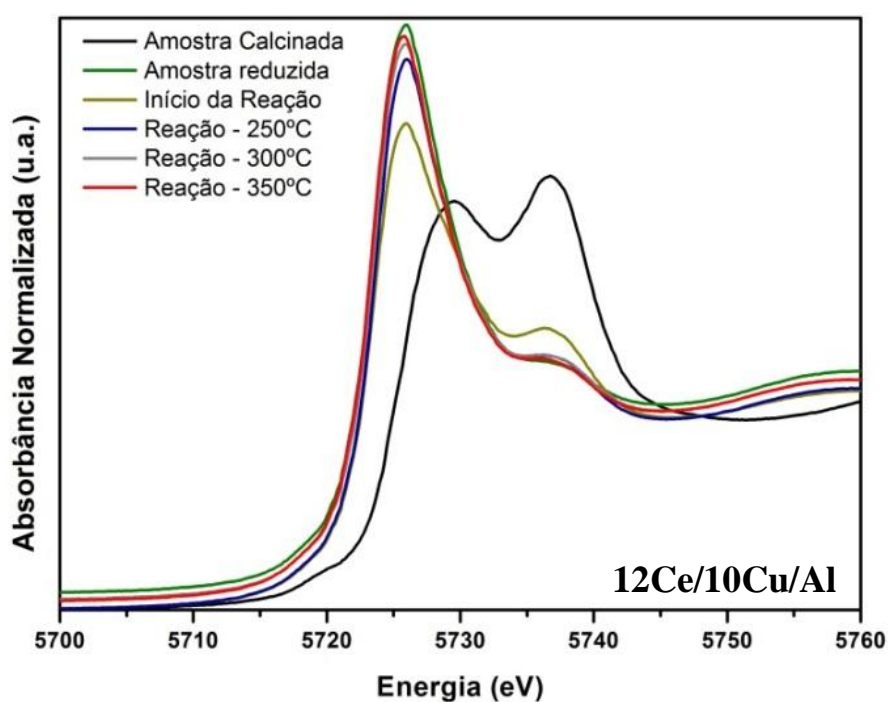
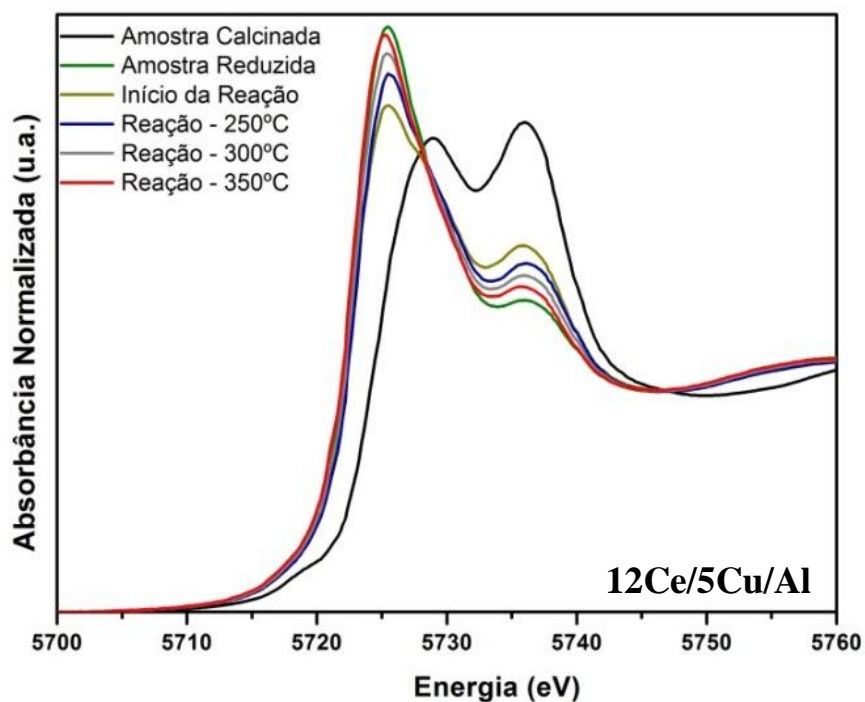
CuO/CeO₂ às condições de WGS e, por meio de estudos de DRX *in situ*, demonstraram que o aparecimento do Cu metálico no catalisador está associado com o aumento da produção de H₂ e CO₂, demonstrando assim, a importância do Cu metálico para esta reação.

O estado de oxidação da céria também foi avaliado durante toda a reação e os espectros de XANES na borda L_{III} do Ce são apresentados na Figura 16. Nas amostras calcinadas o cério encontra-se oxidado na forma de CeO₂ (Espectros pretos - Figura 16). Através da análise semi-quantitativa dos espectros de XANES na borda L_{III}, verificou-se que o Ce não se reduz completamente após a etapa de redução, encontrando-se aproximadamente 65 e 75% na forma de Ce³⁺ para as amostras com 5 e 10% de Cu, respectivamente, e o restante do cério com estado de oxidação de Ce⁴⁺. Nota-se então que o aumento do teor de cobre nas amostras leva a um aumento da redução do cério. O mesmo foi observado por Djinovic et al. [35], em que o aumento do teor de cobre nestas amostras de 15 para 20% mol aumentou o grau de redução da céria de 22,5 para 34,7%.

Inicialmente quando o catalisador reduzido entra em contato com a atmosfera reacional a 250°C o cério se reoxida parcialmente, recompondo cerca de 55% de Ce⁴⁺, em ambos os teores de cobre. Porém ao término do patamar de reação em 250°C o cério atinge um estado de oxidação semelhante ao das amostras reduzidas, devido provavelmente também a variação da atmosfera reacional. Conclui-se então que ambos os estados de oxidação do cério estão presentes na estrutura do catalisador ao longo da reação de WGS.

Barrio et al [19] também demonstraram que tanto o Ce³⁺ quanto o Ce⁴⁺ estão presentes na reação, através da análise do parâmetro de rede do cério, que está diretamente correlacionado com o seu grau de redução. Constataram que o parâmetro de rede da céria durante a reação de WGS encontra-se em um valor intermediário de quando é submetido a uma atmosfera totalmente oxidante (predomínio de Ce⁴⁺) e uma atmosfera totalmente redutora (predomínio de Ce³⁺), confirmando a presença das duas espécies de cério durante a reação.

Figura 16: Espectros de XANES na borda LIII do cério para a amostras (de cima para baixo): 12Ce/5Cu/Al e 12Ce/10Cu/Al.



Sabe-se que na céria parcialmente reduzida a sua estrutura apresenta vacâncias de oxigênio [1,19]. Estas vacâncias são importantes para a ativação da água e refletem na atividade do catalisador. Li et al. [59] mostraram que entre os catalisadores de CuO/CeO₂,

onde a céria foi sintetizadas via diferentes rotas, os mais ativos são aqueles que apresentam um maior número de vacâncias de oxigênio na estrutura da céria.

Devido ao tempo limitado disponibilizado na linha de luz XAFS 1 (LNLS), não foi possível realizar medidas de XAS ao longo da reação para as amostras com teor de 15% de Cu em alumina e todas as amostras suportadas em céria. Contudo foram realizadas apenas medidas de EXAFS na borda K do cobre durante a redução dos catalisadores de 15% de Cu em alumina, tais dados serão apresentados mais adiante na seção 5.5.2.

5.5 Características estruturais dos catalisadores

5.5.1 Medidas de EXAFS dos padrões de Cu

A medida dos espectros dos padrões é necessária uma vez que permite detectar problemas de instrumentação e é fundamental para ajustar os espectros de EXAFS das amostras e estimar o número de coordenação, o tamanho das partículas das amostras e também a distância da ligação Cu-Cu e Cu-O. Utilizando o programa Artemis fez se os ajustes dos padrões de Cu^0 e Cu_2O e os resultados obtidos podem ser observados nas Tabelas 9 e 10. Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os ajustes realizados nos espectros de Cu^0 e Cu_2O em K e em R, com peso de $kW = 3$.

Figura 17: (a) Magnitude da transformada de Fourier; (b) Oscilações de EXAFS com peso de K3; e os ajuste do Cu metálico.

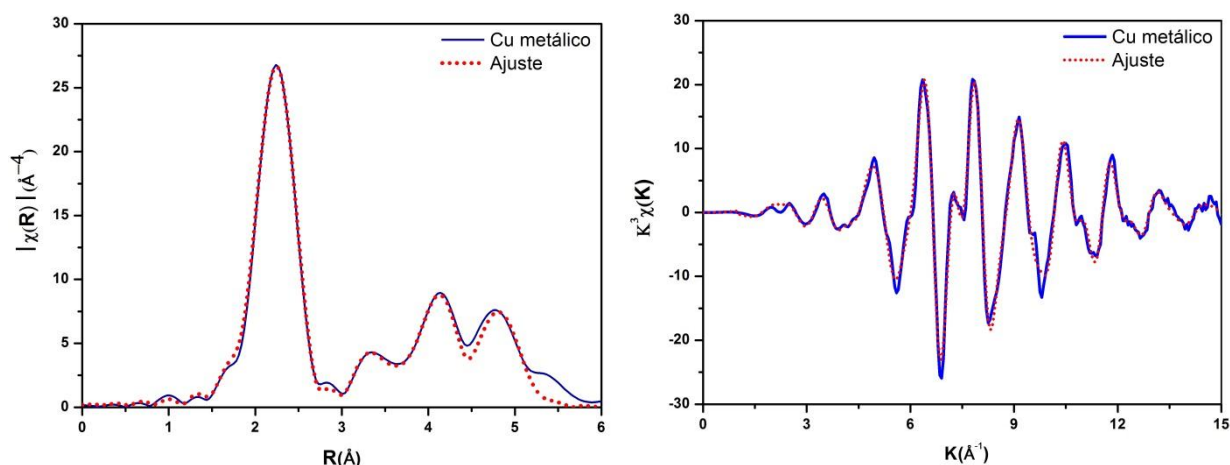


Figura 18: (a) Magnitude da Transformada de Fourier; (b) Oscilações de EXAFS com peso de K3; e os ajustes do Cu₂O.

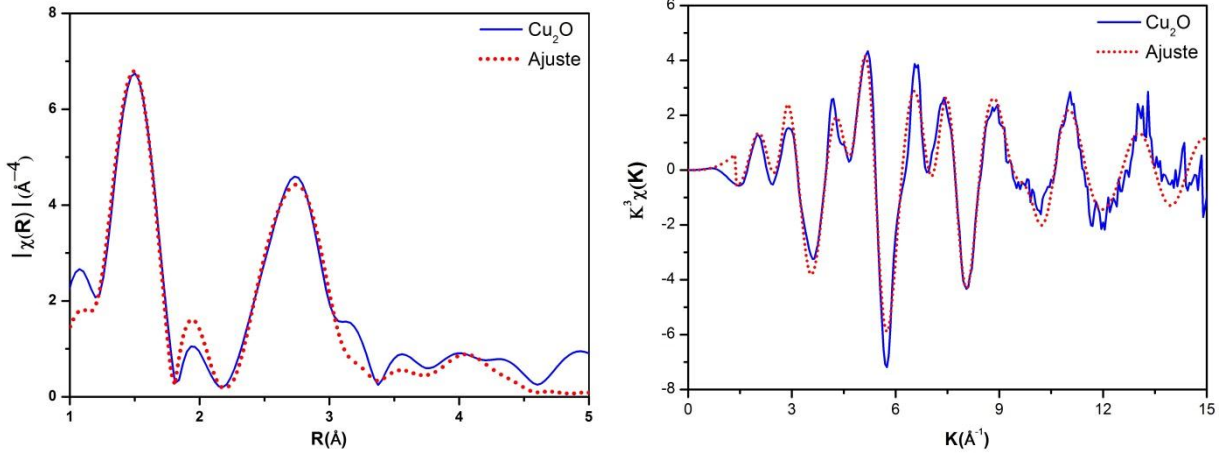


Tabela 9: Parâmetros ajustados para o Cu⁰.

Cu⁰		
Reduced Chi Square		53,3
Amp		0,94 (±0,04)
E₀		4,81 (±0,35)
Cu-Cu	r₁ (Å)	2,54 (±0,00)
	σ₁² (Å²)	0,009 (±0,000)
Cu-Cu	r₂ (Å)	3,61 (±0,01)
	σ₂² (Å²)	0,014 (±0,001)
Cu-Cu	r₃ (Å)	3,82 (±0,01)
	σ₃² (Å²)	0,014 (±0,001)
Cu-Cu	r₄ (Å)	4,35 (±0,01)
	σ₄² (Å²)	0,014 (±0,001)
Cu-Cu	r₅	4,43 (±0,00)
	σ₅² (Å²)	0,012 (±0,00)
Cu-Cu	r₆₋₇	4,77 (±0,00)
	σ₆₋₇² (Å²)	0,012 (±0,000)
Cu-Cu	r₈₋₁₄ (Å)	5,12 (±0,000)
	σ₈₋₁₄² (Å²)	0,012 (±0,000)

Amp = S₀²; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller, E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos estão relacionados com os caminhos de espalhamentos.

Tabela 10: Parâmetros ajustados para o Cu₂O.

Cu₂O		
Reduced Chi Square		37,8
Amp		0,76 (±0,05)
E₀		7,86 (±0,77)
Cu-O	r₁ (Å)	1,84 (±0,00)
	σ₁²(Å²)	0,002 (±0,000)
Cu-Cu	r₂ (Å)	3,02 (±0,009)
	σ₂²(Å²)	0,018 (±0,001)
Cu-O	r₃ (Å)	3,35 (± 0,02)
	σ₃²(Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₄ (Å)	3,53 (±0,02)
	σ₄²(Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₅₋₆ (Å)	3,69 (±0,02)
	σ₅² (Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₁₀ (Å)	4,20 (±0,03)
	σ₁₀² (Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-Cu	r₁₁ (Å)	4,30 (±0,03)
	σ₁₁² (Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₁₂ (Å)	4,53 (±0,03)
	σ₁₂² (Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₁₃ (Å)	4,65 (±0,03)
	σ₁₃² (Å²)	0,011 (±0,003)
Cu-O	r₁₅ (Å)	4,76 (±0,03)
	σ₁₅² (Å²)	0,011 (±0,003)

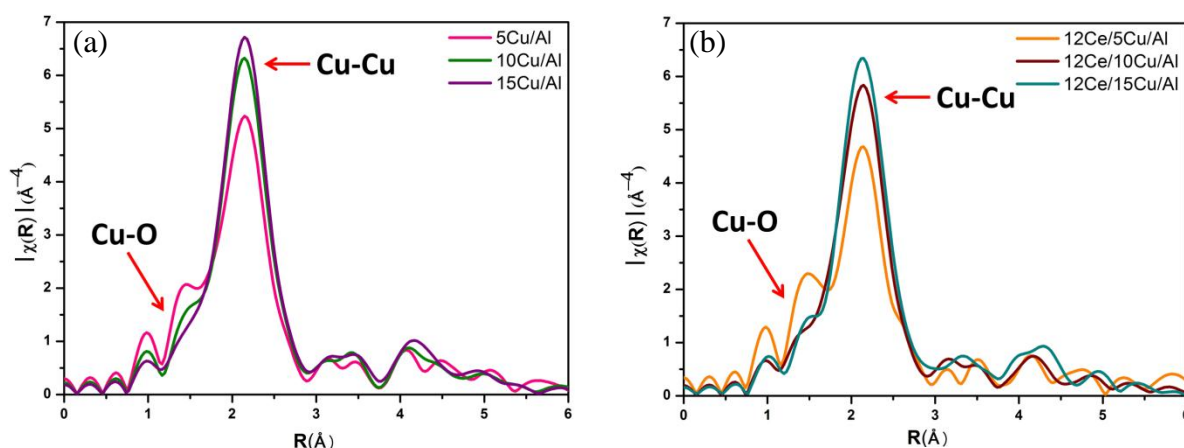
Amp = S₀²; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller, E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos estão relacionados com os caminhos de espalhamentos.

Obteve-se para os dois padrões uma boa correlação entre o parâmetro de rede obtido no ajuste (3,61 Å, 4,25 Å para Cu⁰ e Cu₂O, respectivamente) e o assumido no modelo (3,61 Å, 4,27 Å para Cu⁰ e Cu₂O, respectivamente).

5.5.2 Medidas de EXAFS das amostras reduzidas

As amostras calcinadas foram previamente reduzidas antes de serem submetidas à reação de deslocamento gás-água. As transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K do Cu das amostras após a etapa de redução estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K do Cu das amostras: (a) XCu/Al; (b) 12Ce/XCu/Al (X= 5, 10 e 15% m/m).



O pico predominante ocorre em torno de $R = 2,0 \text{ \AA}$ (Figura 19) correspondente ao espalhamento de raios X na primeira esfera de coordenação Cu-Cu no Cu metálico. Observa-se que a amplitude deste pico é maior para as amostras com o maior teor de cobre, independentemente se os catalisadores são promovidos ou não com a céria.

O pico na região de distância de ligação $R = 1,1 \text{ a } 2,0 \text{ \AA}$ (Figura 19) corresponde aos espalhamentos de raios X na primeira esfera de coordenação Cu-O nos óxidos. Nota-se que este pico é mais pronunciado nas amostras com 5% de Cu.

Os parâmetros ajustados dos espectros e EXAFS na primeira esfera de coordenação das amostras após o tratamento de redução estão apresentados na Tabela 11. Os parâmetros ajustados nas demais esferas encontram-se no Apêndice A.

O ajuste das amostras revela que estas possuem uma menor distância interatômica Cu-Cu quando comparadas com a do Cu metálico (Tabelas 9 e 11). Isto indica que a estrutura eletrônica em nanopartículas de metais e em metais mássicos é diferente devido à rehibridização dos orbitais spd. A rehibridização gera um aumento da densidade eletrônica entre os átomos do metal, que por sua vez resulta em um aumento da ordem ligação e subsequentemente ocorre a contração da ligação metal-metal [63].

Tabela 11: Parâmetros ajustados das amostras reduzidas.

	5Cu/Al	10Cu/Al	15Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al	12Ce/15Cu/Al
Reduced Chi-Squared	15,0	16,5	12,8	7,8	7,13	12,8
E₀ (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,06 (±0,56)	1,39 (±0,74)	0,88 (±0,40)	0,54 (±1,05)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)
NC	6,13 (±0,56)	6,88 (±0,34)	7,54 (±0,35)	5,57 (±0,72)	6,74 (±0,31)	7,26 (±0,40)
NO	0,79 (±0,14)	0,54 (±0,17)	0,26 (±0,07)	0,80 (±0,35)	0,50 (±0,11)	0,28 (±0,11)
r_c (Å)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)
r_o (Å)	1,87 (±0,01)	1,89 (±0,02)	1,89 (±0,02)	1,86 (±0,01)	1,90 (±0,02)	1,87 (±0,03)
σ_c² (Å²)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,0004)	0,018 (±0,001)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,000)
σ_o² (Å²)	0,005 (±0,001)	0,007 (±0,002)	0,004 (±0,001)	0,005 (±0,001)	0,009 (±0,002)	0,004 (±0,002)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; Amp = S₀²; N = número de coordenação das amostras, r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller;. O subscrito “O” relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O, e o subscrito “C” relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-Cu.

O número de coordenação do Cu nas amostras também é menor do que no padrão de Cu⁰ (Tabelas 9 e 11). Tal fato se deve aos átomos da superfície não estarem ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, o que resulta em um menor número de coordenação destes átomos. Como a relação átomos na superfície/átomos no *bulk* é bem maior nas nanopartículas de Cu do que no padrão de Cu⁰, tem-se como resultado um menor número de coordenação nas amostras.

Ao mesmo tempo os átomos na superfície encontram-se em um estado de maior energia dos que os átomos no *bulk*. Com o aumento da influência da superfície sobre as nanopartículas de Cu tem-se como o aumento da energia no sistema refletido na sua desordem. Logo ocorre um aumento do valor do fator Debye Waller em relação ao padrão de Cu⁰ como pode ser visto nas Tabelas 9 e 11.

Observa-se que o aumento do teor de cobre resulta em um aumento do número de coordenação Cu-Cu (Tabela 11). Como apresentado na seção 4.3.4.3 o tamanho das partículas está associado ao número de coordenação Cu-Cu das amostras, logo as amostras com maior teor de cobre apresentarão maior tamanho de partícula.

A Tabela 12 apresenta os valores dos tamanhos das partículas de Cu, suas dispersões e número total de átomos de Cu em uma partícula para cada uma das amostras após a redução. Observa-se que este aumento do tamanho de partícula ocorre, sendo que os seus valores variam em torno de 0,65 nm para as amostras com 5% de Cu até 0,97 nm para as amostras com 15% de Cu.

Tabela 12: Tamanho de partículas (D), número total de átomos (N_{TOT}) e a dispersão das partículas de Cu após a redução.

Amostra	D (nm)	N _{TOT}	Dispersão
5Cu/Al	0,72	18	0,90
10Cu/Al	0,84	28	0,85
15Cu/Al	0,97	44	0,79
12Ce/5Cu/Al	0,65	17	0,90
12Ce/10Cu/Al	0,82	29	0,85
12Ce/15Cu/Al	0,91	36	0,82

Todavia quando se compara as amostras com o mesmo teor de Cu, observa-se que as amostras promovidas com céria apresentam menor amplitude (Figura 18) que aquelas não promovidas, exibindo desta forma menor tamanho de partícula como pode ser observado na Tabela 12. Baseado no sistema Pt-CeO₂ [72], no qual, devido a presença de uma forte interação entre a Pt e o CeO₂ a mobilidade da Pt sobre a superfície da céria é reduzida o que evita a formação de grandes *clusters* de Pt por sinterização. Sugere-se então que o menor tamanho de partícula observado nas amostras promovidas com céria pode ser resultado de uma maior estabilidade das partículas de Cu. Esta maior estabilidade ocorreria devido a uma interação Cu-O-CeO, a qual refletiria em um decréscimo do coeficiente de difusão do CuO sobre a superfície do suporte, evitando desta forma que ocorra um aumento do tamanho das partículas por coalescência.

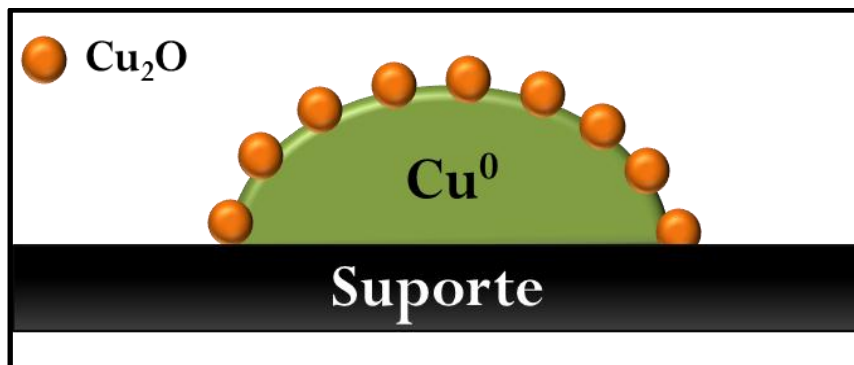
Ainda tem-se que ao adicionar a céria sobre os catalisadores de Cu/Al₂O₃ não ocorre uma variação significativa no número de coordenação Cu-O entre as amostras com o mesmo teor de Cu (Tabela 11), indicando que não ocorre um aumento da contribuição do oxigênio nas amostras pela adição da céria. Embora os dados de DRX mostrem que a interação da céria com o suporte é modificada pela presença do CuO, evidenciado pela sua menor cristalização nas amostras calcinadas, sugere-se que tal fato ocorra devido a uma interação Ce-O-Cu. Contudo os dados de EXAFS das amostras reduzidas mostram claramente que esta interação não é significativa uma vez que não se observa uma diferença no número de coordenação Cu-O entre as amostras com mesmo teor de cobre (Tabela 11).

Ao mesmo tempo nota-se que para as amostras com 5% de cobre, após a redução, o número de coordenação da ligação Cu-O (0,79) indica que há uma forte contribuição do oxigênio . O número de coordenação Cu-O diminui para amostras com 10 % e 15% (0,54 e 0,26, respectivamente) indicando que a contribuição de oxigênio nas amostras diminui com o aumento do teor de cobre, independentemente se estas amostras são promovidas com cério ou não. Tais resultados indicam que em nenhuma das seis amostras o cobre encontra-se completamente na forma de Cu^0 , diferentemente do observado a partir da análise semiquantitativa dos espectros de XANES das amostras com 10% de Cu. A combinação linear utilizada é um cálculo semi-quantitativo, sendo mais utilizado para indicar tendências e não valores exatos. Resultados semelhantes são obtidos por Knapp et al. [17] em que o grau de redução das amostras variou entre 66 a 91% quando se aumentou o tamanho das partícula de Cu de 0,7 para 2,1 nm.

Além disso pode-se observar, a partir dos dados de dispersão da Tabela 12, que o aumento do tamanho de partícula de Cu de 0,72 nm para 0,91 nm resultou na diminuição da dispersão dos átomos de 0,90 para aproximadamente 0,79, ou seja, com o aumento do tamanho da partícula diminuiu-se a quantidade de átomos na superfície em relação a quantidade átomos totais presentes naquela partícula. Observa-se ainda que a adição na céria não resultou em uma redispersão dos átomos de Cu nas amostras com 5% e 10% de Cu (Tabela 12). Nas amostras com 15% de Cu, porém, verificou-se um ligeiro aumento da dispersão dos átomos na partícula, de 0,79 para 0,82 na amostra promovida com céria.

A partir destes dados sugere-se que a partículas de Cu são constituídas por um núcleo de Cu reduzido contendo Cu_2O em sua superfície (Figura 20). E ainda que o aumento do tamanho da partícula de Cu resultaria em uma diminuição desta camada oxidada, uma vez que o número coordenação Cu-O nas amostras com maior teor de cobre, as quais apresentam um maior tamanho de partícula, é menor do que para as amostras com menor carga de Cu.

Figura 20: Esquema simplificado do modelo de partícula de Cu proposto.



5.5.3 Medidas de EXAFS das amostras sob condições reacionais

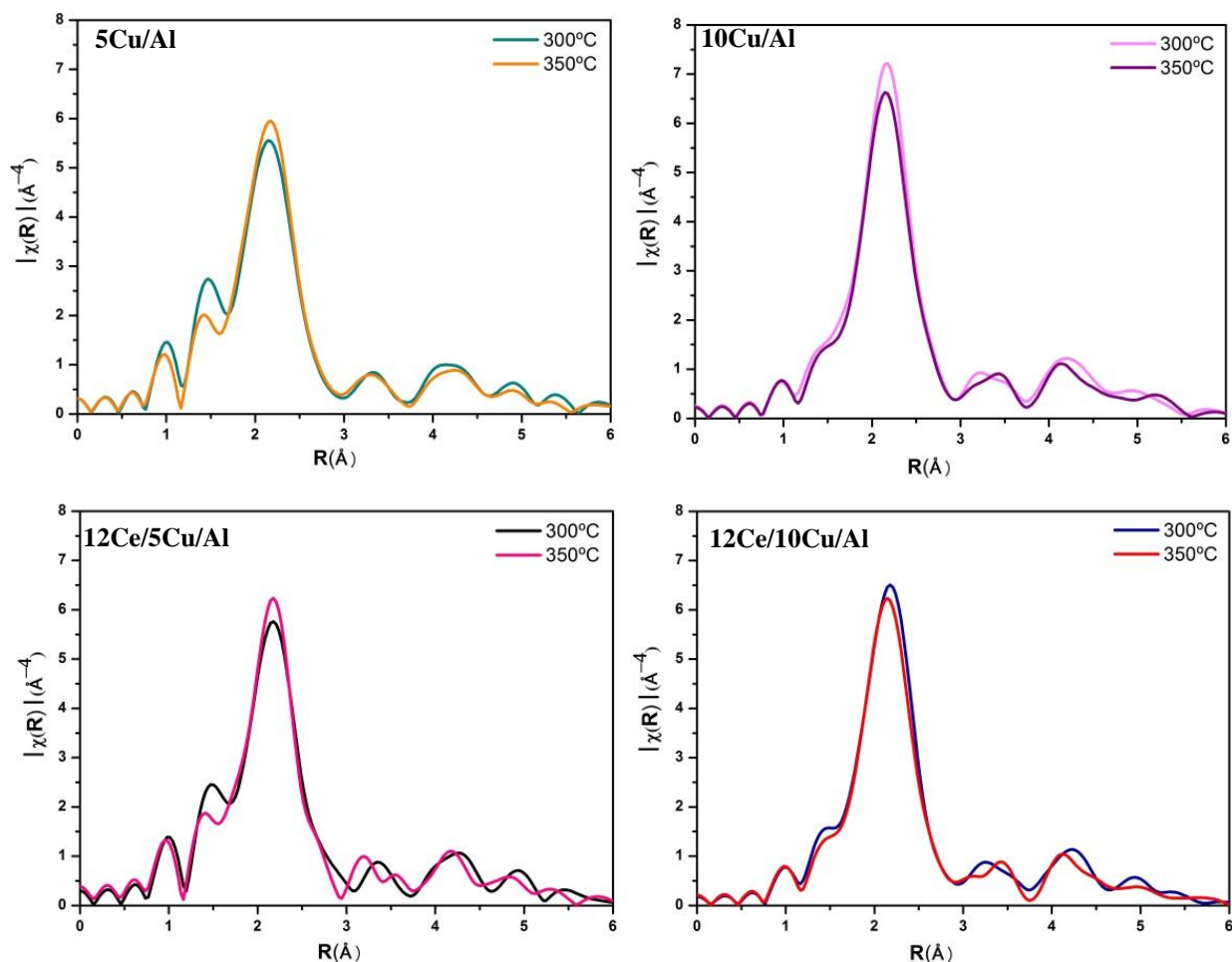
As medidas de EXAFS *in situ* durante a reação de WGS foram realizadas nas temperaturas de 300 e 350°C. Os espectros das amostras durante a reação estão apresentados na Figura 21. Nota-se que, assim como na redução (Figura 19), o pico predominante ocorre na região de 2Å e, portanto tem-se que o Cu⁰ é predominante no decorrer da reação, confirmando os dados obtidos a partir dos espectros de XANES (Figura 15).

Os parâmetros ajustados na primeira esfera de coordenação para os espectros EXAFS das amostras em reação nas temperaturas de 300 e 350°C estão apresentados nas Tabelas 13 e 14. O parâmetros ajustados para as demais esferas encontram-se no Apêndice A.

A partir dos dados das Tabelas 11 e 13 nota-se que número de coordenação Cu-O nas amostras em reação a 300°C é maior do que no término da redução. Este aumento é de aproximadamente de 0,50 para 0,59 para as amostras com 10% de Cu e de 0,79 para 1,05 aproximadamente nas amostras com 5% de Cu. Logo a contribuição do oxigênio nas amostras em reação a 300°C é maior do que nas amostras reduzidas, sugerindo então que ocorreu um aumento de Cu₂O na superfície da partícula. Tal aumento estaria relacionado ao fato da água ter reoxidado levemente as nanopartículas de Cu, uma vez que a água é um agente oxidante.

Todavia na reação em 350°C, o grau de redução das amostras é maior do que ao término da redução (Tabelas 11 e 14), como se pode ver a partir da diminuição do número de coordenação Cu-O nas amostras em reação a 350°C em relação às amostras reduzidas. Nota-se que estes valores durante a reação em 350°C estavam em torno de 0,47 e 0,30 e, ao término da redução, 0,70 e 0,50 para as amostras com 5 e 10% de Cu, respectivamente. Sendo assim, a mudança do estado de oxidação do Cu não está apenas ligada a composição da atmosfera reacional, mas também à temperatura de reação. Mas o aumento da temperatura acarreta um aumento na atividade do catalisador, o que resulta em um maior percentual de hidrogênio na atmosfera reacional a 350°C. Porém esta contribuição não é superior à quantidade de hidrogênio presente na redução. Portanto o grau de oxidação de uma partícula também está interligado com a temperatura reacional.

Figura 21: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda K do Cu das amostras (esquerda para a direita): 5Cu/Al; 10Cu/Al, 12Ce/5Cu/Al e 12Ce/10Cu/Al.



Sabe-se que outro fator que influencia o grau de oxidação das amostras é o tamanho das partículas de cobre presentes nos catalisadores [17]. Observou-se que as partículas menores presentes nos catalisadores com 5% de Cu (Tabelas 11 e 13) se oxidaram mais facilmente do que as partículas das amostras com 10% de Cu (Tabelas 11 e 13) quando compararam-se os valores do número de coordenação Cu-O das amostras após o término de redução e na reação em 300°C. Observa-se que nas amostras com 5% de Cu ocorre em um aumento em torno de 30% do número de coordenação Cu-O enquanto que nas amostras com 10% de Cu este aumento foi apenas de 2%. O fato das partículas menores de Cu se oxidarem mais facilmente se deve ao fato das mesmas apresentarem uma maior energia livre do que as partículas maiores, ou seja, as partículas menores são mais ativas para oxidação do que as partículas maiores que tendem a permanecer reduzidas [73].

Tabela 13: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 300°C.

	5Cu/Al	10Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al
Reduced Chi-Square	15,5	16,5	7,8	7,1
E0 (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,39 (0,74)	0,89 (±0,40)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±,05)	0,76 (±0,05)
N_C	6,50 (±0,56)	7,86 (±0,39)	6,62 (±0,31)	7,46 (±0,45)
N_O	1,02 (±0,17)	0,55 (±0,18)	1,05 (±0,46)	0,59 (±0,11)
r_c (Å)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,01)	2,50 (±0,00)
r_o (Å)	1,87 (±0,008)	1,89 (±0,018)	1,88 (0,013)	1,88 (±0,02)
σ²_c (Å²)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,0005)
σ²_o (Å²)	0,005 (±0,001)	0,007 (±0,003)	0,005 (±0,001)	0,009 (±0,002)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção, partícula; Amp = ,N = número de coordenação das amostras, r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller; O subscripto O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O.

Tabela 14: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 350°C

	5Cu/Al	10Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al
E0 (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,39 (±0,74)	0,89 (±0,40)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)
N_C	7,11 (±0,73)	7,85 (±0,54)	7,26 (±0,26)	7,39 (±0,50)
N_O	0,51 (±0,20)	0,32 (±0,16)	0,47 (0,035)	0,29 (±0,08)
rc(Å)	2,50 (±0,00)	2,50 (0,00)	2,50 (0,00)	2,49 (0,00)
r_o (Å²)	1,86 (±0,02)	1,88 (±0,02)	1,87 (±0,02)	1,88 (±0,02)
σ²_c (Å²)	(0,017) (±0,001)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,004)	0,017 (±0,001)
σ²_o (Å²)	0,004 (±0,003)	0,004 (±0,004)	0,005 (±0,001)	0,005 (±0,003)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção, partícula; Amp = ,N = número de coordenação das amostras, r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller; O subscripto O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O..

Mesmo quando submetido à reação WGS, assim como na redução, não se observa diferenças significativas na contribuição Cu-O entre as amostras promovidas e não promovidas com céria com o mesmo teor de cobre (Tabelas 11, 13 e 14). Desta forma a variação do grau de redução das amostras ao longo da reação é semelhante quando se compara as amostras com mesmo teor de Cu.

A partir dos dados das Tabelas 11, 13 e 14 observa-se um aumento significativo no número de coordenação Cu-Cu para as amostras com teor de 5% de Cu no decorrer da reação. Este aumento reflete no tamanho da partícula de Cu, como pode ser observado na Tabela 15, a qual apresenta os valores do tamanho das partículas de Cu nas amostras durante a reação de WGS nas temperaturas de 300 e 350°C.

Tabela 15: Tamanho de partícula de Cu (nm) nas amostras durante a reação de WGS nas temperaturas de 300°C e 350°C.

Amostra	D (nm)	
	300°C	350°C
5Cu/Al	0,78	0,89
10Cu/Al	1,1	1,1
12Ce/5Cu/Al	0,80	0,92
12Ce/10Cu/Al	0,96	0,94

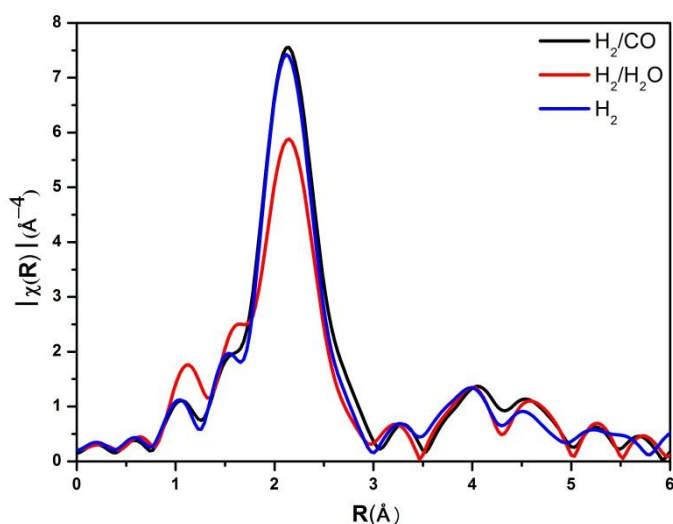
Na amostra 5Cu/Al a partícula tem cerca de 0,72 nm ao término da etapa de redução e aumenta para 0,78 e 0,89 quando em reação a 300 e 350°C, respectivamente. Já para a amostra 12Ce/5Cu/Al os respectivos valores são 0,65, 0,80 e 0,92 nm. Baseado no modelo de partícula proposto (seção 5.5.2) sugere-se que o aumento da temperatura para 350°C ocasionou um aumento do núcleo reduzido por causa da sinterização e ainda a diminuição da quantidade de óxido presente na superfície da partícula indica que o Cu presente na estrutura do óxido incorporou-se no núcleo reduzido.

Contudo a reação a 300°C e a etapa de redução ocorrem à mesma temperatura, e ainda tem-se que as partículas de cobre são maiores quando em reação. Tal fato poderia ser explicado em consequência da sinterização ter ocorrido devido a uma mudança na atmosfera reacional. A sinterização causada devido atmosfera de reação também foi observada por Wang et al [1.] que, através de estudos de DRX *in situ* resolvidos no tempo, verificaram que nos catalisadores de CuO/CeO₂ o Cu sofreu sinterização durante a sua redução sob as condições da reação de WGS. Somado a isto observa-se que sob condições de reação a 300°C

ocorre um aumento da camada oxidada assim como o aumento do núcleo reduzido, logo houve um aumento da partícula como um todo confirmando o modelo de partícula proposto.

As medidas de EXAFS no reator capilar realizadas para a amostra 12Ce/10Cu/Al confirmam a mudança do estado de oxidação das partículas de cobre devido a alteração da atmosfera reacional. A transformada de Fourier dos espectros de EXAFS coletados durante os experimentos utilizando o reator capilar são apresentados na Figura 22. Os ajustes realizados foram feitos apenas na primeira esfera de coordenação e os parâmetros ajustados encontram-se na Tabela 16.

Figura 22: Transformada de Fourier dos espectros da borda k do cobre coletados durante as medidas utilizando o reator capilar.



Toda a análise foi realizada na temperatura de 250°C para as diferentes composições das atmosferas reacionais (Tabela 2 – seção 4.3.4.2). Nota-se que na atmosfera contendo apenas de hidrogênio (Espectro azul - Figura 22) a amostra está completamente reduzida, sem nenhuma contribuição de oxigênio conforme os parâmetros ajustados (Tabela 16). Porém ao adicionar água na atmosfera reacional observa-se uma reoxidação das amostras através do aparecimento de um pico na região de 1,0 a 2,0Å referente à contribuição Cu-O. Por meio do ajuste dos espectros de EXAFS obtém-se que o número de coordenação Cu-O na amostra nesta atmosfera reacional é de 0,96 (Tabela 16). E, por fim, quando se retornou para uma atmosfera redutora, contendo CO e H₂, observa-se que amostra apresenta características estruturais semelhantes a características presentes na atmosfera contendo apenas H₂.

Nos testes utilizando o reator capilar trabalhou-se com uma razão H₂O:CO = 1:1 e os experimentos tiveram duração de cerca de 12 horas. Durante a reação no reator tubular, a relação H₂O:H₂ variou de acordo com a temperatura considerando que a produção de

hidrogênio está ligada à atividade do catalisador que, por sua vez, está relacionada também à temperatura de reação. Portanto comparado os resultados obtidos em ambos os tipos de reator, conclui-se que atmosfera reacional influencia o grau de oxidação dos catalisadores.

Tabela 16: Parâmetros ajustados dos espectros de EXAFS das amostras quando submetidas à diferentes composição de reagentes em um reator capilar.

Atmosfera Reacional	H ₂	H ₂ :H ₂ O	H ₂ :CO
Reduced Chi-Square		13,5	
E₀ (eV)		-1,16 (1,08)	
Amp_C		0.94 (±0.04)	
Amp_O		0.76 (±0.046)	
N_C	7,16 (±1,13)	5,79 (±1,02)	7,33 (±0,39)
N_O	--	0,96 (0,29)	--
r₁	2,49 (±0,007)	2,50 (±0,007)	2,49 (±0,007)
r₀	--	1,88 (±0,02)	--
σ²₁	0,015 (±0,001)	0,015 (±0,001)	0,015 (±0,001)
σ²_o	--	0,007 (±0,003)	--

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção, partícula; Amp = .N = número de coordenação das amostras, r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller; Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O.

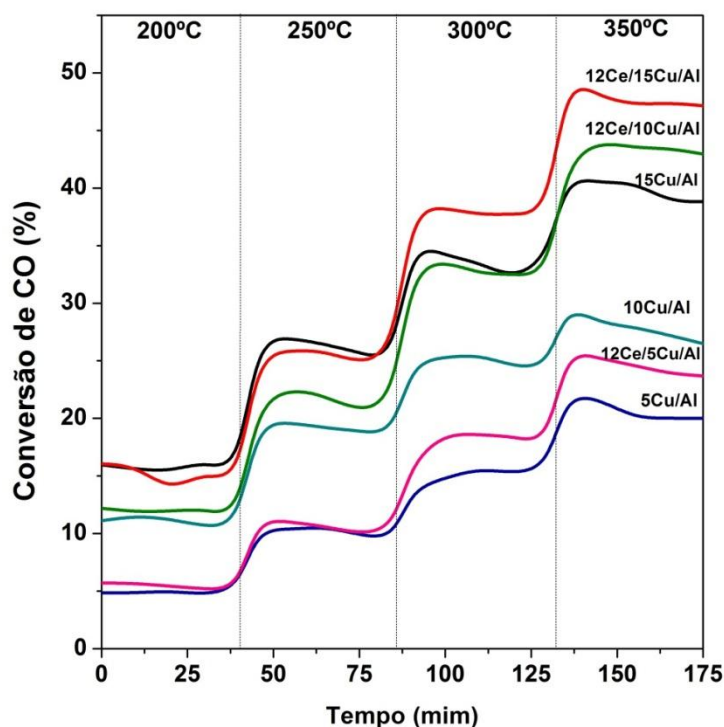
E por fim nota-se que o estado de oxidação das espécies presentes no catalisador é reversível, uma vez que após a etapa com atmosfera oxidante (H₂O:H₂ = 1) a qual tem-se claramente a presença de espécies de Cu oxidadas (Tabela 16), elas retornam ao estado completamente reduzido quando submetidas à uma segunda atmosfera redutora contendo CO e H₂, o mesmo estado de oxidação observado quando se tinha apenas H₂ na atmosfera reacional (primeira atmosfera utilizada – Tabela 16). Este comportamento reversível dos catalisadores de Ce/Cu/Al também foi observado por Silversmit et al [74]. Investigaram-se ciclos de oxidação e redução em catalisadores de Cu/Ce/Al por meio de estudos de XAS. Os autores observaram que ao término de cada ciclo de oxidação a amostras encontravam-se totalmente oxidadas, e a estrutura do Cu metálico desenvolvia-se após cada etapa de redução, indicando a reversibilidade da estrutura local do Cu neste catalisadores.

5.6 Testes Catalíticos

A Figura 23 apresenta as conversões de CO obtidas durante a reação de WGS, após o pré-tratamento em H₂, para as amostras suportadas em alumina em função do tempo e da temperatura. A frequência de reação (TOF, do inglês: *turnover frequency*) foi calculada nas diferentes temperaturas utilizadas, como apresentado na seção 4.4 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17.

A partir dos dados de conversão de CO apresentados na Figura 23, nota-se que a conversão de CO aumenta com o teor de cobre nos catalisadores, independentemente se estes são ou não promovidos pela céria. Tal fato é esperado uma vez que se tem maior densidade de sítios ativos nos catalisadores com maior teor de Cu.

Figura 23: Conversão de CO em função do tempo e da temperatura dos catalisadores XCu/Al₂O₃ e 12Ce/XCu/Al₂O₃ (X= 5,10 e 15% m/m) quando submetidos a reação de WGS (3H₂O: 1CO, SV = 0,018 g s/cm³).



Ao comparar as amostras com mesmo teor de cobre, observa-se que a adição da céria resultou em um aumento da conversão de CO e este aumento de conversão do CO é mais evidente nas temperaturas de 300 e 350°C (Figura 23).

Para avaliar as atividades catalíticas por sítio ativo no catalisador, calculou-se a frequência de reação, pois assim é possível uma comparação entre os catalisadores de forma a

minimizar o efeito do aumento do número de sítios pelo aumento do teor de Cu nas amostras, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Valores de frequência de reação para os catalisadores nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C.

Amostra	TOF (s ⁻¹)			
	200°C	250°C	300°C	350°C
5Cu/Al	0,008	0,018	0,027	0,037
10Cu/Al	0,010	0,018	0,023	0,026
15Cu/Al	0,010	0,017	0,022	0,026
12Ce/5Cu/Al	0,009	0,018	0,031	0,042
12Ce/10Cu/Al	0,010	0,020	0,030	0,039
12Ce/15Cu/Al	0,010	0,016	0,024	0,031

A partir dos dados de TOF apresentados na Tabela 17 nota-se que nas temperaturas de 200 e 250°C não há diferença significativa entre as frequências de reação das amostras, independentemente se estas são promovidas ou não com o óxido de cério.

Para as amostras não promovidas com cério nas temperaturas de 300 e 350 °C observa-se que os catalisadores com menor teor de Cu apresentam maior frequência de reação (Tabela 17). Em ordem crescente do teor de Cu (de 5 a 15%) a taxa de reação apresenta os valores de 0,027, 0,023 e 0,022 s⁻¹, respectivamente na temperatura de 300°C. A 350°C, esta taxa diminui em ordem crescente dos teores de cobre (de 5 a 15%) para os valores de 0,037, 0,026 e 0,026 s⁻¹, respectivamente.

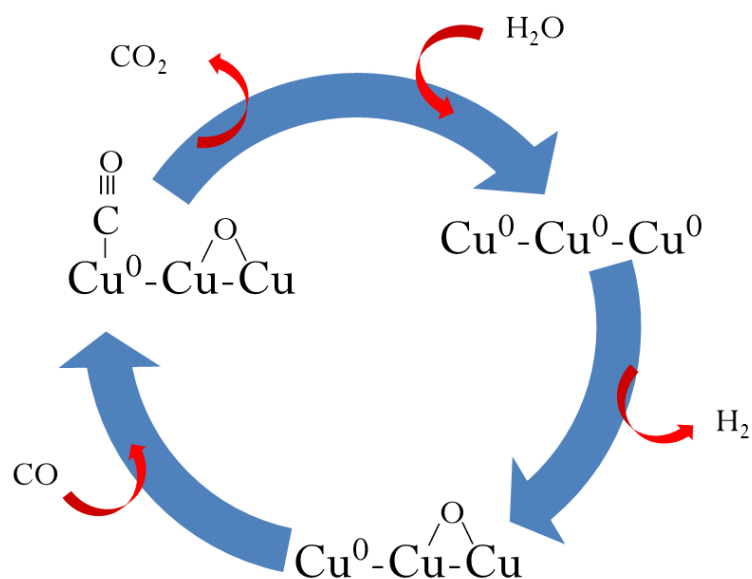
Tem-se então que as amostras com menor tamanho de partícula (Tabela 12) são as que apresentam maior atividade. Esta maior atividade estaria correlacionada com a maior presença do óxido na superfície dos catalisadores com menor teor de cobre. Sabe-se que água é ativada mais facilmente na presença de oxigênio na superfície e, ainda, como esta é a etapa limitante do processo [17], os catalisadores capazes de ativar a água mais facilmente serão aqueles que deverão apresentar maior atividade catalítica, como pode ser visto com os dados obtidos (Tabela 17).

Considerando que: i) as amostras com menor teor de cobre apresentam os menores tamanhos de partículas; ii) as partículas menores se oxidam mais facilmente; iii) os valores de TOF diminuem com o aumento do teor de Cu e iv) dentro do modelo de partícula proposto, no qual o óxido de cobre (Cu₂O) encontra-se na superfície da partícula, propõe-se que o Cu₂O e Cu metálico encontram-se estabilizados na superfície do catalisador após a redução. O CO

seria oxidado pelo oxigênio da espécie de Cu_2O , criando assim uma deficiência de oxigênio na superfície diminuindo a estabilidade inicial das espécies Cu^+ e Cu^0 , gerando assim um sítio ativo para ativação da água (Figura 24).

A relação direta entre o TOF da reação e o tamanho de partícula também é proposto por Knapp et al. [17]. Neste trabalho foram avaliados catalisadores de Cu suportados em alumina com diferentes tamanhos de partícula submetidos na reação de WGS. As partículas de Cu possuíam tamanhos entre 0,70 a 2,1 nm e as amostras com maior taxa de reação foram aquelas com tamanho intermediário de partícula de 1,1 nm e com aproximadamente 20% do Cu na sua forma oxidada. Os autores ainda mostraram que a taxa de reação diminui para valores maiores ou menores de acordo com o estado oxidação do Cu. Desta forma eles concluíram que não somente o tamanho de partícula, mas a estrutura do catalisador é importante na determinação da taxa de reação.

Figura 24: Esquema do mecanismo reacional na superfície Cu-Cu/Cu-O-Cu.



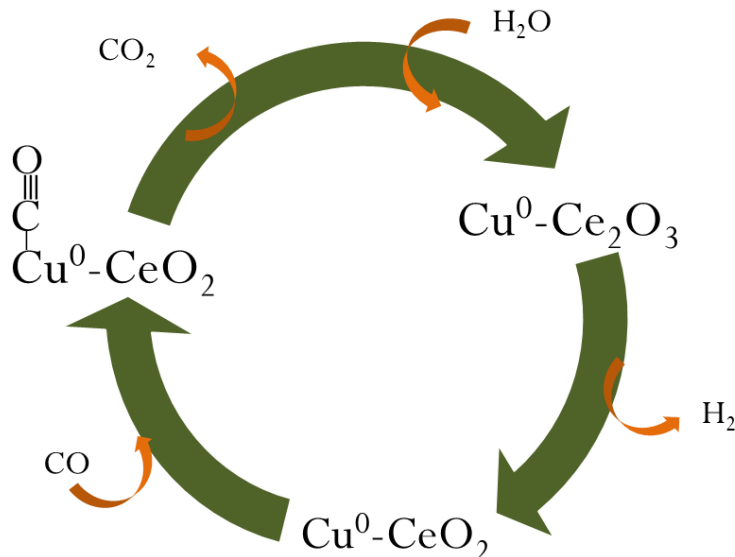
Os dados da taxa de reação apresentados na Tabela 17, ressaltam os dados observados na Figura 23, os quais evidenciam que a taxa de reação das amostras promovidas com céria é maior dos que aquelas não promovidas com a mesma carga de Cu e que esta diferença é evidenciada nas temperaturas de 300 e 350°C. Sabe-se que a céria sozinha não apresenta atividade para a reação de WGS, já o Cu metálico é ativo na reação, contudo os catalisadores bifuncionais Cu-Ce são mais ativos [11].

Todavia a maior atividade das amostras promovidas com céria não pode estar relacionada com o aumento da camada oxidada nas partículas de Cu, uma vez que, não se observou um aumento da contribuição de oxigênio com a adição da céria (Tabelas 11, 13 e 14).

Tais fatos sugerem que a água estaria sendo ativada nas vacâncias de oxigênio presentes na estrutura da céria parcialmente reduzida. Portanto a água se dissociaria na superfície da céria, formando H_2 e um oxigênio adsorvido. Este oxigênio seria transferido para a superfície do Cu metálico através de uma interface Cu-CeO₂ o qual oxidaria o CO adsorvido (Figura 25).

Nas amostras promovidas com céria nota-se que aumento do teor de Cu nas amostras resulta em uma diminuição da taxa de reação (Tabela 17). Tal fato poderia estar correlacionado ao fato de uma maior quantidade de cobre não está em contato com a céria e também pode estar correlacionado com a diminuição da camada oxidada com o aumento do tamanho de partícula nas amostras com maior teor de Cu.

Figura 25: Esquema do mecanismo reacional na interface Cu⁰/CeO₂

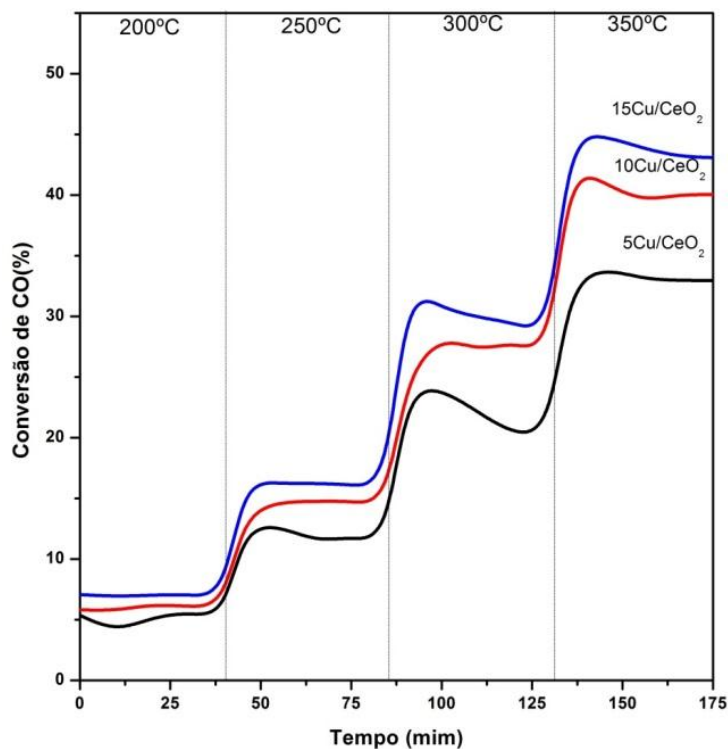


Desta forma a reação pode ocorrer por três caminhos: (i) na superfície Cu-Cu/Cu-O-Cu; (ii) na interface Cu-Cu/CeO₂; (iii) na superfície do Cu metálico. Portanto tem-se que a atividade catalítica final será influenciada pela frequência de reação em cada um destes sítios.

A Figura 26 apresenta a conversão de CO em função do tempo e da temperatura para amostras suportadas em céria. Não foi possível realizar análises de EXAFS *in situ* para estas

amostras devido à indisponibilidade de tempo nas linhas de Luz no LNLS. Portanto não foram realizados os cálculos de TOF para estas amostras.

Figura 26: Atividade catalítica dos catalisadores XCu/CeO_2 ($X = 5, 10$ e 15% m/m) quando submetidos a reação de deslocamento gás-água ($3\text{H}_2\text{O}:\text{1CO}$, $\text{SV} = 0,018 \text{ g s/cm}^3$).



Observa-se que a variação da conversão de CO em função do teor de Cu é bem menos intensa do que quando se compara com as amostras suportadas em alumina. Quando se compara as conversões de CO entre as amostras suportadas em alumina (Figura 23) com as suportadas em céria (Figura 26). E ainda comparando-se as amostras com o mesmo teor de Cu nos dois suportes três observações são feitas:

- (i) Nas amostras com 5% de Cu, as amostras suportadas em céria apresentaram maior conversão de CO do que as amostras suportadas em alumina, exceto sob temperatura de reação a 250°C, cujas conversões apresentam-se semelhantes;
- (ii) Já nas amostras com 10% de Cu a amostra suportada em alumina apresenta maior conversão de CO apenas na temperatura de 250°C, enquanto que nas demais temperaturas estes valores são próximos.

- (iii) Ao mesmo tempo a conversão de CO da amostra com 15% de Cu suportada em alumina é mais ativa em todas as temperaturas, contudo esta diferença entre as conversões diminui à medida que a temperatura aumenta.

Um fato interessante que pode ser inferido destas observações é que é possível sintetizar catalisadores com baixa quantidade céria (suportados em alumina), com atividade catalítica superior ou igual à das amostras suportadas em céria mássica, e que esta correlação irá depender da quantidade de Cu presente nestes catalisadores.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho sintetizaram-se catalisadores de Cu/Al₂O₃ promovidos com CeO₂. A alumina foi sintetizada pelo método sol-gel e os metais foram impregnados sobre o suporte. O método de preparação utilizado resultou em partículas de Cu altamente dispersas sobre o suporte com tamanho de partícula inferior a 0,91 nm.

O recobrimento da alumina pelo CuO influencia na cristalização da céria com estrutura do tipo fluorita e com tamanhos de cristalito de 3,4, 4,5 e 7,4 nm para as amostras com 5, 10 e 15% de Cu, respectivamente.

Amostras calcinadas promovidas com cério não revelaram diferenças na temperatura da redução em relação das amostras não promovidas, indicando que a interação Cu-O-Al foi determinante na redução das amostras.

Os resultados de EXAFS sugeriram que as partículas de Cu apresentam um núcleo reduzido recoberto por uma camada Cu₂O. A camada de óxido não se altera com a adição do cério sobre os catalisadores Cu/Al₂O₃. As partículas de cobre apresentaram tamanho entre 0,65 e 0,91 nm nas amostras reduzidas. O grau de oxidação da partícula aumenta com a diminuição do tamanho da partícula e também depende da temperatura e composição da mistura reacional.

Os testes catalíticos revelaram que nas amostras não promovidas com céria a frequência de reação (TOF) aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, esta diferença fica mais evidente acima de 300°C. A maior atividade pode estar relacionada à maior quantidade do par redox Cu⁺/Cu⁰ nas amostras com menor tamanho de partícula (menores teores de Cu) uma vez que a presença de oxigênio na superfície facilita a ativação da água.

A adição da céria não traz um aumento de grau de oxidação das partículas de Cu, logo o aumento de atividade foi atribuído à ativação da água na superfície da céria seguida da transferência dos átomos de oxigênio para a superfície do cobre metálico, através de uma interface Cu-O-Ce, o qual irá oxidar o CO, evidenciando, desta forma, o mecanismo redox.

E por fim, pode-se obter catalisadores com baixos teores de cério (céria suportada em alumina) com atividades catalíticas semelhantes aos catalisadores suportados em céria *bulk* quando o teor de Cu é de 10 e 15% m/m.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WANG, X. et al. In situ studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria. **Journal of Physical Chemistry**. v. 110, p. 428-434, 2006.
- [2] RATNASAMY,C., WAGNER, J.P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v.51, p.325-440,2009.
- [3] KUGAI, J. et al. Oxygen-enhanced water gas shift on ceria-supported Pd-Cu and Pt-Cu bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 277, p. 46-53, 2011.
- [4] QI, X.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activity and stability of Cu-CeO₂ catalysts in high temperature water-gas shift reaction for fuel-cell applications. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 43, p.3055-3062, 2004.
- [5] DECARNE,C.E. et al. Characterization of cerium and copper species in Cu-Ce-Al oxides systems by temperature programmed reduction and electron paramagnetic resonance. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2349-2356, 2004.
- [6] BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 107-114, 1998.
- [7] PANAGIOTOPOULOU, P., PAPAVALIIOU, J., AVGOUROPOULOS, G.,IOANNIDES, T. ; KONDARIDES, D. I. Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.16-22, 2007.
- [8] LUENGNARUEMITCHAI, A., OSUWAN, S. ; GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts. **Catalysis Communications**, v.4, p.215-221, 2003.
- [9] FU, Q.; WEBER, A.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature water-gas shift. **Catalysis Letters**, v. 77, p. 87-95, 2001.

- [10] ANDREEVA, D., et al. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p.153–160, 2007.
- [11] RODRIGUEZ, J.A. et al. Water gas shift Reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO₂ (111) and ZnO (0001): Intrinsic Activity and importance of support interactions. **Angewandte Chemie**, v.46, p.1329-1332, 2007.
- [12] RODRIGUEZ, J.A. et al. Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides. **Catalysis Today**, v.143, p. 45–50, 2009.
- [13] LAMPE, U., GERBLINGER, J. E HANS, M. Comparison of transient response of exhaust-gas sensors based on thin films of selected metal oxides. **Sensors and Actuators B**, v.7, p. 787-791, 1992.
- [14] ZHU, T, et al. Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄. **Catalysis Today**, v. 50, p. 381 – 397, 1999.
- [15] LIU, Y. et al. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/CeO₂ catalysts derived from Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x} precursors. **Catalysis Communication**, v. 2, p. 195-200, 2001.
- [16] HOCEVAR, S. et al. CWO of phenol on two differently prepared CuO–CeO₂ catalysts **Applied Catalysis B**, v. 28, p. 113 – 125, 2000.
- [17] KNAPP,R. et al. Water-gas shift catalyst based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v.276, p.280-291, 2010.
- [18] LI,Y. et al. Low temperature water-gas shift reaction over Cu – and Ni – loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B**, v.27, p.179-191, 2000.
- [19] BARRIO,L. et al. Unraveling the active site in copper-ceria systems for the water-gas shift reaction: in situ characterization of an inverse powder CeO_{2-x}/CuO-Cu catalyst. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 3580-3587, 2010.

- [20] KORYABKINA, N.A. et al. Determination of kinetic parameters for the water–gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. **Journal of Catalysis**, v. 217, p. 233-239, 2003.
- [21] SI, R. et al. Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu-CeO₂ catalysis. **Catalysis Today**, v.180, p.68-80, 2012.
- [22] JACOBS, G. Water-gas shift comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. **Applied Catalysis A: General**. v.258, p.203-214, 2004.
- [23] GOKHALE, A.A. et al. On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper. **JACS**, v.130, p.1402-1414, 2008.
- [24] PANAGIOTOPOULOU, P. *et al.* Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.16 - 22, 2007.
- [25] JACOBS, G. et al. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the reduction of ceria and consequences for catalyst design. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 449 - 512, 2005.
- [26] WANG, X. et al. Ceria-based catalysts for the production of H₂ through the water-gas-shift reaction: Time-resolved XRD and XAFS studies. **Topic in Catalysis**, v.49, p.81-88, 2008.
- [27] LINGANISO, L.Z. et al. Low –Temperature Water-Gas Shift Doping Ceria Improves Reducibility and Mobility of O-Bound Species and Catalyst Activity. **Catalysis Letters**, v.141, p. 723-1731, 2011.
- [28] FORD, P.C. - The Water Gas Shift Reaction: Homogeneous Catalysis by Ruthenium and Other Metal Carbonyls. **Accounts of Chemical Research**, V.14, p. 31-37, 1981.
- [29] BURCH, R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v.8, p. 5483 – 5500, 2006.

- [30] TIBILETTI, D et al. DFT and in-situ EXAFS investigation of gold/ceria zirconia low temperature water gas shift catalysts: Identification of the nature of active form of gold. **Journal. of Physical. Chemistry B**, v. 109,p.22553–22559, 2005.
- [31] HARUTA, M., YAMADA, N., KOBAYASHI, T., IJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal. of Catalysis**, v.115, p.301–309, 1989.
- [32] NUTTER, R. M.V., COLEMAN, J.S., LUND, C.R.F. DFT models for active sites on high temperature water gas shift catalysts. **Journal of Molecular. Catalysis A: Chemical**, v. 292, p. 76–82, 2008.
- [33] BURCH, R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction:activity, structure and reaction mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.8, p.5483-5500, 2006.
- [34] THINON, O. et al.Screening of bifunctional water gas shift catalysts. **Catalysis Today**, v. 137, p.29–35, 2008.
- [35] DJINOVIC ,P., BATISTA, J.,PINTAR, A. Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 23–33, 2008.
- [36] LUENGNARUEMITCHAI, A., OSUWAN, S. ; GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts. **Catalysis Communications**, v.4, p.215-221, 2003.
- [37] TIBILETTI, D., et al. A. An investigation of possible mechanisms for the water-gas shift reaction over a ZrO₂-supported Pt catalyst. **Journal of Catalysis**, v.244, p.183-191, 2006.
- [38] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO₂, in relation to reactant-promoted mechanism. **Journal of Catalysis**, v.136, p.493-503, 1992.

- [39] PANAGIOTOPOULOU, P., et al. Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.16-22, 2007.
- [40] SANDOVAL, A., et al.. .Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, v.278, p.200-208, 2007.
- [41] SUN, Y. et al. High temperature water–gas shift Cu catalysts supported on Ce–Al containing materials for the production of hydrogen using simulated coal-derived syngas. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 304 – 309, 2010.
- [42] SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**,v.100, p.77-92, 1988.
- [43] BARRERA, A., VINIEGRA, M., BOSCH, P., LARA, V. H. ; FUENTES, S. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NOreduction by H₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.34, p.97-111, 2001.
- [44] HENCH, L.L. WEST, J.K. The Sol-Gel process. **Chemical. Review**, v,90, p.33-72, 1990.
- [45] WARD, D. A., KO, E. I. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 34, p. 421-433, 1995
- [46] CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação (Mestrado). UNICAMP, Campinas, 2004.
- [47] DIAGNE, C.,et al. Water gas shift reaction over chromia-promoted magnetite, use of Temperature programmed-desorption and chemical trapping in the study of the reaction mechanism. **Reaction, Kinetic Catalysis. Letters**, v. 42, p. 25–31, 1990.
- [48] DAVYDOV, A. Formate Anions. **Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces**, v.56, p. 447–453.
- [49] DAVYDOV, A.V. et al., N.A. Associative mechanisms of the water gas shift reactions. **Doklady Akademii Nauk** , v.236, p. 1402, 1977.

- [50] VAN HERWIJNEN, T., de Jong, W.A. Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO:1. Kinetics of the forward and reverse CO shift reactions. **Journal of Catalysis**, v. 63, p. 83–93, 1980.
- [51] VAN HERWIJNEN, T., GUCZALSKI, R.T., DE JONG, W.A. (1980) Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/ZnO:II. Kinetics of the decomposition of formic acid. *J. Catal.*, 63(1), 94–101
- [52] RHODES, C., HUTCHINGS, G. J, WARD, A. M. Water gas shift reaction: Finding the mechanistic boundary, **Catalysis. Today**, v. 23, p. 43–58,1995
- [53] SHIDO, T., IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water gas shift reaction on CeO₂ in relation to reactant promoted mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 136, p. 493–503, 1992
- [54] SHIDO, T, IWASAWA, Y. Reactant promoted reaction mechanism for water gas shift reaction on Rh-doped CeO₂. **Journal. Catalysis**, v. 141, p. 71–81, 1993.
- [55] JACOBS, G., et al. Low temperature water gas shift: Kinetic isotope effect observed for decomposition of surface formates for Pt-ceria catalysts. **Applied. Catalysis.A: General**, v. 269, p. 63–73, 2004.
- [56] JACOBS, G., CRAWFORD, A.C., DAVIS, B.H. Water gas shift: Steady state isotope switching study of the water gas shift reaction over Pt-Ceria using in-situ DRIFTS. **Catalysis. Letters.**, v. 100, p. 147–152, 2005.
- [57] NAKAMURA,J. CAMPBELL, J.M., CAMPBELL C. T. Kinetics and Mechanism of the Water-gas Shift Reaction Catalysed by the Clean and Cs-promoted Cu(II0) Surface: A Comparison with Cu(II1). **J.Chem.Soc. Faraday Trans. SOC. FARADAY TRANS.**, v.86, p. 2725 - 2734, 1990.
- [58] LIU, P. ; RODRIGUEZ, J. A. Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles andsurfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v.126, p.164705-164708, 2007.

- [59] LI, L. et al. Water–Gas Shift Reaction over CuO/CeO₂ Catalysts: Effect of the Thermal Stability and Oxygen Vacancies of CeO₂ Supports Previously Prepared by Different Methods. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 3-4, p. 532-540, 2009.
- [60] GAWADE,P. et al. The role of support morphology and impregnation medium on the water gas shift activity of ceria-supported copper catalysts. **J. Phys. C**, v. 114, p. 18173-18181, 2010.
- [61] GRUNWALDT, J.D.. *In situ* investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 194,p. 452-460, 2000.
- [62] HANSEN, P. L.; et al. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. **Science**, v. 295, n. 5562, p. 2053-2055, 2002.
- [63] GUO, N. et al. Determination of CO, H₂O and H₂ coverage by XANES and EXAFS on Pt and Au during water gas shift reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2010, 12, 5678–5693
- [64] VARQUEZ, A et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂ and pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 167, p. 91 -99, 2001.
- [65] Disponível em: <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>.
- [66] FRENKEL, A. Solving the 3D structure of metal nanoparticles. **Zeitschrift Für Kristallographie**, v.222, p. 605 – 611, 2007.
- [67] FRENKEL, A. et al. Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry** , v.4, :p.23-39, 2011.
- [68] MONTEJANO-CARRIZALES, J.M. AGUILERA-GRANJA,F. MÓRAN-LOPEZ,J.L. **Direct enumeration of the geometrical characteristics of clusters**. Nanostructured material, v.8, p. 269-287, 1997.

- [69] MEIRA, D.M. Síntese e Caracterização de nanocatalisadores de platina suportados aplicados à reação de reforma do Metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.
- [70] RODRIGUEZ, J.A. et al. Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H₂ with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction. **JACS**, v. 124, p.346 – 354, 2002.
- [71] PRADHAN, S. et al Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity. **Catalysis Today**, v.141, p. 72 – 76, 2009.
- [72] NAGAI, Y. et al. *In Situ Redispersion of Platinum Autoexhaust Catalysts: An On-Line Approach to Increasing Catalyst Lifetimes?. **Angewandte Chemie**, v.47, p. 9303 -9306, 2008.
- [73] LAI, X. GOODMAN, D.W. Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, p. 33 – 50, 2000.
- [74] SILVERMIST, G. et al. In-situ XAS study on the Cu and Ce local structure changes in a CuO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst under propane reduction and re-oxidation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 1274 – 1284, 2009.

APENDICE A
Parâmetros de EXAFS ajustados

Tabela A-1: Parâmetros ajustados das amostras reduzidas.

	5Cu/Al	10Cu/Al	15Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al	12Ce/15Cu/Al
E₀ (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,06 (±0,56)	1,39 (±0,74)	0,88 (±0,40)	0,54 (±1,05)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)
NC	6,13 (±0,56)	6,88 (±0,34)	7,54 (±0,35)	5,57 (±0,72)	6,74 (±0,31)	7,26 (±0,40)
NO	0,79 (±0,14)	0,54 (±0,17)	0,26 (±0,07)	0,80 (±0,35)	0,50 (±0,11)	0,28 (±0,11)
r₁ (Å)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,01)	2,49 (±0,00)	2,49 (±0,01)
r₂ (Å)	3,52 (±0,02)	3,53 (±0,02)	3,53 (±0,02)	3,52 (±0,04)	3,52 (±0,02)	3,52 (±0,03)
r₃ (Å)	3,73 (±0,023)	3,75 (±0,017)	3,75 (±0,015)	3,74 (±0,042)	3,74 (±0,017)	3,74 (±0,028)
r₄ (Å)	4,26 (±0,02)	4,26 (±0,02)	4,26 (±0,02)	4,26 (±0,04)	4,25 (±0,02)	4,25 (±0,03)
r₅ (Å)	4,43 (±0,04)	4,40 (±0,02)	4,42 (±0,02)	4,42 (±0,05)	4,41 (±0,03)	4,42 (±0,03)
r₆₋₇ (Å)	4,77 (±0,04)	4,75 (±0,02)	4,76 (±0,02)	4,77 (±0,05)	4,75 (±0,03)	4,76 (±0,03)
r₈₋₁₄(Å)	5,02 (±0,03)	5,04 (±0,03)	5,03 (±0,02)	5,01 (±0,04)	5,02 (±0,03)	5,01 (±0,03)
R₀ (Å)	1,87 (±0,01)	1,89 (±0,02)	1,89 (±0,02)	1,86 (±0,01)	1,90 (±0,02)	1,87 (±0,03)
σ²₁ (Å²)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,000)	0,018 (±0,001)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,000)
σ²₂₋₄ (Å²)	0,031 (±0,004)	0,030 (±0,003)	0,032 (±0,002)	0,036 (±0,007)	0,032 (±0,003)	0,032 (±0,004)
σ²₅₋₇ (Å²)	0,028 (±0,006)	0,026 (±0,003)	0,025 (±0,003)	0,027 (±0,008)	0,029 (±0,005)	0,025 (±0,005)
σ²₈₋₁₄ (Å²)	0,027 (±0,004)	0,030 (±0,003)	0,029 (±0,002)	0,029 (±0,006)	0,032 (±0,004)	0,029 (±0,005)
σ²_o (Å²)	0,005 (±0,001)	0,007 (±0,003)	0,004 (±0,002)	0,005 (±0,001)	0,009 (±0,002)	0,004 (±0,002)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; Amp = S₀²; N = número de coordenação das amostras; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller. Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento de raios X. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O.

Tabela A-2: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 300°C.

	5Cu/Al	10Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al
E₀ (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,39 (0,74)	0,89 (±0,40)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)
N_C	6,50 (±0,56)	7,86 (±0,39)	6,62 (±0,31)	7,46 (±0,45)
N_O	1,02 (±0,17)	0,55 (±0,18)	1,05 (±0,46)	0,59 (±0,11)
r₁ (Å)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,01)	2,50 (±0,00)
r₂ (Å)	3,53 (±0,02)	3,53 (±0,02)	3,53 (±0,03)	3,53 (±0,01)
r₃ (Å)	3,75 (±0,02)	3,75 (±0,02)	3,75 (±0,03)	3,75 (±0,01)
r₄ (Å)	4,27 (±0,02)	4,28 (±0,02)	4,28 (±0,03)	4,28 (±0,01)
r₅ (Å)	4,35 (±0,02)	4,41 (±0,02)	4,42 (±0,04)	4,42 (±0,03)
r₆₋₇ (Å)	4,76 (±0,02)	4,76 (±0,02)	4,76 (±0,04)	4,76 (±0,04)
r₈₋₁₄ (Å)	5,04 (±0,02)	5,04 (±0,02)	5,04 (±0,03)	5,04 (±0,03)
r_o (Å)	1,87 (±0,01)	1,89 (±0,02)	1,88 (±0,01)	1,88 (±0,02)
σ₁² (Å²)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,000)	0,017 (±0,000)
σ₂₋₄² (Å²)	0,031 (±0,004)	0,030 (±0,002)	0,032 (±0,005)	0,031 (±0,002)
σ₅₋₇² (Å²)	0,023 (± 0,003)	0,023 (±0,003)	0,024 (±0,004)	0,024 (±0,002)
σ₈₋₁₄² (Å²)	0,0262 (±0,003)	0,026 (±0,002)	0,026 (±0,004)	0,028 (±0,003)
σ_o² (Å²)	0,005 (±0,001)	0,007 (±0,003)	0,005 (±0,001)	0,009 (±0,002)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; Amp = S₀²; N = número de coordenação das amostras; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller. Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento de raios X. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O.

Tabela A-3: Parâmetros ajustados das amostras em reação a 350°C.

	5Cu/Al	10Cu/Al	12Ce/5Cu/Al	12Ce/10Cu/Al
E₀ (eV)	0,73 (±0,58)	1,39 (±0,41)	1,39 (±0,74)	0,89 (±0,40)
Amp_C	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)	0,94 (±0,04)
Amp_O	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)	0,76 (±0,05)
N_C	7,11 (±0,73)	7,85 (±0,54)	7,26 (±0,26)	7,39 (±0,50)
N_O	0,51 (±0,20)	0,32 (±0,16)	0,47 (±0,03)	0,29 (±0,08)
r₁(Å)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,00)	2,50 (±0,00)	2,49 (±0,00)
r₂(Å)	3,51 (±0,03)	3,54 (±0,02)	3,53 (±0,03)	3,53 (±0,02)
r₃(Å)	3,73 (±0,02)	3,76 (±0,02)	3,76 (±0,03)	3,75 (±0,03)
r₄(Å)	4,26 (±0,03)	4,28 (±0,02)	4,28 (±0,03)	4,28 (±0,02)
r₅(Å)	4,42 (±0,04)	4,41 (±0,02)	4,42 (±0,03)	4,41 (±0,02)
r₆₋₇(Å)	4,76 (±0,04)	4,76 (±0,02)	4,76 (±0,03)	4,76 (±0,02)
r₈₋₁₄(Å)	5,03 (±0,03)	5,04 (±0,02)	5,04 (±0,03)	5,03 (±0,02)
r_o(Å²)	1,86 (±0,016)	1,88 (±0,020)	1,87 (±0,018)	1,88 (±0,020)
σ²₁(Å²)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,001)	0,017 (±0,004)	0,017 (±0,001)
σ²₂₋₄(Å²)	0,0312 (±0,004)	0,031 (±0,003)	0,031 (±0,004)	0,032 (±0,003)
σ²₅₋₇(Å²)	0,028 (±0,006)	0,025 (±0,003)	0,025 (±0,004)	0,025 (±0,003)
σ²₈₋₁₄(Å²)	0,027 (±0,004)	0,028 (±0,003)	0,028 (±0,004)	0,029 (±0,003)
σ²_o(Å²)	0,004 (±0,003)	0,004 (±0,004)	0,005 (±0,001)	0,005 (±0,003)

E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção; Amp = S₀²; N = número de coordenação das amostras; r = distância de ligação; σ² = fator Debye Waller. Os números subscritos estão relacionados aos caminhos no processo de espalhamento de raios X. O subscrito O relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-O.