

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**CATALISADORES À BASE DE Cu, Zn, Al E Ce
APLICADOS À REAÇÃO DESLOCAMENTO
GÁS-ÁGUA.**

Laís Reis Borges

São Carlos

2014

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**CATALISADORES À BASE DE Cu, Zn, Al E Ce
APLICADOS À REAÇÃO DESLOCAMENTO
GÁS-ÁGUA.**

Laís Reis Borges

Dissertação apresentada ao Programa 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 Mansur Assaf

São Carlos

2014

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

B732cb Borges, Laís Reis.
 Catalisadores à base de Cu, Zn, Al e Ce aplicados à
 reação deslocamento gás-água / Laís Reis Borges. -- São
 Carlos : UFSCar, 2014.
 106 f.

 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2014.

 1. Catálise. 2. Cobre. 3. Zinco. 4. Alumínio. 5. Cério. 6.
 Reação de deslocamento gás-água. I. Título.


CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LAÍS REIS BORGES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26
DE MARÇO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Tatiana de Freitas Silva
USP



Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar

Não existe nada de completamente errado no mundo, mesmo um relógio parado, consegue estar certo duas vezes por dia.

Paulo Coelho

*Dedico aos amigos e
familiares que sempre
estiveram ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf pela orientação e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

Aos Profs. Dr. José Maria e Dilson que contribuíram para meu aprendizado sobre a catálise.

À Alexandra, Rômulo, Espanhol pelo auxílio técnico.

Ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela disposição de equipamentos e ao Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa/ UFSCar) pelas análises de Fluorescência de raios X.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fornecimento da bolsa.

À Dr. Tatiana por ensinar a operar a linha de reação e por sempre se prontificar a me ajudar.

À Cristiane Maciel, Silmara, Janete por me acolherem no grupo e por compartilhar as dificuldades no laboratório e noites intermináveis no Laboratório de Luz, Síncrotron.

À minha amiga Laura Lorena pelo companheirismo e por dividir mais uma conquista.

À todos integrantes do LabCat pela companhia no laboratório e confraternizações.

À Morgana e Janaína por compartilhar momentos de estudos, conversas, baladas e pela amizade verdadeira construída.

Em especial ao Jorge Burak, um grande amigo, irmão, companheiro dentro e fora do laboratório, que me deu força para vencer os desafios desses dois anos, e ao por ter compartilhado momentos inesquecíveis de muita diversão.

Aos meus pais por toda dedicação, apoio, confiança e amor que me fortalece todos os dias da minha vida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuiu para este trabalho.

RESUMO

A reação de deslocamento gás-água é uma etapa importante no processo de produção e purificação de H_2 a partir de hidrocarbonetos. Comercialmente, para superar as limitações termodinâmicas e cinéticas, esta reação acontece em duas etapas, uma a temperatura mais alta (320°C a 450°C) e a outra a temperatura mais baixa (190°C a 250°C). Catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ são utilizados industrialmente para reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura na indústria química e petroquímica. Apesar de amplamente usados, ainda se encontram divergências quanto ao papel de cada metal nesse catalisador. Os papéis do Zn e do Al como promotores ou estabilizadores ainda não estão esclarecidos, além de controvérsias quanto à influência de alguns parâmetros na atividade. Este trabalho verifica a atividade do catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ na reação de deslocamento gás-água no intervalo de temperaturas de 150°C a 350°C e na razão molar $\text{CO:H}_2\text{O}$ de alimentação igual a 1:5. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação, variando os metais Zn e Al na presença de Cu, o teor de Al e a razão Cu/Zn. Além disso, foi adicionado CeO_2 como promotor. Observou-se um efeito sinérgico entre os metais Cu-Zn-Al na proporção (6:3:1) que levou a uma maior área superficial de Cu metálico e uma maior atividade quando comparado aos bimetálicos CuAl (6:1) e CuZn (6:1). Ao adicionar Ce ao trimetálico, uma maior atividade foi observada a partir de 250°C , temperatura na qual há a ativação do efeito de armazenamento de oxigênio, característico do óxido de cério, contudo, foi verificado uma redução na estabilidade. O teor de alumínio influenciou na estrutura precursora formada, a rosasita e malaquita. Essas estruturas foram formadas com baixos teores de Al e a hidrotalcita passou a substituir a mesma quando o teor de Al foi próximo a 11,4% (m/m). Um teor ótimo (16% Al (m/m)) foi encontrado dentre os catalisadores de hidrotalcita, a qual levou a uma maior conversão de CO e maior cristalinidade, contudo a atividade deste é próxima à do catalisador derivado das fases rosasita e malaquita (CuZnAl/6:3:1) em alta temperatura. O catalisador com razão Cu/Zn igual a dois apresentou maior atividade em temperaturas abaixo de 250°C em relação às razões um e três devido, provavelmente, à maior área metálica, enquanto que em alta temperatura, catalisadores com razões Cu/Zn mais altas alcançaram maiores conversões. Verificou-se também que a frequência de reação (TOF) não está relacionada diretamente com a dispersão/área superficial de

Cu^0 e que a cristalinidade do Cu e o teor de Cu são fatores que também influenciam na atividade da reação WGS.

ABSTRACT

The water gas-shift reaction (WGS) is an important step in the production process and purification of H_2 from hydrocarbon. Commercially, to overcome the thermodynamic and kinetic limitations, this reaction occurs in two steps, one at higher temperature ($450^\circ C$ to $320^\circ C$) and another step at lower temperature ($190^\circ C$ to $250^\circ C$). The catalyst $Cu/ZnO/Al_2O_3$ is used industrially for water gas-shift reaction at low temperature in the chemical and petrochemical industry. Although widely used, there are disagreements about the role of each metal in the catalyst, the role of Zn and Al as promoter or stabilizer is not clear and controversies about the influence of some parameters in the activity. This study verified the activity of the catalyst $Cu/ZnO/Al_2O_3$ in water gas-shift reaction in the range of temperature, $150^\circ C$ to $350^\circ C$, and the feed molar ratio of $CO: H_2$ equal to 1:5. The catalysts were prepared by co-precipitation method, and the effects of content of Al, ratio Cu/Zn and the CeO_2 addition was investigated. There was a synergistic effect between the metals Cu-Zn-Al at a ratio (6:3:1), which led to a larger surface area of Cu metallic, and a higher activity compared to the catalysts bimetallics: CuAl (6:1) and CuZn (6:1). By adding Ce to the tri-metallic compound a greater activity was observed at higher temperature than $250^\circ C$, caused by the activation of the effect of oxygen storage characteristic of cerium oxide, however it has been a reduction on stability. The quantity of Al influenced the precursor structure with formation of rosasita and malachite with low levels of Al, and hydrotalcite structure was observed when the Al content was higher than 11.4% (mass concentration). A great quantity of Al (16% (mass concentration)) was found among the hydrotalcite catalysts, which led to a higher conversion of CO and higher crystallinity, however this activity is almost the same of the catalyst derived from the structures malachite and rosasita ($CuZnAl/6:3:1$) at high temperature. The catalyst with $Cu/Zn=2$ presented higher activity at temperatures below $250^\circ C$, probably due to the higher metallic area, while at high temperature, catalysts with high ratios of Cu/Zn achieved higher conversions. Therefore, this study verifies that TOF (turn over frequency) isn't directly related with surface area of Cu^0 , the crystallinity and quantity of Cu are factors that influenced the activity of the WGS reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Atividade (A) e áreas superficiais (B) do catalisador coprecipitado - $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ preparado com NaOH a pH 9. (A) Reação, 100 mg; fluxo: $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 0.77/2.2/4.46/0.57/30$ ml min ⁻¹ . (B) Área superficial BET e área superficial do Cu metálico.	21
Figura 3.2 - Conversão de CO sobre catalisadores Cu-Mn. Condições de reação: H_2 37,5%; CO, 5,0%; H_2O , 25,0%; CO_2 , 12,5%; velocidade espacial 6400 h ⁻¹ (Tanaka et al., 2005).	30
Figura 3.3 - Passos da formação dos sólidos a partir do método a pH constante e variável.	33
Figura 3.4 - (a) Método de co-precipitação convencional e (b) método de co-precipitação modificado. (Budiman et al., 2013).	39
Figura 4.1 - Método de Hanawalt. (Kahn, 2013).	47
Figura 4.2 - Esquema da linha reação.	52
Figura 4.3 - Reator de leito fixo utilizado nos testes catalíticos.	52
Figura 5.1- Padrões de difração de raios x para diferentes conjuntos de metais não calcinados.	57
Figura 5.2 - Padrões de difração de raios x das amostras não calcinadas com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2 - 43%(m)).	58
Figura 5.3 - Padrões de difração de raios x das amostras não calcinadas com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1– 3% (m)).	59
Figura 5.4 - Padrões de difração de raios x para diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.	61
Figura 5.5 - Padrões de difração de raios x das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2 - 43%(m)).	62
Figura 5.6 - Padrões de difração de raios x das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m))	65
Figura 5.7 - Padrões de DRX <i>in situ</i> durante a redução com H_2 e a reação de deslocamento gás-água (ideal) para a amostra $\text{CuZnAl}/6:3:25$ calcinada a 350°C.	67
Figura 5.8 - Padrão de difração de raios X <i>in situ</i> durante a redução com H_2 e a reação de deslocamento gás-água (ideal) para a amostra CuZnAlCe calcinada a 350°C.	67

Figura 5.9 - Padrão de difração de raios X referente ao 6º e 9º difratograma da amostra CuZnAlCe calcinada a 350°C, analisada <i>in situ</i> durante a redução com H ₂ e a reação de deslocamento gás-água (ideal).	68
Figura 5.10 - Perfil de redução dos diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.	70
Figura 5.11 - Perfil de redução das amostras calcinadas a 350°C	72
Figura 5.12- Perfil de redução das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 com baixo teor de Al (1 – 3% (m)).....	75
Figura 5.13 - Perfis de redução e deconvolução dos picos dos diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.	76
Figura 5.14 - Perfis de redução e deconvolução dos picos das amostras calcinadas a 350°C	77
Figura 5.15 - Perfis de redução e deconvolução dos picos das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 com baixo teor de Al (1 – 3% (m))	78
Figura 5.16 - Propriedades físico-químicas versus teor de Al (2 - 43%(m)) e razão molar Cu/Zn=2.	83
Figura 5.17 - Propriedades físico-químicas versus razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m)).....	84
Figura 5.18 – Análise Termogravimétrica (Curva TG (a) e DTG (b)) dos hidroxicarbonatos precursores das amostras CuZnAl/6:3:1, CuZnAl/6:3:6 e CuZnAlCe/6:3:1:1.....	85
Figura 5.19 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura para os diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.	89
Figura 5.20 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2 - 43%(m))....	89
Figura 5.21 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m)).....	91
Figura 5.22 - Conversão de CO dos catalisadores CuZnAl/6:3:1 e CuZnAlCe/6:3:1:1 quando aplicados à reação shift real e ideal no intervalo de temperatura de 150 a 350°C.	95

Figura 5.23- Conversão de CO dos catalisadores CuZnAl/6:3:1, CuZnAlCe/6:3:1:1, CuZn/6:1; e CuAl/6:1 na reação de shift durante 24 horas a 350°C.....96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Mecanismo Redox.....	40
Tabela 3.2 – Síntese e Hidrogenação do formiato	41
Tabela 3.3 - Mecanismo Associativo	42
Tabela 4.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.....	44
Tabela 4.2- Lista de gases utilizados nas caracterizações e testes catalíticos	44
Tabela 5.1 - Composição elementar dos catalisadores em base mássica – nominal e real (FRX).....	54
Tabela 5.2 - Padrões JCPDS CuO.....	63
Tabela 5.3 - Padrões JCPDS ZnO	64
Tabela 5.4 - Grau de Redução dos catalisadores calcinados a 350°C	78
Tabela 5.5 - Dados obtidos da Fisissorção de N ₂ dos catalisadores calcinados a 350°C	80
Tabela 5.6 - Dados de dispersão (%) e área metálica do Cu (m ² /g) dos catalisadores calcinados a 350°C.....	82
Tabela 5.7 - Conversão de CO dos catalisadores sintetizados.....	87
Tabela 5.8 - Frequência de reação nas temperaturas entre 150°C a 350°C	92

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
LISTA DE TABELAS	12
SUMÁRIO.....	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Reação de deslocamento gás-água.....	18
3.2 Catalisadores	19
3.2.1 Catalisadores óxidos mistos CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	20
3.3 Mecanismo de reação	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 Materiais.....	44
4.2 Metodologia.....	45
4.2.1 Síntese de catalisadores	45
4.2.2 Caracterização dos catalisadores.....	46
4.2.3 Teste catalítico.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Caracterização dos catalisadores	54
5.1.1 Fluorescência de raio X (FRX).....	54
5.1.2 Difração de raios X (DRX)	55
5.1.3 Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>).....	66
5.1.4 Redução à temperatura programada (TPR)	69
5.1.5 Área superficial específica (Área BET)	79

5.1.6	Quimissorção de N ₂ O - Medida de dispersão e de área superficial do Cu ⁰	81
5.1.7	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	84
5.2	Testes catalíticos	87
5.2.1	Teste de Varredura (<i>shift</i> ideal/ 150 – 350°C).....	87
5.2.2	Teste de varredura: <i>shift</i> ideal versus <i>shift</i> real (150 - 350°C)	94
5.2.3	Teste de estabilidade (<i>shift</i> ideal/ 350°C)	95
6	CONCLUSÕES	97
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
8	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem preocupações relacionadas ao esgotamento dos recursos fósseis como fornecedor de energia a médio prazo e questões prejudiciais ao meio ambiente associados à exploração destes recursos. Dentre estes aspectos, tem-se buscado processos para a produção de combustíveis renováveis e o aumento da eficiência no uso de recursos não-renováveis. Isso conduz a uma investigação sobre os processos para a obtenção de hidrogênio suficientemente "limpo" para uso em células a combustível como uma produção de energia alternativa e eficiente.

Células a combustível com eletrólito de membrana polimérica (PEMFC) são bastante estudadas, devido às suas propriedades atraentes, tais como eficiência energética, baixas emissões de NO_x, particulados e ruído, baixa temperatura de funcionamento e compactidade (AHMED; KRUMPELT, 2001). As células são alimentadas com hidrogênio, o qual é fornecido pelas reações de reforma, porém, o gás reformado contém 1-10% de nível de CO, que adsorve irreversivelmente no eletrodo de Pt das células PEMFC, impedindo a reação eletroquímica. Logo, é necessário que a concentração de CO seja menor que 50ppm nos gases de alimentação. Uma reação que contribui para a purificação do H₂, bem como com a produção do mesmo é a reação de deslocamento gás-água (WGS - *water gas shift*). Comercialmente, para superar as limitações termodinâmicas e cinéticas, esta reação acontece em duas etapas, uma a temperatura mais alta, maior que 320- 450°C, (HTWGS – *high temperature water gas shift*) e a outra etapa a temperatura mais baixa, 190° C a 250°C (LTWGS – *low temperature water gas shift*).

Os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por co-precipitação são utilizados industrialmente para a reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura na indústria química e petroquímica devido ao baixo custo, alta atividade e seletividade do Cu em relação a outros metais nas condições de baixa temperatura e baixa concentração de monóxido de carbono.

Atualmente, muitos estudos se concentram na modificação de tal catalisador, visto que o mesmo apresenta algumas limitações como seu efeito pirofórico quando

exposto ao ar, desativação irreversível quando na presença de água líquida e baixa atividade a altas velocidades espaciais.

Informações sobre o sítio ativo, a influência da estrutura na atividade, e o papel dos metais Zn e Al junto ao Cu ainda são bastante discutidos, já que se encontram divergências na literatura. Quanto à influência na estrutura, correlações de área do Cu metálico e atividade já foram encontradas (GRENOBLE; ESTADT, 1981; GINÉS et al., 1995). Também se reporta na literatura uma dependência do TOF, do inglês *turnover frequency*, com alguns parâmetros como composição do catalisador, natureza do suporte, distribuição de tamanho dos cristalitos metálicos e o procedimento de preparação do catalisador, e uma baixa dependência quanto à dispersão (CHINCHEN; SPENCER, 1991). Além disso, não está claro o papel do zinco, este pode agir como estabilizador/promotor estrutural (WAGNER; RATNASAMY, 2009), ou atuar no mecanismo da reação, favorecendo a formação e estabilização de Cu^+ que atuaria como o centro ativo (LIMA et al., 1998). O papel do alumínio parece estar relacionado com a formação de um hidroxicarbonato adequado, uma mistura precursora que conduz a uma maior dispersão de Cu^+ (LIMA et al., 1998), que levará às elevadas áreas superficiais de Cu e assim a uma maior atividade, evitando a sinterização térmica das partículas de Cu (FIGUEIREDO et al., 1998). Outros autores afirmam que o Al atua como um suporte para os cristalitos de cobre ativos (GINÉS et al., 1995), e que o mesmo não influencia na atividade catalítica, atuando como estabilizador mecânico ou químico e como um ligante de Cu-Zn (NISHIDA et al., 2008). Vários estudos recentes também abordam a influência dos precursores dos óxidos nas propriedades e atividade catalíticas (NISHIDA et al., 2008; FIGUEIREDO et al., 2010).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo obter mais informações sobre a relação entre propriedades físico-químicas do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado por coprecipitação e sua atividade, assim como verificar a sensibilidade à estrutura. Busca-se, portanto, variar alguns parâmetros como: a presença/ausência de cada um dos metais na rede; a razão molar (Cu+Zn/Al), ou melhor, o efeito da variação do teor de alumínio; a razão Cu/Zn e a adição de mais um metal, como promotor (Ce). Por fim estuda-se a aplicação destes à reação de deslocamento gás-água em temperaturas intermediárias (150-350°C), numa razão molar H₂O/CO igual a 5.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reação de deslocamento gás-água

A reação de deslocamento gás água, representada na Equação 3.1, é um dos processos catalíticos mais antigos utilizados na indústria química. É uma etapa importante na produção industrial de hidrogênio ou gás de síntese. O papel da WGS (*water gas-shift*) é aumentar a produção de H₂ e remover CO antes da síntese de amônia, em refinaria de hidroprocessos, assim como ajustar a relação H₂/CO na produção de metanol e na síntese de Fischer-Tropsch. Além disso, a reação tem recebido um novo interesse, como passo fundamental para o processamento de combustível, produzindo H₂ e reduzindo o nível de CO para aplicação em células combustíveis com membrana do tipo PEMFC (BICKFORD; VELU; SONG, 2005).



A reação de deslocamento é desejável para a remoção de uma grande quantidade de CO uma vez que é moderadamente exotérmica e sua temperatura é fácil de controlar. A conversão de equilíbrio de CO é dependente da temperatura de reação. Como esta é exotérmica, uma temperatura mais baixa favorece uma maior remoção de CO. Por outro lado, a partir do ponto de vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico a baixa temperatura. Logo, a reação, geralmente ocorre em duas etapas, uma a alta temperatura, HTS, (do inglês *High Temperature Shift*) e outra a baixa temperatura, LTS, (do inglês *Low Temperature Shift*). A primeira etapa ocorre em temperaturas em torno de 190-250 °C sobre catalisadores de Cu/Zn, e a segunda sobre catalisadores de Fe-Cr em temperaturas mais altas, na faixa 250- 450 °C. Mesmo após essas duas etapas, a concentração de CO ainda é de pelo menos 0,3% (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Assim, outra etapa, denominada reação PROX (oxidação preferencial do CO), é necessária para reduzir o nível de CO a uma concentração aplicável às células combustíveis. Vários estudos buscam

catalisadores que sejam ativos nas duas etapas da reação de deslocamento gás-água, de forma a reduzir os custos (CALDAS, 2013).

3.2 Catalisadores

Os catalisadores à base de cobre e de ferro-cromo são usados amplamente na indústria desde a década de 60 na reação de WGS. Os catalisadores convencionais $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ contêm cerca de 80-90% (em peso) de Fe_2O_3 , 8-10% de Cr_2O_3 , sendo o balanço completado por promotores e estabilizantes como o óxido de cobre, Al_2O_3 , MgO , ZnO , etc. Uma das principais funções do Cr_2O_3 e Al_2O_3 é atuar como promotor textural que impede a sinterização dos cristalitos do óxido de ferro, além de funcionar como um promotor estrutural aumentando a atividade catalítica intrínseca do Fe_2O_3 (WAGNER; RATNASAMY, 2009).

Os catalisadores à base de Cu são geralmente óxidos Cu/ZnO , $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ usados em temperaturas mais baixas (LTS- 180 °C- 250 °C) e em temperaturas intermediárias (220°C-350°C) (FORD, 1981). A composição típica do catalisador comercial LTS tem sido reportado como 32-33% CuO , 34-53% ZnO , 15-33% Al_2O_3 (CALLAGHAN, 2006).

Outros catalisadores como metais nobres (Pt, Rh, Ru e Pd) suportados em óxidos redutíveis (céria, zircônia, titânia, ferro, céria e zircônia) são os mais estudados e são bastante ativos nas temperaturas entre 250°C e 400°C (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Porém, devido ao alto custo dos metais nobres, outros metais, metais de transição, como o Cu e Ag suportados nestes óxidos redutíveis também têm sido estudados, em especial o Cu suportado em céria (LI; FU; FLYTZANIS-STEPHANOPOULOS, 2000) e (DJINOVIĆ; BATISTA; PINTAR, 2008). Catalisadores de ouro suportados apresentam alta atividade na reação de WGS (BURCH, 2006). Foi demonstrado que a alta atividade é alcançada quando as partículas de Au são da ordem de 1-5 nanômetros (VAN NATTER; COLEMAN; LUND, 2008).

3.2.1 Catalisadores óxidos mistos CuO/ZnO/Al₂O₃

Sabe-se que a fase ativa do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ para a reação deslocamento gás-água é o cobre, porém outras fases desempenham um papel essencial no desempenho do catalisador.

Nestes sistemas de catalisadores industriais, o óxido de zinco e/ou o óxido de cromo são usados como promotores ou estabilizadores da área superficial do Cu metálico, enquanto a alumina, inativa na reação de WGS, é utilizada para aumentar a dispersão destes catalisadores (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Figueiredo et al. (1998) afirma que a presença do alumínio contribui de forma significativa para a dispersão de espécies de cobre oxidado na superfície das amostras calcinadas, seja pela formação de fases de superfície específica entre o cobre e alumínio ou pela estabilização de espécies isoladas Cu²⁺. Em seguida, após a redução, estes cátions dispersos podem se comportar como pontos de “ancoragem” para a formação de partículas de cobre, conduzindo a áreas superficiais de Cu mais elevados e consequentemente a atividades catalíticas superiores. Assim, a adição de Al₂O₃ ao sistema binário Cu/ZnO leva a um aumento notável na atividade do catalisador e, em particular, na estabilidade. Acredita-se que Al₂O₃ tem a função de inibir a sinterização térmica de partículas de cobre (FIGUEIREDO et al., 1998).

Nishida et al. (2008), observaram um decréscimo na atividade quando aumentou o conteúdo de alumínio, como é visto na Figura 3.1 (A), que por sua vez está correlacionado com o decréscimo da intensidade do pico de redução a 225°C, pico que ainda é observado na amostra com alto teor de Al. Estes autores mostraram uma redução da área superficial BET e da área superficial do Cu metálico com o aumento de Al, como apresentado na Figura 3.1 (B). De fato, a adição de Al mostrou nenhum efeito positivo sobre a atividade catalítica, o que indica que o componente Al simplesmente aumenta a estabilidade mecânica ou química, como um ligante de catalisadores de Cu/ZnO.

Lima et al. (1998), estudou os efeitos da composição sobre a atividade de um catalisador ternário de Cu ± ZnO ± Al₂O₃ na reação de deslocamento gás-água numa faixa restrita de composição, centrada na composição definida do catalisador (Cu/Zn/Al=40/45/15). Lima e colaboradores afirmam que as interpretações

encontradas na literatura são muito divergentes sobre o papel e a extensão das interações entre os componentes do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ na LT-WGSR. Ainda é uma questão controversa se o ZnO atua meramente como um espaçador ou se, na verdade, desempenha um papel no mecanismo da reação, favorecendo a formação e estabilização de Cu⁺ que atuaria como o centro ativo. O papel do alumínio parece estar relacionado com a formação de um hidroxicarbonato adequado, uma mistura precursora, que conduz a uma maior dispersão de Cu⁺, e não como um suporte para os cristalitos de cobre ativos (GINÉS et al., 1995). Além disso, acredita-se que a presença de pequenas quantidades de alumínio favoreça a dissolução, ou melhor, estabilização, de Cu⁺ em ZnO nos catalisadores co-precipitados (GARBASSI, 1983), influenciando assim na atividade do catalisador.

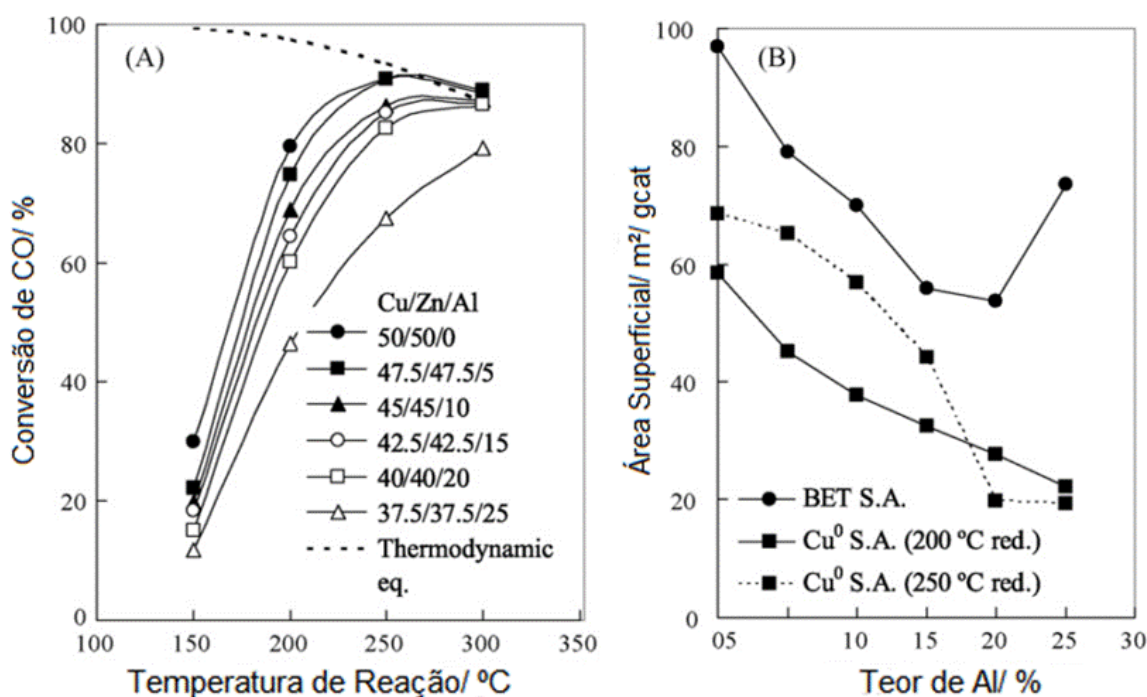


Figura 3.1- Atividade (A) e áreas superficiais (B) do catalisador coprecipitado - CuZnOAl₂O₃ preparado com NaOH a pH 9. (A) Reação, 100 mg; fluxo: CO/H₂O/H₂/CO₂/N₂ = 0.77/2.2/4.46/0.57/30 ml min⁻¹. (B) Área superficial BET e área superficial do Cu metálico. (Nishida et al., 2008)

Baltes, Vukojevic e Schuth (2008) afirmam que o Al³⁺ ajuda a formar o aluminato de zinco, que por sua vez evita a aglomeração de partículas de Cu e estabiliza os cristalitos Cu/ZnO altamente dispersos. Ao mesmo tempo, o alumínio facilita a adsorção de CO devido à desordem estrutural e dos defeitos superficiais

dominantes. CHEN et al. (1999), relataram que os íons de M^{3+} , por exemplo, Al^{3+} , pode aumentar a formação de defeitos catiônicos monovalentes sobre a superfície de cristais de ZnO, acelerando tanto o enriquecimento quanto a estabilização de Cu^+ na superfície durante os processos de redução e de reação.

Como já foi citado anteriormente, catalisadores baseados em Cu-ZnO- Al_2O_3 são usados quase exclusivamente para operações industriais LTS (WAGNER; RATNASAMY, 2009). O método de preparação geralmente é o de co-precipitação, o qual permite obter elevada dispersão do Cu no catalisador resultante e, por consequência, uma maior atividade catalítica (GINÉS et al., 1995). Segundo (TANAKA et al., 2003), os catalisadores co-precipitados Cu/ZnO/ Al_2O_3 são melhores que os impregnados para aplicação na reação de *shift*.

Convencionalmente, a síntese do catalisador é realizada por precipitação em bateladas com soluções aquosas de nitratos metálicos e carbonatos de sódio. Precursores hidroxicarbonatos formados são posteriormente calcinados a 300-500°C e óxidos metálicos mistos são produzidos. A redução de CuO a Cu^0 em H_2 diluído é realizada antes da reação, resultando em espécies ativas (SIMSON et al., 2013). Apesar de, na produção industrial de catalisadores ser um desafio controlar os parâmetros de síntese durante a precipitação, um número considerável de estudos provaram a influência crucial do valor do pH, da temperatura (BALTES; VUKOJEVIC; SCHUTH., 2008), de condições de envelhecimento e concentração dos reagentes (BEMS et al., 2003) sobre as estruturas precursoras e, portanto, mais tarde sobre a atividade catalítica. Dependendo de cada parâmetro de síntese, os precursores hidroxicarbonatos resultantes apresentam propriedades diferentes, particularmente no tamanho do cristal e na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades eletrônicas e catalíticas. Portanto, o controle exato dos parâmetros do processo durante a síntese dos catalisadores é decisivo para a atividade e estabilidade catalítica (SIMSON et al., 2013).

Como a natureza da mistura de precursores e da sua evolução durante as etapas de preparação parecem influenciar as propriedades catalíticas, a química preparativa do Cu-ZnO, com ou sem Al_2O_3 ou Cr_2O_3 , tem sido estudado extensivamente, sendo assunto de interesse (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Hasegawa et al. (1967), testaram várias combinações de catalisadores (Cu/Zn,

Cu/Al, Cu/Al/Zn, Cu/Fe e Cu/Cr) preparados pela co-precipitação de seus hidróxidos mistos/carbonatos/hidroxicarbonatos, e compararam a sua atividade catalítica e estabilidade na reação WGS. Eles verificaram que a adição de zinco ao cobre aumenta a atividade catalítica e que um máximo foi atingido com uma relação Cu/Zn de 0,4. Os autores concluíram que o método de preparação do catalisador de Cu-ZnO é extremamente importante na determinação da atividade catalítica.

GINÉS et al., (1995) relataram um estudo detalhado da influência de métodos de preparação sobre atividade e estrutura do catalisador de óxido misto Cu-ZnO-Al₂O₃, com diferentes razões Cu/Zn e (Cu+Zn)/Al. As amostras foram preparadas por co-precipitação a partir de soluções aquosas de nitratos de Cu, Zn e Al, com carbonato de sódio a 60°C e pH constante em torno de 7, em um reator batelada sob agitação. Os precipitados foram filtrados, lavados com água destilada a 60°C até não se detectarem íons de sódio e secos a 90°C-100°C durante a noite. Finalmente, as amostras foram decompostas em ar durante 8 h em temperaturas entre 400- 700°C. Dependendo da proporção de cátions Cu, Zn, Al, diferentes fases hidroxicarbonato foram formados: malaquita [Cu₂(OH)₂CO₃], quando o zinco segrega-se ao cobre, o mesmo é chamado zincian-malaquita ou rosasita [(Cu, Zn)₂(OH)₂CO₃], hidrotalcita [(Cu, Zn)₆Al₂CO₃(OH)₁₆. 4H₂O], aurichalcita [(Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆] e hidrozincita [Zn₅(CO₃)₂(OH)₆]. A fase rosasita pode ser transformada na fase aurichalcita para concentrações de Zn acima de 40% em mol. Nenhum traço de hidroxinitratos de cobre foi observado. Uma observação importante foi que a hidrotalcita foi obtida seletivamente como uma única fase apenas em preparações utilizando uma razão atômica (Cu + Zn)/Al igual a 3, relação estequiométrica entre os cátions metálicos M⁺²/M⁺³ nesta estrutura. As áreas específicas BET aumentaram com aumento do teor de Al. A decomposição térmica do óxido misto CuO-ZnO-Al₂O₃ foi obtida e dados de difração de raios X revelaram a presença de CuO cristalino e ZnO. Além disso, a alumina amorfa também estava presente. Traços do espinélio cristalino ZnAl₂O₄ foi detectado apenas em amostras contendo um teor maior que 0,13 % de Al₂O₃. A concentração de tamanhos livres de cristalitos de CuO e ZnO foi relacionada ao teor de hidrotalcita no precursor hidroxicarbonato; quanto maior a quantidade de hidrotalcita no precursor, menor o tamanho dos cristalitos CuO e ZnO no óxido ternário misto resultante. A influência da estrutura do precursor hidroxicarbonato foi preservada ao longo da calcinação e manifestou-se em uma

reduzibilidade diferente dos precursores em relação aos óxidos CuO/ZnO. Após a ativação e redução, as amostras foram testadas na reação WGS. Observou-se que o óxido de Cu (I) é um intermediário provável na redução de CuO ao metal de Cu, e que clusters completamente reduzidos de Cu sobre ZnO constituem a fase ativa para a reação WGS. Uma característica notável no seu resultado catalítico é que o TOF, frequência de reação (número de moléculas CO₂ produzidas por átomo de cobre de superfície por segundo), era essencialmente constante, não apenas quando a área superficial do metal de cobre foi variada entre 3–35 m²/g de Cu, mas também quando o teor de CuO foi variado entre 30 e 50 % em peso, as razões atômicas Al/Zn entre 0 e 2,5, a dispersão de cobre entre 0,5 e 5,0% , e a temperatura de calcinação entre 400 a 700°C, sugere que a velocidade de reação específica é proporcional à área superficial de Cu metálico. Com base nesses resultados, os autores concluíram que: (a) a WGS é uma reação insensível à estrutura, já que TOF não é modificado, alterando significativamente vários parâmetros críticos do catalisador, e a taxa de reação específica é linearmente proporcional à área de superfície de cobre metálico e (b) a dispersão do cobre metálico e a atividade catalítica foram relacionadas à quantidade de hidrotalcita contida no precipitado precursor, pois quanto maior o teor de hidrotalcita no precursor, maior é a atividade catalítica do catalisador resultante.

O conceito de sensibilidade quanto à estrutura foi formulado por Chinchin e Spencer (1991). Uma reação é sensível à estrutura quando a frequência de reação (TOF) em condição de reação padrão é fortemente dependente dos parâmetros do catalisador como composição, distribuição dos tamanhos dos cristalitos, natureza do suporte e método de preparação. Enquanto que em uma reação insensível à estrutura, estes parâmetros influenciam fracamente na atividade.

Grenoble (1981), afirma que a reação de *shift* é uma reação bifuncional, no sentido que o metal ativa o monóxido de carbono e os sítios do suporte são os principais sítios para a ativação da água. Diante disso, surge a questão se a interface metal-suporte é o centro ativo. Logo, o autor diz que uma forma de abordar isto, para metais suportados, é variar a dispersão do componente metálico e, em seguida, comparar o TOF para os catalisadores. Se os sítios ativos estão restritos à interface suporte - metal, então se pode antecipar que um catalisador com dispersão baixa teria baixa taxa de frequência de reação e, assim, uma fração menor de sítios

metálicos disponíveis em contato com o suporte. Portanto, a partir de dados experimentais, o autor mostra que o TOF é essencialmente constante ao longo de uma ampla gama de dispersões de metal (Rh suportados em Al_2O_3). Por isso, conclui-se que os sítios metálicos ativos consistem em toda área superficial do metal exposta, em vez de apenas sítios metálicos em contato direto com a superfície. Esses resultados são também uma forte evidência de que a reação WGS é uma reação insensível à estrutura, o que também foi afirmado por Ginés et al. (1995) como dito anteriormente.

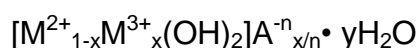
Resultados contrários, ou seja, que a frequência de reação (TOF) varia, por uma ordem de grandeza, quando a área superficial do metal de cobre foi alterada de 10 para $40\text{m}^2/\text{g}$ para o sistema de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ foi relatado por Chinchén e Spencer (1991). Esses autores realizaram a reação WGS a 30 bar e incluiu CO_2 à sua mistura de reação afim de alcançar condições mais próximas às praticadas na indústria. Ratnasamy e Wagner (2009), afirma que embora seja bem estabelecido que a atividade catalítica dos catalisadores de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ em reações WGS aumenta com a área da superfície de cobre metálico, não há relatos de que, em condições industriais, a taxa de reação correlaciona linearmente com a área de Cu metálico ao longo de toda a gama de composições de Cu-Zn. Embora uma elevada área superficial de Cu seja um pré-requisito necessário para a atividade catalítica, fatores adicionais como a “*microstrain*” (micro-tensões) nos nanocristalitos de cobre devido à presença de íons Zn provavelmente afetam a atividade catalítica. Os precursores hidroxicarbonatos mencionados anteriormente provavelmente influenciam as concentrações residuais de Zn nos cristalitos do Cu em Cu - ZnO. Da mesma forma, vacâncias de oxigênio formadas em ZnO, por exemplo, durante a redução/ativação do catalisador, ou durante a reação WGS, também irá influenciar a atividade catalítica indiretamente pela influência do comportamento de “*wetting*” (contato/molhagem) na interface Cu/ZnO e, desse modo, o “*microstrain*” nos cristais de Cu. Assim, mudanças estruturais em massa no ZnO ou nos cristais metálicos de Cu resultantes dos procedimentos de preparação não podem ser ignoradas (WAGNER; RATNASAMY, 2009).

Quando formulado corretamente e operado sob condições normais de LTS, o catalisador $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ é bastante resistente e dura alguns anos. As principais fontes de desativação do catalisador são a sinterização térmica dos cristais de cobre

e envenenamento por compostos de enxofre e cloro. Twigg e Spencer (2001), têm revisto a desativação de catalisadores à base de cobre na reação WGS. Catalisadores Cu-ZnO-Al₂O₃ sinterizam e perdem superfície de cobre e, por conseguinte, atividade catalítica, quando aquecidos acima de 300°C. De fato, uma das principais funções do Al₂O₃ é retardar tal crescimento dos cristalitos de cobre e atuar como um promotor textural (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Detalhes do mecanismo da sinterização térmica nos catalisadores de Cu/ZnO sob atmosfera de hidrogênio a temperaturas elevadas foram estudados por (TOHJI et al., 1985), utilizando técnicas de EXAFS. À medida que a temperatura foi aumentada, uma camada “quase” - bidimensional de cobre metálico se desenvolve epitaxialmente ao longo do suporte ZnO a uma temperatura abaixo de 127°C. Entre 127- 230°C, pequenos clusters metálicos de cobre dispersos em ZnO começam a aparecer. Acima de 250-300°C, estes pequenos clusters se fundem resultando em grandes cristais de cobre metálico aglomerados sobre o suporte. Uma vez que estes catalisadores de cobre começam a perder área superficial e atividade catalítica também acima 250°C, é razoável supor que os centros ativos para a reação WGS estão associados com pequenos aglomerados de cobre, e suas concentrações são diminuídas quando estes crescem. A sinterização térmica conduz ao seu crescimento e, conseqüentemente, à desativação catalítica (SPENCER, 1999).

3.2.1.1 *Precursores do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃*

Quando se forma uma fase que contém os três metais, o padrão de DRX e parâmetros cristalográficos desta fase são semelhantes aos relatados para o mineral hidrotalcita Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (TRIFIRO et al., 1983). A hidrotalcita (HT) é um material pertencente ao grupo LDH, hidróxidos de dupla camada, grupo de materiais em camadas, naturais ou sintéticos de uma grande importância em várias aplicações (KOWALIK et al., 2012). Uma característica das HT é a presença de camadas de hidroxilas carregados positivamente [M⁺²_{1-x}M⁺³_x(OH)₂], que são compensados pela carga negativa de ânions carbonato que aparecem intercalados na estrutura. Os LDH têm a seguinte fórmula geral:



Onde:

M^{2+} - cátion bivalente (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}),

M^{3+} - cátion trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+}),

A^{n-} - ânion de troca de carga n (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$)

x - partes do cátion trivalente na camada hidroxilada, geralmente $0,20 < x < 0,35$.

Assim, a hidrotalcita romboédrica (JCPDS 38-0487), consiste de camadas carregadas positivamente semelhante à brucita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]^{+2}$, alternando com camadas desordenadas carregadas negativamente $[CO_3.H_2O]^{-2}$, onde o Mg^{+2} serão substituídos por íons Cu^{+2} e Zn^{+2} (KOWALIK et al., 2013).

Existem muitas técnicas de preparação de CuZnAl-LDHs com uma quantidade dominante da fase CuZnAl-HT, mas o método mais comum é a de coprecipitação a partir de uma solução de sais de metais em temperaturas acima de $50^\circ C$, a um pH ligeiramente básico e com intensa agitação. A preparação do precursor monofásico é relativamente difícil e geralmente várias fases cristalinas, com ou sem uma estrutura em camadas, são observadas (malaquita, rosasita, aurichalcita, etc). A decomposição térmica das fases HT conduz à formação de espécies de óxido com propriedades especiais, ou seja, com grande superfície específica, devido à distribuição homogênea dos componentes (até ao nível atômico) e ao chamado "efeito de memória", que é a recuperação da estrutura original em camadas de LDH a partir de óxidos de ex-LDH (KOWALIK et al., 2013).

3.2.1.2 Modificações dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃

Cabe citar neste trabalho, que apesar da alta atividade e estabilidade dos catalisadores comerciais Cu/ZnO/Al₂O₃, estes apresentam algumas desvantagens quando aplicados a reformadores para PEMFCs. Estes não são sustentáveis o suficiente, já que desativam devido à sinterização oxidativa de espécies de Cu metálico, especialmente durante as operações de *start-up* (inicialização) e *shut-down* (desligamento), o que é inevitável para o uso doméstico (NISHIDA et al., 2008). Além desse inconveniente, os catalisadores convencionais Cu/ZnO/Al₂O₃ apresentam uma cinética lenta a temperaturas baixas, já que as velocidades

espaciais (GHSVs) estão em torno de apenas 3000 - 5000 h⁻¹, e isso acarreta um grande volume no leito do catalisador (WAGNER; RATNASAMY, 2009). Os catalisadores de Cu-ZnO-Al₂O₃ também produzem pequenas quantidades de metanol, já que também são ativos para a síntese do mesmo. É desejável reduzir ainda mais esta quantidade ou, melhor ainda, eliminar formação metanol completamente. Além disso, os catalisadores de Cu são pirofóricos, ou seja, tem a capacidade de pegar fogo quando o Cu metálico entra em contato com o ar. Por essas razões, é necessário investigar potenciais alternativos, como metais nobres em catalisadores óxidos redutíveis, e modificações no catalisador convencional.

Estudos demonstram que os óxidos de alta capacidade de armazenamento de oxigênio como CeO₂ podem apresentar alta atividade na WGS em conjunto com vários ativadores de metais (JACOBS, 2004; LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000). O papel da céria em tais sistemas é proposto para ser um mediador do processo redox, em que a capacidade de armazenamento de oxigênio da céria e o metal são os elementos ativo (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000). Outros estudiosos têm encontrado provas de um mecanismo que envolve a reação entre CO e grupos ativos OH para formar formiatos na superfície (HILAIRE et al., 2004) e (JACOBS et al., 2004). Os dois mecanismos serão discutidos posteriormente. Acredita-se que a céria também aumenta a redutibilidade e estabiliza as partículas de Cu contra a sinterização (SORIA, 1997). Para ambos os casos, cério como componente ativo ou como um promotor, os resultados indicam que a céria é parcialmente reduzida no catalisador ativo, provavelmente através da redução da superfície (HUBER et al., 2007).

Visto que o efeito do óxido de cério em partículas de metal de Cu não é claro, (RØNNING et al., 2005), a fim de investigar o efeito do óxido de cério na base do catalisador de óxido misto Cu-Zn derivado de precursores do tipo hidrotalcita, sintetizaram quatro amostras, duas delas impregnadas com céria, e caracterizou-as por meios de DRX, XANES *in situ* e análise termogravimétrica. De acordo com os dados de DRX, há um aumento da cristalinidade de ZnO quando CeO₂ é incorporada ao sistema, o que pode indicar uma segregação entre as fases que contém Zn e Cu, resultando numa menor interação entre Cu e ZnO. O TOF da reação de deslocamento de gás-água com base em dados de quimissorção mostrou-se independente da composição e das condições de preparação das quatro

amostras de catalisador. Em contraste, a estabilidade do catalisador depende da composição e das condições de preparação. Óxido de cério impregnado antes da calcinação dos precursores de Cu-Zn baseados em hidrotalcita conduz a um catalisador mais estável na reação *shift*.

Nishida e colaboradores (2008) estudaram o efeito do metal nobre Pt, dopando o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado por co-precipitação na reação de deslocamento gás-água, adotando “efeito memória” da hidrotalcita. Os catalisadores preparados apresentaram composição variável, razão Cu/Zn=1/1 e teor de Al de 0-25% molar. Formaram-se misturas de hidrotalcita (Cu,Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O e aurichalcita (Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆. O catalisador ternário (Cu-Zn-Al) com a proporção 45/45/10, que apresentou a maior quantidade de aurichalcita juntamente com uma pequena quantidade de hidrotalcita, foi escolhido para ser dopado com metais nobres. Foram utilizados os metais Pt, Rh e Ru e eles foram dopados por imersão do precursor calcinado a 300°C em soluções aquosas dos nitratos de metais nobres; a hidrotalcita foi reconstituída pelo “efeito memória” e metais nobres, simultaneamente, foram incorporados e testados na reação de deslocamento gás-água. Entre os metais nobres, Pt foi o mais eficaz para a estabilização da atividade catalítica, embora tenha ocorrido alguma desativação devido à sinterização Cu. Um efeito intrínseco da promoção de Pt foi claramente observado através da avaliação da frequência de reação (TOF) do catalisador. A fase aurichalcita foi indispensável para a produção de sítios ativos de Cu/ZnO, enquanto que uma pequena quantidade de hidrotalcita foi eficaz para melhorar a sustentabilidade do catalisador pela modificação da superfície. É provável que o spillover de hidrogênio a partir de traço Pt não só aumentou a atividade através do ciclo de oxidação-redução entre Cu⁰ e Cu⁺, mas também estabilizou as espécies metálicas ativas de Cu contra a sinterização oxidativa durante a reação.

Tanaka et al. (2003), encontraram estrutura espinélica nos catalisadores Cu-Mn que foram preparados por co-precipitação com NH₃, e estes mostraram uma atividade na WGS comparável à dos catalisadores de Cu-ZnO-Al₂O₃, apesar da sua baixa área superficial. Os íons Cu e Mn podem não ter co-precipitado homogeneamente devido à formação do complexo amina de cobre [Cu (NH₃)₄]²⁺ pelo método de co-precipitação com NH₃. Mais tarde, (TANAKA et al., 2005) preparam catalisadores pelo complexo de ácido cítrico, co-precipitação homogênea

de uréia ou método Pechini. O último método envolve a polimerização acompanhada de esterificação de etileno glicol e de ácido cítrico, durante a precipitação dos hidróxidos de Cu e Mn. Conversões mais elevadas de CO foram obtidas para amostras preparadas pelo método do ácido cítrico. A conversão de CO aumentou com um aumento na temperatura de calcinação do espinélio Cu - Mn preparado pelo método do ácido cítrico. Uma parcial substituição de Fe ou Al por Mn na estrutura espinélio reforçou a sua atividade levando a conversão de CO para níveis mais elevados do que em catalisadores convencionais Cu-ZnO-Al₂O₃, quando a temperatura foi aumentada para 300°C, como pode ser visto na Figura 3.2.

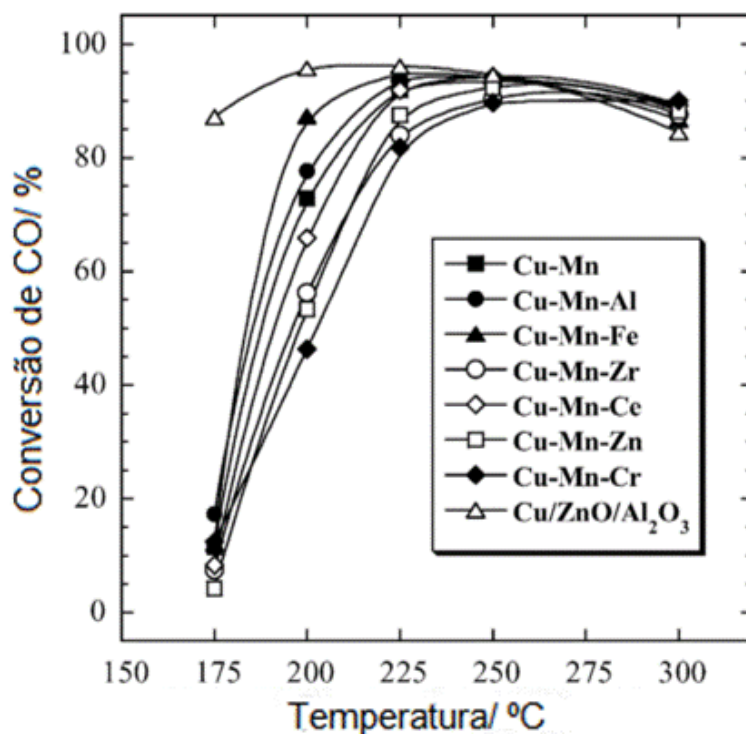


Figura 3.2 - Conversão de CO sobre catalisadores Cu-Mn. Condições de reação: H₂ 37,5%; CO, 5,0%; H₂O, 25,0%; CO₂, 12,5%; velocidade espacial 6400 h⁻¹ (Tanaka et al., 2005).

3.2.1.3 Condições de síntese

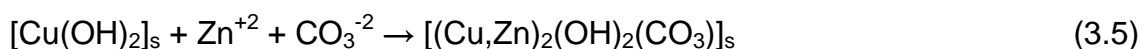
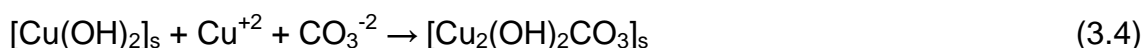
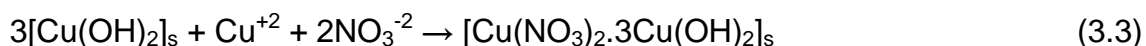
Segundo Huber et al (2008), há vários parâmetros de síntese que podem influenciar nas propriedades do catalisador, como área superficial, tamanho das partículas e morfologia. São eles: tipo de complexo precursor, tipo de solvente,

concentração total de metal, razão entre os metais em solução, concentração da solução básica, pH, agitação, temperatura de síntese, tempo de envelhecimento e pós tratamento (condições de secagem e calcinação). Quanto ao tipo de sal precursor, este pode ser nitrato, sulfato ou cloreto. Sais de nitrato são mais vantajosos, pois podem ser facilmente decompostos (reação exotérmica), são baratos e são altamente solúveis em meios aquosos. Os sulfatos e cloretos são pouco usados já que seus resíduos (ânions) podem acelerar a desativação do catalisador (TWIGG; SPENCER, 2001).

Quanto à temperatura de calcinação, deseja-se a menor possível que garanta a decomposição do precipitado em óxido. Para a maioria dos sistemas, quanto maior a temperatura de calcinação, maior o tamanho da partícula e menor a área superficial. Segundo (GINÉS et al., 1995), uma diminuição da conversão de CO foi obtida quando se aumentou a temperatura de calcinação, a partir de 400°C, e uma queda drástica quando a temperatura foi de 600°C, o que está de acordo com estudos prévios de decomposição dos hidroxicarbonatos precursores de Cu-ZnO-Al₂O₃. Estes estudos mostraram três principais transformações endotérmicas nos intervalos 90-180°C, 180-400°C e 400-650°C. A eliminação dos grupos hidroxila e íons carbonato dos precursores como H₂O e CO₂, respectivamente, leva à formação da estrutura porosa dos óxidos mistos resultantes. A desidroxilação é completada no intervalo de temperatura intermediária, enquanto que a transformação de descarbonificação final das amostras é conseguida no intervalo de temperatura elevada, a cerca de 550-600°C. A sinterização significativa da estrutura de óxido misto acontece quando as amostras são aquecidas a temperaturas mais elevadas, isto é, após a remoção dos fortes íons carbonato ligados fortemente à estrutura (GINÉS et al., 1995). Plyasova et. al, (1995), através de estudos do sistema de hidroxicarbonetos de Cu/Zn mostraram que a presença de carbonatos residuais nas amostras calcinadas têm um papel importante, supostamente devido à formação subsequente de espécies de Cu “sub-óxidas”, aumentando a atividade catalítica.

O efeito do pH na determinação da fase precursora foi estudada por Li e Inui (1996), e ele propôs as seguintes reações durante a síntese do catalisador Cu/Zn/Al:





Quando o pH é baixo, há uma alta concentração de íons de H^+ e esse aumento conduz a uma diminuição na concentração de carbonato devido ao deslocamento do equilíbrio para o lado direito:



Isto suprime a formação de malaquita $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ e outros hidroxicarbonatos, dando origem à formação de fases de nitrato a baixo pH. Uma grande quantidade de fases de nitrato como precursores pode levar a grandes tamanhos de partículas (BALTES; VUKOJEVIC; SCHUTH, 2008). Além disso, é razoável supor que a interdispersão de CuO e ZnO é mais íntimo depois da calcinação de precursores de hidroxicarbonatos mistos, em que ambos os metais estão muito próximos (LI; INUI, 1996).

BEMS et al., (2003) estudou o efeito da preparação por precipitação a pH constante e variável na formação de hidroxicarbonatos de Cu/Zn. As fases hidrozincita $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$, aurichalcita $[(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$ e malaquita $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ foram encontradas nas diferentes proporções de Cu/Zn e em ambos os métodos de precipitação. Na preparação a pH constante, a razão Cu/Zn para a fase rosasita $[(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ foi próxima à razão nominal, enquanto que valores maiores que o nominal foram encontrados para o método a pH variável. O grau de cristalinidade, bem como as temperaturas de decomposição térmica foram mais baixas para a método de pH constante. Todas as amostras contendo aurichalcita revelaram uma decomposição inesperada à alta temperatura envolvendo exclusivamente CO_2 . As diferenças na composição e na micro-estrutura encontradas devem-se às diferenças na formação dos sólidos para os dois métodos de preparação. Foram observadas alterações substanciais durante os processos de envelhecimento e lavagem. O envelhecimento do precipitado na sua própria solução é acompanhado por uma espontânea cristalização do material inicialmente amorfo.

A diminuição do pH nas amostras se desenvolve a partir de um material rico em grupo hidroxí que compreende o nitrato de cobre básico (gerhardtita) como um intermediário. Apenas pequenas mudanças na composição química das amostras foram detectadas quando estas foram preparadas por precipitação a pH constante. As descobertas estão resumidas na Figura 3.3, em um esquema do processo de formação dos sólidos que explica o fenômeno de uma “memória química” dos precipitados quando eles são convertidos nos catalisadores modelo Cu/ZnO.

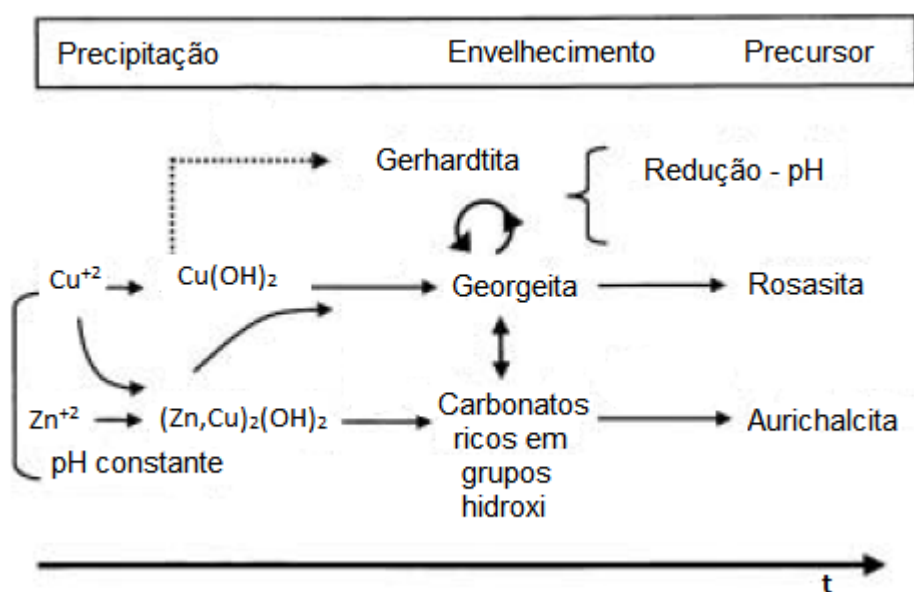
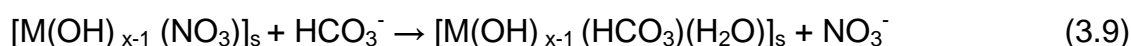
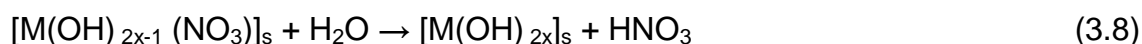
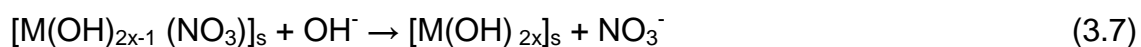


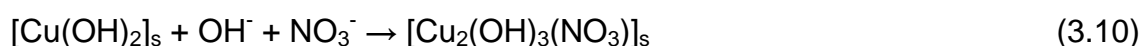
Figura 3.3 - Passos da formação dos sólidos a partir do método a pH constante e variável. (BEMS et al., 2003)

No método proposto por Bems et al. (2003), que envolve pH constante, há inicialmente a formação do Cu amorfo como hidróxido devido à maior acidez do íon Cu^{+2} em relação ao íon Zn^{+2} , conforme foi mostrado por Li e Inui, (1996). Assim, o Cu^{+2} reage com o Zn^{+2} formando a georgeita, mesma composição aniônica que a rosasita. Uma reação simultânea ocorre, quando o zinco se solidifica lentamente e constitui um material rico em hidroxicarbonato em conjunto com íons Cu^{+2} residuais. Assume-se que este material incorpora a fração principal de nitrato encontrado nos precursores. Uma vez precipitados, o processo de formação do precursor continua durante o envelhecimento, através de dissolução parcial/re-precipitação, conforme

representado abaixo pelas Equações 3.7 e 3.8, levando à formação de um sólido enriquecido de hidróxido:



Além disso, o carbonato ou bicarbonato pode igualmente ser incorporado numa reação lenta por troca aniônica (Equação 3.9). Logo, há a formação de núcleos das duas fases cristalinas finais, rosasita e aurichalcita, a partir das fases georgeita e materiais ricos em hidroxicarbonatos. Bems et al (2003) também afirma que processo de formação de sólidos com pH decrescente é um procedimento mais complexo, devido à maior diferença na cinética de precipitação do metais. Em condições alcalinas há a formação de $Cu(OH)_2$ na fase georgeita, rica em cobre, que é suscetível à reação com NO_3^- (Equação 3.10) levando à formação da fase intermediária gerhardtita.



A taxa desta reação é reforçada pelo caráter anfótero de zinco que vai precipitar, numa fase posterior, em comparação com a preparação a pH constante. Assim, menos zinco é incorporado formando a georgeita e formas amorfas de diferentes espécies de hidróxido numa extensão maior do que na preparação de pH constante, que por sua vez é também enriquecido em zinco. Estes fatores resultam na formação preferencial da aurichalcita a pH constante e rosasita a pH variável.

Simson, (2013) mostrou o efeito da redução da incorporação de Zn no precipitado utilizando hidróxido de sódio como agente precipitante. A razão molar de cobre, zinco e alumínio em precursores calcinados são distantes das razões nominais. Isso acontece porque, na precipitação com NaOH, um sistema químico completamente diferente existe em comparação com a reação de precipitação com

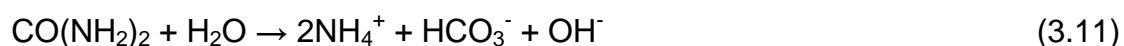
espécies de carbonato Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e K_2CO_3 . Na síntese com NaOH são obtidos apenas os hidróxidos de cobre, zinco e alumínio. Com base na ausência de espécies de carbonato, a incorporação de íons de Zn no hidróxido de cobre inicialmente formado é prejudicada. Outra razão para a diminuição da precipitação de Zn é a maior solubilidade de hidróxido de zinco em soluções ácidas em comparação com hidróxidos de cobre e de alumínio. A proporção de alumínio no precipitado é constante, uma vez que a precipitação do hidróxido de alumínio é independente da concentração de íons de carbonato. Os autores também avaliam a influência do tempo de envelhecimento e da rota de síntese adotada nas proporções de metais obtidos. Os resultados mostraram que teores metálicos dos catalisadores são pouco afetados pela rota de síntese aplicada e pela duração do tempo de envelhecimento. A escolha do agente precipitante e do valor de pH, em contraste, apresenta uma grande influência sobre a reorganização do precipitado e a incorporação de zinco no produto de precipitação primário, por conseguinte, interfere nas propriedades do catalisador. Um valor de pH neutro e a presença de íons carbonato no licor mãe promove a precipitação de zinco.

Segundo Nishida e colaboradores (2008), afirma que a hidrotalcita é formada pela hidrólise simultânea dos cátions Cu (II), Zn (II) e Al (III), a pH 9,0, uma vez que Al (III) pode ser hidrolisado em um pH muito mais baixo, 4,0-4,5, quando comparado a 5,0-6,0 e 6,0-7,0 para Cu (II) e Zn (II), respectivamente. A formação mais seletiva de hidrotalcita foi observada a valores de pH acima 9,0, enquanto o composto monometálico de Cu, malaquita, foi significativamente detectado como um contaminante em pH 7,0. A pH 9,0, a malaquita formou mais intensamente com Na_2CO_3 que com NaOH como controlador de pH, possivelmente devido à fraca basicidade de Na_2CO_3 em comparação com NaOH. O Na_2CO_3 funciona mais lentamente do que NaOH como o controlador de pH durante a precipitação, resultando na formação de malaquita por hidrólise seletiva do Cu (II) devido à formação de pontos de baixo pH na solução. Como resultado, a formação seletiva de aurichalcita ou hidrotalcita foi obtida a pH 9,0 com NaOH como controlador de pH. Neste trabalho, os autores também avaliaram o efeito do Al, variando de 0-25% molar, a uma razão fixa de Cu/Zn igual a 1 preparado com NaOH a pH 9.

Spencer (1999), afirma que no método de síntese em batelada convencional a partir de nitrato de metal misto (Cu, Zn e Al) e solução de carbonato de sódio, os

estabilizadores de ZnO e Al₂O₃ não foram eficazes porque as partículas não eram suficientemente pequenas e não foram uniformemente misturados. O método batelada convencional envolve a adição do alcali a uma solução de ácido, o catalisador que é obtido no início da precipitação é formado sob condições ácidas, enquanto que mais tarde, à medida que mais alcali for adicionado, o mesmo é produzido sob condições alcalinas. Isto afeta tanto a composição do catalisador quanto o tamanho das partículas. O catalisador produzido em condições ácidas, no início da precipitação é rico em alumínio e deficiente em zinco, enquanto que no final, sob condições alcalinas, a composição do catalisador é menor em cobre. O tamanho das partículas do catalisador é também afetada pelo pH: sob condições ácidas e alcalinas são produzidas partículas grandes, mas sob condições neutras são muito menores. O melhor catalisador foi obtido por precipitação em pH próximo de 7 e isto é conseguido através de um processo de precipitação em que as soluções ácidas e alcalinas são misturadas continuamente. Portanto, o método de preparação com adição simultânea da solução básica com o agente precipitante e no qual solução ácida com os metais é adicionada gota a gota sob um recipiente com água deionizada são utilizadas em vários trabalhos recentes (BALTES; VUKOJEVIC; SCHUTH, 2008), (FU et al., 2011), (KOWALIK et al., 2013) e (SIMSON et al., 2013). Este será o método adotado para a síntese dos catalisadores neste presente trabalho.

Contudo, outro método alternativo ao de co-precipitação convencional, o de precipitação homogênea (HP) utilizando hidrólise de uréia, é bastante estudado na literatura, a fim de obter catalisadores Cu/ZnO altamente ativos e sustentáveis (ATAKE et al., 2007). Neste método, a uréia é adicionada às soluções metálicas e a mistura é hidrolisada em 80 ou 90°C. Durante a hidrólise da uréia, íons hidróxido são gerados na solução homogênea, os quais hidrolisam nitratos de metal para os correspondentes hidróxidos e finalmente para os hidroxicarbonatos como os precursores do catalisador.



Espera-se que uma maior homogeneidade do precipitado seja atingida pelo método HP em relação ao método convencional de co-precipitação, uma vez que,

teoricamente, não há gradiente na concentração de precipitantes, devido à sua formação *in situ* na solução homogênea no método-HP. (ATAKE et al., 2007)

Atake et al. (2007), prepararam catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ pela co-precipitação homogênea (HP) e estudou o efeito do componente Al sobre os precursores dos catalisadores e sobre a atividade catalítica na reação de *shift*. Durante a precipitação, o nitrato de cobre (II) foi primeiramente hidrolisado a um pH baixo, seguindo-se a hidrólise de nitrato de Zn(II) com o aumento do pH; o Cu(OH)₂ primeiramente formado foi convertido para o produto final bimetálico Cu/Zn, isto é, aurichalcita, através de um mecanismo de dissolução, reprecipitação assistida por Zn(II), conforme já foi mostrado. Durante a preparação por HP, uma grande lixiviação de Cu foi observada, mas foi suprimida de forma eficaz através da redução da temperatura de envelhecimento. A principal fase cristalina nos precursores foi o bimetálico aurichalcita Cu/Zn e a malaquita, a hidrotalcita apareceu como contaminante com o aumento do teor de Al. A formação de malaquita causou uma diminuição na atividade, provavelmente, devido à sua característica mono-metálica. Apenas a adição de uma pequena quantidade de Al no catalisador binário Cu/ZnO foi eficaz para o melhoramento da atividade e uma adição posterior causou uma diminuição não só na área específica, mas também na área do metal Cu, resultando numa diminuição na atividade catalítica. Esta aparentemente dependente da área superficial do Cu metálico nos catalisadores HP, mas o TOF calculado a partir da área do Cu metálico, variou significativamente dependendo do teor de Al. Os catalisadores - HP apresentaram maiores valores de TOF do que os preparados pelo método convencional. É provável que os sítios ativos sejam compostos de espécies Cu⁺ obtidos pela redução Cu²⁺ → Cu⁺ em cerca de 225°C, como observado nos ensaios de TPR. Um papel importante do bimetálico Cu/Zn aurichalcita e a oxidação-redução entre Cu⁺ e Cu⁰ como mecanismo da reação *shift* são sugeridos.

Figueiredo, Andrade e Fierro (2010) estudaram a influência do método de preparação e as propriedades redox dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ na reação de *shift*. Para isso, prepararam-se diferentes catalisadores variando a seqüência de co-precipitação. O catalisador CZA foi obtido através da co-precipitação simultânea dos três íons metálicos (Cu⁺², Zn⁺² e Al⁺³), no catalisador CZ-A precipitou-se Cu⁺² e Zn⁺², os quais foram misturados com o hidroxicarbonato de Al, o qual foi precipitado separadamente. E o catalisador CA-Z precipitou-se Cu e Al juntos e o Zn

separadamente. Os autores verificaram que a interdispersão dos componentes da mistura obtida de hidroxicarbonatos parece ser influenciada pela seqüência de co-precipitação, pH e temperatura. Observou-se uma alta área de cobre metálico no catalisador CZ-A ($61,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e uma alta atividade catalítica. A notável atividade parece estar relacionada com a capacidade do catalisador de restaurar a superfície de Cu, após o pré-tratamento de redução ou oxidação, informação essa obtida pela análise de XPS.

Segundo Fujita et al., (1998), no método de co-precipitação convencional, a ordem de adição dos reagentes, ou seja, a adição de nitratos metálicos à solução de Na_2CO_3 , proporciona uma alta basicidade do meio, o que leva a uma produção preferencial do complexo de Cu malaquita, precursora de grandes partículas de CuO. Budiman et al., (2013) afirmam que quando o método de co-precipitação é desejável a formação da aurichalcita $(\text{Cu}_x, \text{Zn}_{1-x})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, pois esta espécie pode produzir partículas menores de CuO, e conduzir a partículas de Cu mais ativas com uma maior área superficial para a redução de CuO a Cu^0 . Neste último trabalho, Budiman e colaboradores inverteram a ordem de precipitação, já que se espera a precipitação do Cu e Al em carbonatos a pH baixo. Logo, a fim de obter um catalisador mais disperso, desenvolveram um método de co-precipitação modificado, onde o catalisador era preparado usando uma mistura de água e etileno-glicol. Conforme é mostrado na Figura 3.4, através da manipulação das condições de precipitação, no caso, o solvente, a temperatura de precipitação e o pH, obteve-se uma área superficial de Cu 43,5% maior em relação à área superficial obtida pelo método convencional. Esta elevada área superficial de Cu foi atribuída à formação de uma fase precursora, aurichalcita, um complexo que contém Cu e Zn. Verificou-se também uma maior atividade catalítica na reação de deslocamento gás-água destes últimos catalisadores em comparação aos preparados pelo método convencional. Acredita-se que o surfactante etileno glicol é adsorvido na superfície do cristal e suprime o acesso às partículas metálicas, o que parece retardar o crescimento do cristal metálico e assim produz partículas menores. Foram utilizados também outros solventes polares como etanol, tetrahidrofurano e 1,4-dioxano no método de co-precipitação modificado, porém estes não levaram a uma elevada área superficial de Cu como a mistura etileno-glicol e água.

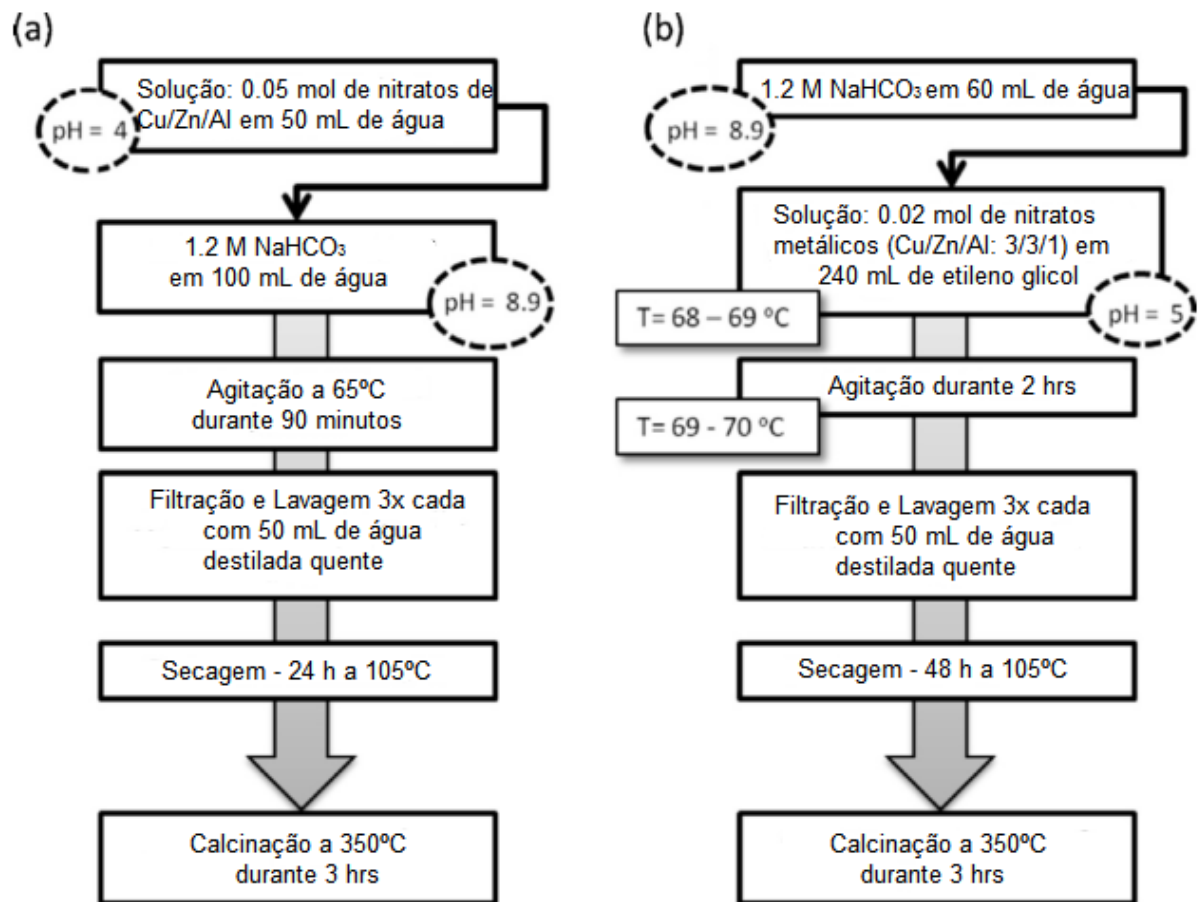


Figura 3.4 - (a) Método de co-precipitação convencional e (b) método de co-precipitação modificado. (Budiman et al., 2013)

3.3 Mecanismo de reação

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 oxigênio (H_2O , OH ou O) tanto da fase gasosa quanto na fase adsorvida na superfície (CALDAS, 2013).

Há duas vertentes que explicam o mecanismo da reação WGS, o redox e o mecanismo associativo, o qual é mediado por formiatos. (OVESEN et al., 1995) propõem o mecanismo redox, conforme é mostrado na Tabela 3.1.

O mecanismo implica na oxidação do CO e redução do H₂. Sucessivas oxidações pelo oxigênio adsorvido da água e a redução da superfície do catalisador pela ocorrência do CO quando o CO é oxidado a CO₂ (SILVA, 2013).

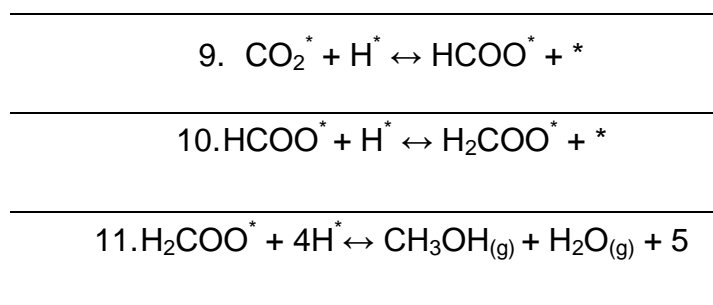
Tabela 3.1 - Mecanismo Redox

1. $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + * \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^*$
2. $\text{H}_2\text{O}^* + * \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$
3. $2\text{OH}^* + * \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$
4. $\text{OH}^* + * \leftrightarrow \text{O}^* + \text{H}^*$
5. $2\text{H}^* + * \leftrightarrow \text{H}_{2(g)} + 2^*$
6. $\text{CO}_{(g)} + * \leftrightarrow \text{CO}^*$
7. $\text{CO}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + *$
8. $\text{CO}_2^* \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + *$

Quando este modelo foi testado para um catalisador industrial (Cu-ZnO-Fe₂O₃) a 1 bar por Herwijnen (1980), uma boa concordância foi encontrada (OVESEN et al., 1995). Em medições físico-químicas paralelas, foi deduzido que o catalisador apresenta quase que exclusivamente nanocristalitos de Cu (111). A etapa determinante da velocidade de reação foi dependente, criticamente, da composição da mistura do gás de alimentação. No entanto, quando este modelo foi testado contra os dados de alta pressão, desvio entre as taxas calculadas e experimentais foram encontradas (OVESEN et al., 1995). Para descrever a cinética da reação de deslocamento gás-água em condições industriais foi necessário incluir a síntese e hidrogenação de formiato, conforme é apresentado na Tabela 3.2, nos passos 9-11.

A reação do passo 9 apresentada na Tabela 3.2 está em equilíbrio sob as condições industriais (alta pressão). A reação seqüencial de Ovesen et al. para a reação industrial LTS (OVESEN et al., 1995) inclui os passos de 1 a 11 com os passos 2, 4, 7 e 10 como possíveis etapas lentas. O formiato pode estar presente na superfície, mas este não é uma espécie do ciclo catalítico para a conversão de CO a CO₂. Estas conclusões foram obtidas a partir de estudos cinéticos semelhantes àqueles de um estudo combinado com DRIFTS dos catalisadores Pt- Au (MEUNIER et al., 2007).

Tabela 3.2 – Síntese e Hidrogenação do formiato



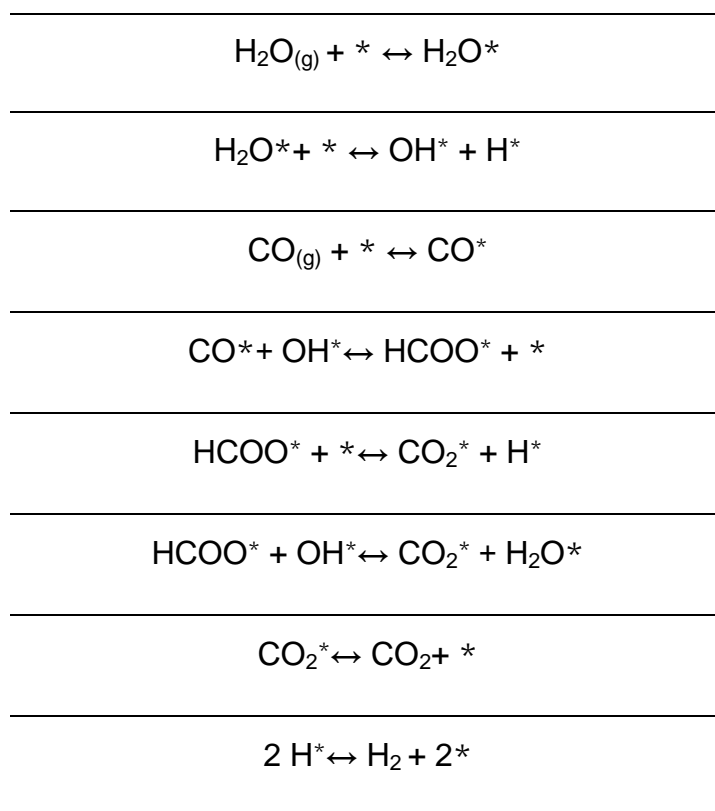
Portanto, há vários trabalhos que concluíram sobre a existência de espécies de formiatos nas reações de WGS em baixas temperaturas nos catalisadores de Cu/ZnO e também em catalisadores à base de metais nobres suportados em óxidos parcialmente redutíveis (GINÉS et al., 1995). Especula-se que a formação e a decomposição dos formiatos na superfície do catalisador sejam responsáveis pela formação dos produtos da reação (H₂ e CO₂). Todavia, não está estabelecido que os produtos sejam formados unicamente da decomposição dos formiatos superficiais ou que se formem através de um mecanismo completamente diferente, o qual não envolva a formação de intermediário, como o mecanismo redo (WAGNER; RATNASAMY, 2009). O mecanismo associativo completo é apresentado na Tabela 3.3.

Atake e colaboradores (2007) relatam que as espécies ativas nos catalisadores Cu/ZnO preparados por co-precipitação homogênea, não é Cu⁰ mas Cu⁺ formado sobre a superfície do catalisador, uma vez que a dependência do TOF com a composição de Cu/Zn tornou-se mais constante quando foram calculados com base na quantidade de Cu⁺ do que de Cu⁰ estimados a partir de espectros de elétrons

Auger (SHISHIDO et al., 2006). Os espectros de elétrons Auger também indicam claramente a oxidação *in situ* do Cu⁰ a Cu⁺ na presença de vapor de água à temperatura ambiente, o que sugere que a redução-oxidação entre Cu⁰ e Cu⁺ promoveu a reação de deslocamento (Eq. (3.12) e (3.13)), sendo que a reação (3.13) deve ser a etapa determinante da taxa de reação.



Tabela 3.3 - Mecanismo Associativo



Segundo Atake et al. (2007), há várias teorias que descrevem a natureza das interações de Cu-ZnO no catalisador. Por exemplo, alguns autores sugerem que o Cu é incorporado na fase de ZnO em sítios intersticiais e de substituição, assumindo três estados possíveis de valência (Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺) (PONEC, 1992). Relata-se que a reação foi catalisada por meio de um mecanismo de oxidação-redução entre Cu⁰ ↔ Cu⁺, em que sítios com Cu⁺ quimissorvido oxidam CO a CO₂ para formar Cu⁰, enquanto que os sítios foram reduzidos a Cu⁰ e re-oxidados por H₂O para formar

Cu^+ e H_2 (LI; FU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000). Não obstante, o importante papel do Cu^0 , não pode ser excluído desde que a reação prossiga por mecanismo de oxidação-redução entre Cu^0 e Cu^+ . Além disso, a quantidade de sítios de Cu^+ razoavelmente depende do tamanho das partículas de metais de Cu se Cu^+ forma-se na fronteira entre as partículas de metal de Cu e partículas de ZnO, sugerindo uma dependência da atividade aparente com espécies de Cu^0 .

Segundo Ginés (1995) a redução do óxido de cobre pelo CO, dada pela Equação 3.13, acontece rapidamente produzindo CO_2 , e vários autores tem proposto a etapa 1 (Equação 3.12) como a etapa determinante da taxa de reação. A sensibilidade estrutural da reação WGS quando catalisada por Cu parece, por conseguinte, estar relacionada com a dissociação da água para a produção de O e hidrogênio, esta etapa depende da concentração de oxigênio superficial, plano cristalino, morfologia e espécies adsorvidas (CHINCHEN; SPENCER, 1991). Logo, espera-se que a WGS seja sensível quanto à estrutura. Contudo, no trabalho de Ginés et al. (1995), a afirmação da insensibilidade quanto à estrutura, deve-se à consideração de que a etapa 1, não é sensível a alterações de parâmetros de catalisador, pelo menos sob as condições padrão de reação utilizadas no trabalho. Ginés conclui isso, uma vez que afirma que um catalisador ótimo na reação WGS deve conter a fase metálica do Cu altamente dispersa no suporte óxido misto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A lista de reagentes utilizados para a preparação está apresentada na Tabela 4.1, e os gases utilizados na caracterização e na reação são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Marca
Nitrato de Cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 99\%$	Vetec
Nitrato de Zinco trihidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synth
Nitrato de Alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 98\%$	Synth
Nitrato de Cério III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 99\%$	Aldrich
Carbonato de Sódio	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 99\%$	Reagen

Tabela 4.2- Lista de gases utilizados nas caracterizações e testes catalíticos

Gás	Fórmula Química	Marca
Ar sintético	$20\% \text{O}_2 / \text{N}_2$	Linde
Hélio	$\text{He} - 99\%$	Linde
Nitrogênio	N_2	Linde
Hidrogênio	H_2	Linde
Mistura 10% H ₂ /N ₂	$10\% \text{H}_2 / \text{N}_2$	Linde
Óxido Nitroso	N_2O	Linde
Monóxido de Carbono	$10\% \text{CO} / \text{N}_2$	Linde

4.2 Metodologia

4.2.1 Síntese de catalisadores

Os catalisadores para a reação de deslocamento gás-água foram preparados pelo método convencional de co-precipitação, em que uma solução aquosa de sais de metais (1M) contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e uma solução básica de Na_2CO_3 (1M) foram adicionados simultaneamente, de forma lenta, a um béquer contendo 100mL de água. O pH foi mantido em torno de 7 pelo ajuste de vazão das soluções, sob agitação (300 rpm) e aquecimento ($T=70^\circ\text{C}$) em um agitador magnético. A leitura do pH foi realizada utilizando um pHmetro, previamente calibrado, submerso na suspensão. Uma vez formado o precipitado, este foi separado por filtração e lavado com água deionizada para remover os íons sódio residuais. O sólido foi seco a 110°C durante 12 h e calcinado sob fluxo de ar (150ml/min), a uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ à temperatura de 350°C , permanecendo neste patamar durante 4 horas.

A solução dos sais metálicos foi preparada variando-se a proporção de cada metal, de forma que as razões molares de Cu:Zn:Al foram estabelecidas em Cu:Zn:Al/6:3:1, Cu:Zn:Al/0:3:1, Cu:Zn:Al/6:0:1 e Cu:Zn:Al/6:1:0 para verificar o efeito da ausência do cobre, zinco e do alumínio, respectivamente. Também foi sintetizado o catalisador trimetálico nas proporções 6:3:6, 6:3:10 e 6:3:25, afim de avaliar o efeito do aumento de alumínio na rede, e as proporções 9:3:1 e 3:3:1 para verificar o efeito da razão Cu/Zn. O efeito de um promotor sobre o catalisador trimetálico também foi estudado e para isso foi adicionado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ junto à solução metálica, de forma que a proporção entre os metais Cu:Zn:Al:Ce fosse igual a 6:3:1:1.

Desta forma, as soluções de nitrato atuaram como precursoras para a co-precipitação dos carbonatos metálicos e após a calcinação, obteve-se óxidos mistos metálicos do tipo CuO/ZnO (CuZn), $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuAl), $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZnAl) e $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ (CuZnAlCe).

4.2.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.2.1 *Fluorescência de raios X (FRX)*

A fluorescência de DRX foi utilizada para fazer a análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na amostra, esteja ela em qualquer estado físico. Na primeira análise, são analisados praticamente todos elementos presentes na amostra. Com uma baixa precisão, são analisados elementos de massa atômica entre Ti e Ur, e entre Na e Sc. Na análise quantitativa, tem-se uma maior precisão, onde são identificados elementos mais pesados que o Na. Essa análise foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX 720, no departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/ UFSCar).

A amostra é colocada em um porta amostra de polipropileno, e é submetida sobre um feixe de radiação, gama (ou radiação X de elevada energia), essa radiação é gerada por um tubo de ródio, os átomos da amostra absorvem energia e adquirem um certo grau de excitação, e para retornar à sua estabilidade, o átomo emite elétron, ocorre então ionização do átomo, provenientes das camadas mais internas do átomo, geralmente das camadas K, L ou M, efeito esse chamado fotoelétrico. Quando o átomo sai do estado de excitação, são emitidos fótons provenientes de transições eletrônicas, um elétron de uma camada mais externa passa a ocupar orbitais em camadas mais internas, essas transições podem ser entre as camadas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. Esse fenômeno de transição eletrônica é chamado de fluorescência, o qual emite espectro de energia que é correspondente a um único elemento, permitindo assim fazer a sua identificação (LAKOWICZ, 2006)

4.2.2.2 *Difração de raios X (DRX)*

A técnica de caracterização DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores sintetizados e para o cálculo do tamanho do cristalito.

As análises foram realizadas pelo método do pó no difratômetro Rigaku Multiflex com um ângulo de varredura (2θ) de 10 a 90°, a uma velocidade do

goniômetro de 2°/min e um tempo de integração de 2s por passo, utilizando a radiação Cu K α ($\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$).

A identificação foi realizada através da comparação entre a posição dos picos de difração obtidos e os picos das possíveis fases presentes utilizando o software X'Pert HighScore.

O método adotado para identificar as fases cristalinas foi o Método de Hanawalt, os passos seguidos são mostrados na Figura 4.1.

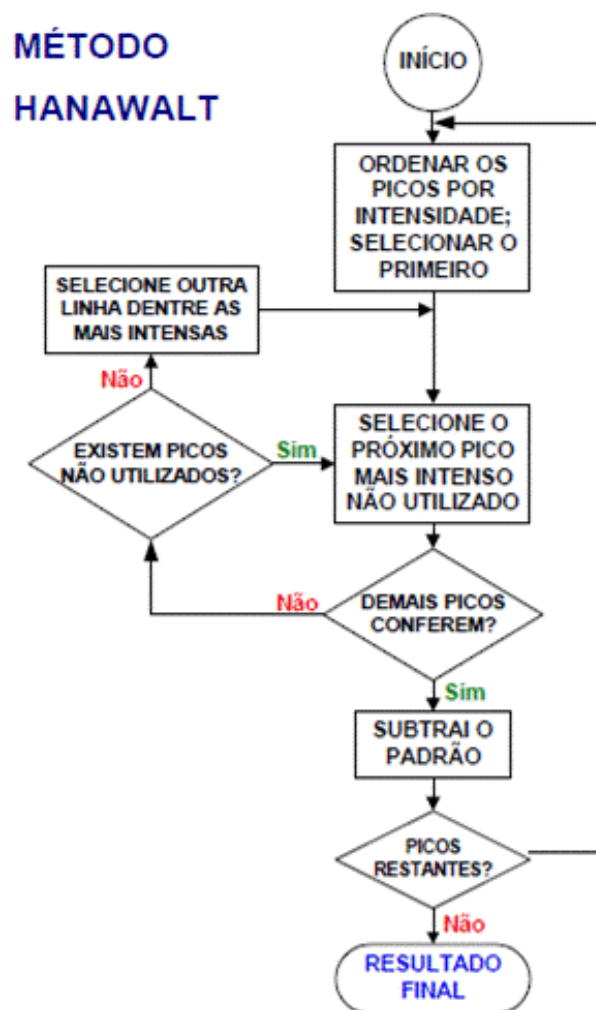


Figura 4.1 - Método de Hanawalt. (Kahn, 2013)

O tamanho do cristalito (d_{DRX}) foi calculado pela equação de Scherrer, Equação 4.1, utilizando o pico do CuO (111), $2\theta=35,6^\circ$.

$$d_{\text{DRX}} = K \lambda \cdot (B_A^2 - B_B^2)^{-1/2} (\cos \theta)^{-1} \quad (4.1)$$

Onde:

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

$K = 0,9$. 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;

B_A e B_S = largura da meia altura em radianos do pico de difração da amostra e do padrão de quartzo (SiO_2), respectivamente.

4.2.2.3 Redução com H_2 à temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR fornece várias informações como: as espécies redutoras presentes, a temperatura de redução e a força de interação entre os metais. Baseia-se na associação entre o consumo de hidrogênio (agente redutor) e as espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um aquecimento a temperatura programada.

As análises foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem 2920. Foi utilizado 30mg das amostras calcinadas; estas foram primeiramente tratadas com N_2 por 30 min a 200°C para secagem e remoção de contaminantes. Posteriormente, o forno foi resfriado e as amostras foram reduzidas a uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$, rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir 1000°C .

4.2.2.4 Área superficial específica (BET)

A área específica dos catalisadores foi determinada através do método BET, a partir de dados da isoterma de adsorção de N_2 . Utilizou-se o aparelho QuantaChrome Nova 1200. As amostras foram pré-tratadas a 200°C , sob vácuo por 2h e depois foram resfriadas em N_2 (10% de N_2/He) a temperatura de -196°C .

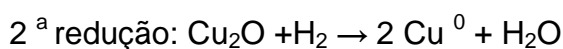
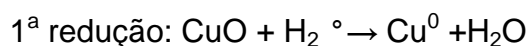
4.2.2.5 Quimissorção de N_2O - Medida de dispersão e de área superficial do Cu^0

Essa análise consiste em passivar o metal com N_2O a fim de fornecer duas informações: área metálica e dispersão do cobre. As análises foram feitas no mesmo equipamento utilizado na técnica de TPR (Micromeritics AutoChem 2920). Foram utilizados 0,03 g de amostra, que foi tratada sob fluxo de N_2 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 100°C , por 1h. Em seguida, foram resfriadas até a temperatura ambiente e submetidas à redução com mistura de 10% H_2/N_2 sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma rampa de temperatura $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 450°C . Esta etapa é denominada redução 1 (TPR1). Realizada essa etapa, as amostras foram resfriadas com N_2 e posteriormente 'oxidadas' com fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2O a 60°C por 1 hora, etapa essa onde ocorre a adsorção do gás na superfície. Feito isso, outra etapa de redução é realizada, e a amostra é então reduzida com uma mistura de 5% H_2/N_2 sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e rampa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C , esta última etapa é chamada de redução 2 (TPR2).

A dispersão do Cu sobre a rede de óxidos é dada pelo número de mols de Cu exposto por mol de Cu total. Assim, o cálculo é feito pelo número de moles de cobre metálico produzido no segundo TPR, ou seja, duas vezes o número de moles de hidrogênio consumido, pelo número de moles de Cu^0 do primeiro TPR, que por sua vez é igual ao número de moles de hidrogênio consumido. Considera-se que no primeiro TPR ocorre redução de Cu^{+2} para Cu^0 e no segundo de Cu^{+1} para Cu^0 , já que a oxidação do óxido nitroso é apenas superficial, conforme é mostrado na Equação 4.2 (JENSEN; JOHANNESSEN; LIVBJERG, 2004).



Onde:



Com a dispersão, calcula-se a área metálica (SA_{Cu}) conforme a Equação 4.3, considerando um total de $1,46 \times 10^{19}$ átomos de Cu/m^2 .

$$SA_{Cu} = 6,4955 \cdot 10^{-2} \cdot C \cdot D \text{ (m}^2 \text{ g}_{cat}^{-1}\text{)} \quad (4.3)$$

Onde:

C = teor mássico de Cu no catalisador

D=dispersão metálica

4.2.2.6 Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

A análise de difração de raios x *in situ* permite identificar as fases, as mudanças estruturais e o tamanho do cristalito ao longo da redução e/ou reação. Esta técnica foi realizada no Laboratório Nacional de Luz do Síncrotron (LNLS) – Campinas/SP, na Linha XPD - D10B. Utilizou-se a radiação Cu-K α , resolução 4.3 eV, com um ângulo de varredura de 10 a 90°.

A amostras CuZnAl/6:3:25 e Cu:ZnAl:Ce/6:3:1:1 foram reduzidas com H₂, *in situ*, e aquecidas, simultaneamente, de 25 a 350°C a 10°C.min⁻¹ e mantidas a 350°C durante 30 minutos. Após a redução, alimentou-se o reator com uma razão molar de alimentação CO: H₂O igual a 1:5 a 350°C, durante 30 minutos. Foram obtidos difratogramas durante todos esses procedimentos.

4.2.2.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica permite identificar o perfil de decomposição das amostras CuZnAl/6:3:1, CuZnAl/6:3:6 e CuZnAlCe/6:3:1:1. Esta técnica foi realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo/ São Carlos, SP, utilizou-se uma termo balança SDT Q600 da marca TA Instruments. As amostras foram aquecidas a 25 a 1000°C sob um fluxo de 30mL/min de ar.

4.2.3 Teste catalítico

Os catalisadores sintetizados foram testados na reação deslocamento gás-água, no intervalo de 150 a 350°C a fim de verificar a atividade dos mesmos, bem

como a estabilidade daqueles mais ativos, durante 24 horas. Os ensaios foram realizados em uma linha reacional, esquematizada na Figura 4.2.

As amostras foram primeiramente ativadas, reduzidas com hidrogênio puro, sob um fluxo de 30 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir o patamar de 350°C, sob o qual permaneceu durante 1 hora. Avaliaram-se as amostras na reação de *shift* ideal, ou seja, utilizou-se como reagente a mistura de monóxido de carbono e nitrogênio (CO/N₂ (10% mol/mol)) e vapor d' água, e também na reação de *shift* real, a qual se alimentou o reator com CO₂, H₂, CO, H₂O e N₂.

As vazões dos gases (H₂ e CO) foram controladas através de um controlador mássico (MKS Instruments, modelo 247 com 4 canais). O vapor d' água foi obtido pelo bombeamento de água líquida para um vaporizador, mantido a 300°C. O controle de fluxo de água foi realizado através do ajuste do *set point* também em um controlador, previamente calibrado.

Os efluentes da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás, de Marca VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, utilizando hélio e nitrogênio como gases de arraste.

Utilizou-se reator de quartzo, do tipo leito fixo, montado conforme mostrado na Figura 4.3. A massa de catalisador (100 mg) foi colocado sobre um suporte de lã de quartzo. O reator estava localizado dentro de um forno, com aquecimento controlado por um programador/controlador de temperatura.

Após ativação a 350°C, iniciou-se a etapa de reação, mantendo a temperatura com alimentação de corrente de gases CO:H₂O numa razão molar igual a 1:5, a uma velocidade espacial (W/F) total de 83 g.min.mol⁻¹ nos testes de *shift* ideal. Nos ensaios de *shift* real, manteve-se a velocidade espacial, e a razão CO:H₂O, e as proporções dos gases foram: 10% CO, 12% CO₂, 60% H₂ e N₂-balanço. Os testes foram realizados em ordem decrescente de temperatura, iniciando-se a 350°C com resfriamentos em intervalos de 50° C, até 150°C. Em cada patamar de temperatura foram realizadas três análises cromatográficas a fim de avaliar a composição dos gases efluentes.

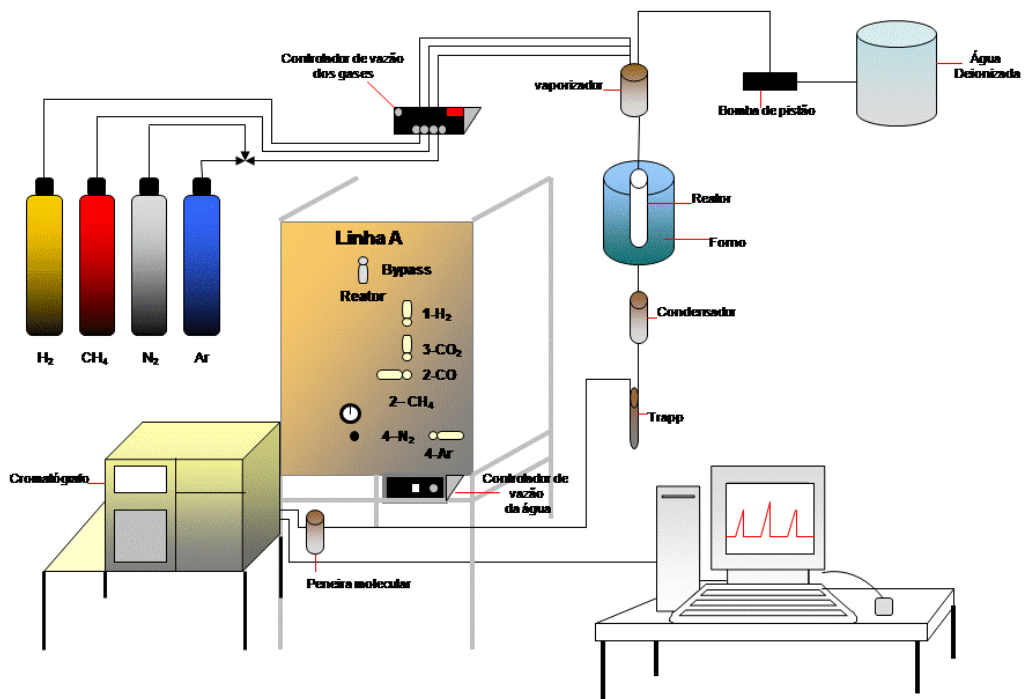


Figura 4.2 - Esquema da linha reação.

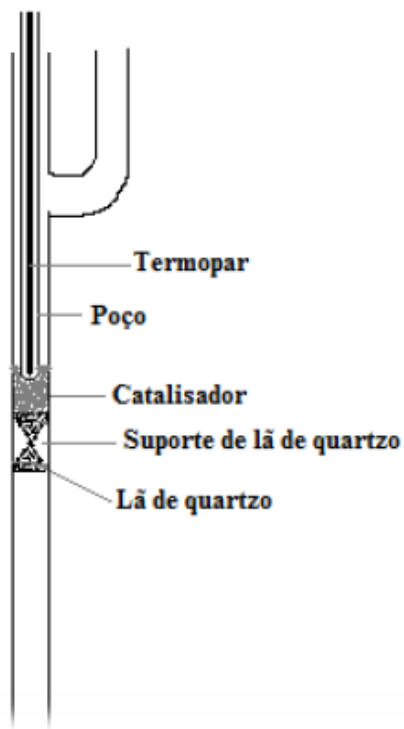


Figura 4.3 - Reator de leito fixo utilizado nos testes catalíticos.

Além dos ensaios de varredura, conversão em diversas temperaturas, foi realizado o teste de estabilidade, temperatura constante (350°C) durante 24 horas, dos catalisadores CuZnAlCe/6:3:1:1, CuZnAl/6:3:1 e CuZn/6:1 em 350° C, nas condições de *shift* ideal.

A conversão do monóxido de carbono foi calculada segundo a Equação 4.4, onde a porcentagem deste gás convertida em produtos é igual ao CO admitido ao reator (CO^0) subtraindo-se o monóxido de carbono que sai do reator (CO^s). A determinação da quantidade de CO admitida ao reator é dita como “teste em branco” e realizada por injeções de reagentes no cromatógrafo, passando-os pelo by-pass, caminho esse que contorna o reator.

$$X_{CO} = \frac{(CO^0 - CO^s)}{CO^0} \times 100\% \quad (4.4)$$

Onde:

X_{CO} é a conversão, em porcentagem;

CO^0 é a quantidade em mols de monóxido de carbono admitido no reator.

CO^s é a quantidade em mols de monóxido de carbono que sai do reator.

Um fator importante que avalia o número de moléculas produzidas por quantidade de sítios ativos dada pela análise de decomposição de N_2O é dado pelo parâmetro de frequência de reação (TOF). A Equação 4.5 foi utilizada para o cálculo do TOF.

$$TOF = \frac{\text{Fluxo de CO (mol/s)} \cdot X_{CO}}{\text{Mol Cu}^0} \quad (4.5)$$

Onde:

$\text{Mol Cu}^0 = 2 \times$ mols de H_2 consumido na segunda redução reportado na seção 4.2.2.6.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Fluorescência de raio X (FRX)

A Tabela 5.1 apresenta as composições mássicas e as proporções molares, nominais e as reais, obtidas pela análise de fluorescência de raios X (estas últimas entre parênteses).

As porcentagens mássicas dos óxidos de Cu e Zn estão próximas aos valores nominais, contudo para o óxido de alumínio obteve-se valores menores aos esperados, devido a uma maior dificuldade de precipitação de Al^{3+} a partir de uma solução contendo nitratos de Cu, Zn e Al, já que os íons Al^{3+} apresentam uma natureza ácida em comparação com os de Cu^{2+} e Zn^{2+} (SENGUPTA et al., 1995). Para o catalisador CuZnAl/6:3:25, o teor de Zn foi praticamente nulo, ou seja, houve dificuldades na precipitação do zinco na presença de grandes quantidades de Al^{3+} no meio, ou a técnica não é adequada à quantidade presente, considerando que a precisão da fluorescência é inferior à da espectroscopia óptica para concentrações abaixo de 1% (SILVA, 2013).

Tabela 5.1 - Composição elementar dos catalisadores em base mássica – nominal e real (FRX)

Amostra	%CuO	%ZnO	%Al ₂ O ₃	%CeO ₂
ZnAl/3:1	0	82,73	17,27	0
(3:0,64)	(0,1)	(94,35)	(5,55)	(0)
CuZn/6:1	85,43	14,57	0	0
(6:1,07)	(84,20)	(15,61)	(0,2)	(0)
CuAl/6:1	90,35	0	9,65	0
(6:0,88)	(95,62)	(0,46)	(3,82)	(0)

CuZnAl/6:3:1	61,79	31,61	6,6	0
(6:3,1:0,85)	(63,56)	(33,91)	(2,53)	(0)
CuZnAl/6:3:6	46,46	23,77	29,77	0
(6:3,15:4:22)	(57,43)	(31,21)	(11,36)	(0)
CuZnAl/ 6:3:10	38,76	19,83	41,40	0
(6:3,15:6,27)	(54,38)	(29,62)	(16,00)	(0)
CuZnAl/6:3:25	23,91	12,23	63,85	0
(6:0,04:16,3)	(56,49)	(0,35)	(43,16)	(0)
CuZnAl/3:3:1	44,71	45,74	9,55	0
(3:3,09:0,73)	(46,82)	(49,97)	(3,21)	(0)
CuZnAl/9:3:1	70,81	24,15	5,04	0
(9:3,13:0,59)	(72,52)	(26,14)	(1,34)	(0)
CuZnAlCe/6:3:1:1	50,53	25,85	5,40	18,22
(6:3,16:0,92:3,62)	(45,42)	(24,74)	(1,96)	(27,89)

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

5.1.2.1 *Precursores (antes da calcinação)*

É importante identificar as fases precursoras de cada catalisador já que as mesmas influenciam diretamente nas suas propriedades.

A Figura 5.1 ilustra os padrões de difração de raios X das amostras variando os componentes presentes na rede. Analisando o difratograma do composto ZnAl, nota-se que a amostra é pouco cristalina. Fez-se a indexação dos picos, e foram

encontradas as fases referentes a hidróxido de carbonato de zinco hidratado, e hidróxido de carbonato de zinco e alumínio hidratado, ambos apresentando estrutura romboédrica.

A amostra CuAl apresenta picos referentes à fase malaquita ($2\theta = 17,5^\circ$ e $24,1^\circ$ e $31,2^\circ$), bastante cristalinos. Como esta fase é monometálica e foi a única identificada na amostra, isso indica que não houve interação Cu-Al.

Nas amostras contendo CuZn, foram identificadas a fase monometálica malaquita ($2\theta = 17,5^\circ$ e $24,1^\circ$ e $31,2^\circ$), estrutura monoclinica, e a fase dimetálica rosasita ($2\theta = 14,71^\circ$, $17,3^\circ$, $23,9^\circ$ e $35,2^\circ$), estrutura monoclinica. Logo, o cobre reage com Zn e com os íons de carbonato, para formar precursores do tipo hidroxicarbonatos amorfos mistos (SIMSON et al., 2013). A literatura reporta a formação do precursor aurichalcita (JCPDS 09-0492)/ $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, estrutura ortorrômbica, fase não observada nos padrões de difração obtidos, já que um dos principais picos ($2\theta = 34,35^\circ$) não está presente no difratograma da amostra. Porém, segundo Atake (2007) esta fase é composta por pequenos cristais e após uma calcinação a 300°C , apresenta uma boa atividade.

Na amostra CuZnAl, observam-se os mesmos picos encontrados no composto bimetálico CuZn, porém com intensidade menor, fato este que pode ser correlacionado a uma menor cristalinidade; assim, espécies de Al estão presentes em um estado amorfo, já que não foram identificados picos referentes ao mesmo, e este estaria interferindo na cristalização, levando a uma menor organização dos cristais.

Nishida e colaboradores (2008) afirmam que o pH de hidrólise do Al(III), Cu (II) e Zn(II) estão, respectivamente, entre 4-5, 5-6 e 6-7. Portanto, a formação da malaquita, composto monometálico de Cu, se dá quando o agente precipitante apresenta uma basicidade fraca, como o usado neste trabalho, Na_2CO_3 , e isso pode acarretar na formação de regiões de baixo pH na solução, resultando na hidrólise seletiva do Cu (II).

Quando se adiciona Ce ao sistema Cu-Zn-Al, não é observado qualquer pico. Isso pode estar relacionado ao fato de átomos de Ce interferirem na cristalinidade do material. As partículas presentes são muito pequenas e/ou muito dispersas.

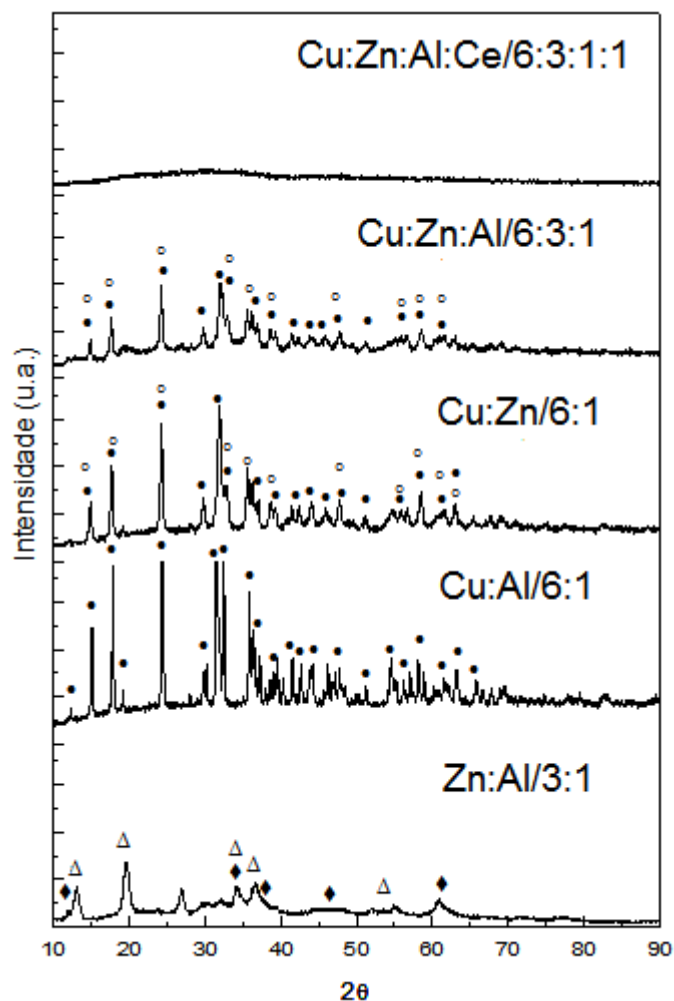


Figura 5.1- Padrões de difração de raios x para diferentes conjuntos de metais não calcinados.

Legenda : ° Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; Δ Hidróxido de carbonato de zinco hidratado (JCPDS 11-0287)/ $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◆Hidróxido de carbonato de zinco-alumínio hidratado (JCPDS 48-1026)/ $\text{Zn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot \text{xH}_2\text{O}$

A Figura 5.2 apresenta os padrões de difração de raios X dos precursores dos catalisadores com diferentes teores de alumínio, de 2,5 a 43,2%. Padrões de difração da aurichalcita e rosasita foram observados como precursores estruturais na amostra com 2,5% de Al, porém a presença de outras fases não cristalinas não pode ser descartada. À medida que o teor de alumínio aumentou para 11,4% (Cu:Zn:Al/6:3:6), surgiram picos de hidrotalcita e os de malaquita e aurichalcita se tornaram muito fracos, havendo apenas traços dos mesmos. Quando o teor de Al é de 16% (Cu:Zn:Al/6:3:10), observa-se uma fase pura de hidrotalcita. Essa tendência de substituição da fase principal (rosasita) por hidrotalcita quanto o teor de Al é aumentado também foi observado em trabalhos anteriores (FU et al., 2011), (ATAKE

et al., 2007). Segundo Fu e colaboradores (2011), o aumento do teor de alumínio contribui para o aumento da estabilidade térmica da hidrotalcita (temperatura do pico devido à decomposição da hidrotalcita aumentou). Ginés (1995) afirma que a redução da cristalinidade com o aumento de Al deve-se a uma fase amorfa de hidroxicarbonato de alumínio, como a scarboita ($\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12 \text{Al}(\text{OH})_3$).

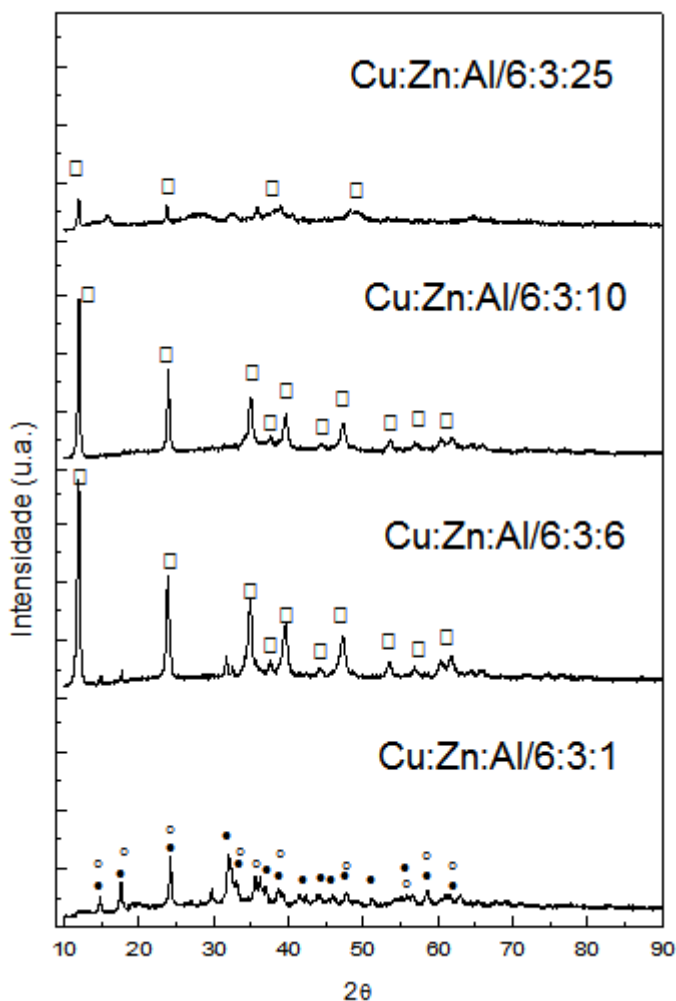


Figura 5.2 - Padrões de difração de raios x das amostras não calcinadas com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2-43%(m)).

Legenda : ○ Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; □ Hidrotalcita (JCPDS 38-0487)/ $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Na Figura 5.2, analisando a amostra Cu:Zn:Al/6:3:25, nota-se que esta é bastante amorfa, apresentando alguns picos referentes à fase hidrotalcita, e outros em $2\theta = 15,85^\circ$ e $27,9^\circ$ que não foram identificados. Provavelmente, uma grande quantidade de alumínio está desordenando a estrutura da hidrotalcita, fazendo com que os picos difratados sejam alargados. Apesar do Zn ser detectado apenas em

pequenas proporções pela análise de FRX, este está presente na estrutura da hidrotalcita.

Segundo a fórmula química da hidrotalcita, a razão molar $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$ é igual a 3, logo, a partir dos resultados de FRX e DRX é possível afirmar que a formação dessa estrutura se dá quando a razão é menor ou igual a 3.

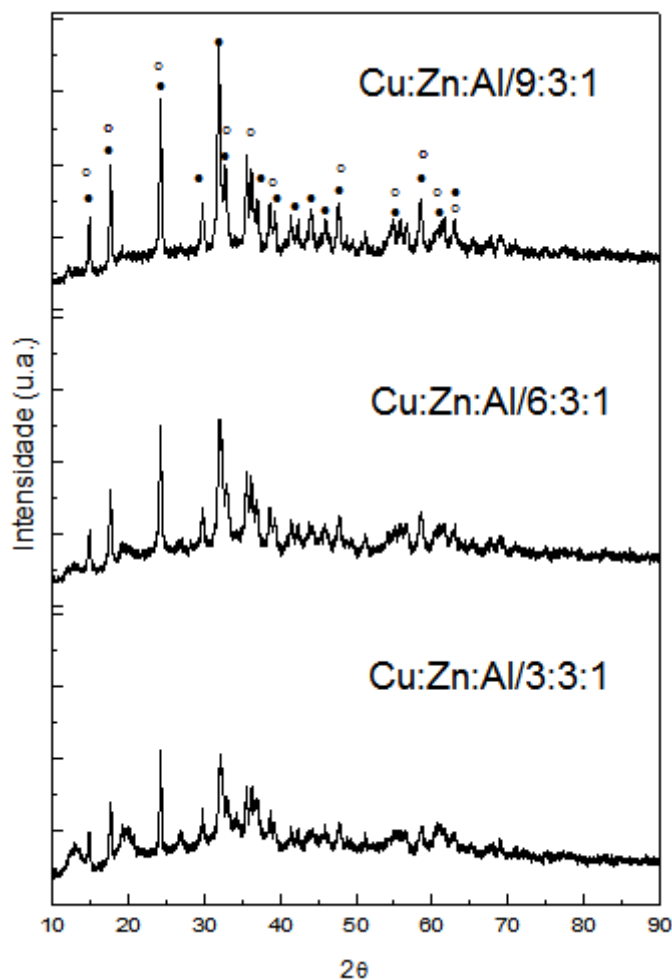


Figura 5.3 - Padrões de difração de raios x das amostras não calcinadas com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1– 3% (m))

Legenda : ° Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu},\text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Na Figura 5.3, observa-se uma similaridade nos padrões de difração indicando que a razão atômica Cu/Zn não influencia fortemente na natureza da fase, resultado este que está de acordo com o obtido por Aristizábal e colaboradores (2011). Os autores variaram a razão Cu/Zn de 0,5 a 2, mantendo a razão de Al $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$ igual a 3, sendo encontrados apenas picos referentes à fase hidrotalcita.

Notam-se picos correspondentes às fases malaquita e rosasita, cujas intensidades aumentam com o teor de cobre.

5.1.2.2 *Depois da calcinação (350°C)*

A calcinação tem como objetivo transformar os hidroxicarbonetos presentes nos precursores em óxidos, removendo os nitratos e outras impurezas voláteis.

Segundo Simson e colaboradores (2013), na temperatura de 623K (350°C) quase todos os nitratos, grupos hidroxila e os carbonatos presentes foram removidos com sucesso, quando calcinou-se os precursores aurichalcita, malaquita e rosasita, a partir da razão de metais Cu:Zn:Al (60:30:10). O aumento na temperatura de calcinação pode reduzir a quantidade de carbonatos decompostos à alta temperatura no catalisador e promover o processo de sinterização da área superficial do cobre, e conseqüentemente reduzir a atividade catalítica (SIMSON et al., 2013). Os autores afirmam que a presença de carbonato pode ajudar na produção de nanopartículas altamente dispersas de Cu, pois estes podem estabilizar a formação de óxidos mistos Cu-Zn.

A Figura 5.4 mostra os difratogramas para diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C. Observa-se que os padrões de difração dos óxidos aparecem junto às fases dos precursores estruturais, logo os precursores não foram totalmente decompostos, exceto na amostra ZnAl, a qual apresenta picos referentes apenas ao óxido de zinco ($2\theta = 31,8, 36,2, 56,7^\circ$). Porém a existência da fase $ZnAl_2O_4$ não pode ser descartada ($2\theta = 31,5$ e $36,8^\circ$).

No catalisador CuAl, observa-se a formação dos principais picos respectivos ao óxido de cobre, nos ângulos de $2\theta = 35,2$ e $38,5^\circ$, estrutura monoclínica. Além disso, são observados picos bem intensos da fase precursora (malaquita). A amostra CuZn também apresenta picos referentes às fases precursoras, desta vez malaquita e rosasita. Mas, neste caso, nota-se que os picos respectivos a essas fases são bem menos intensos em comparação ao CuAl. Logo, a decomposição da malaquita em óxido parece ser mais difícil que a da fase rosasita. Picos de difração típicos da alumina ($2\theta = 19^\circ$ e 45°) não são observados, sendo que esta pode estar presente numa estrutura pouco cristalina.

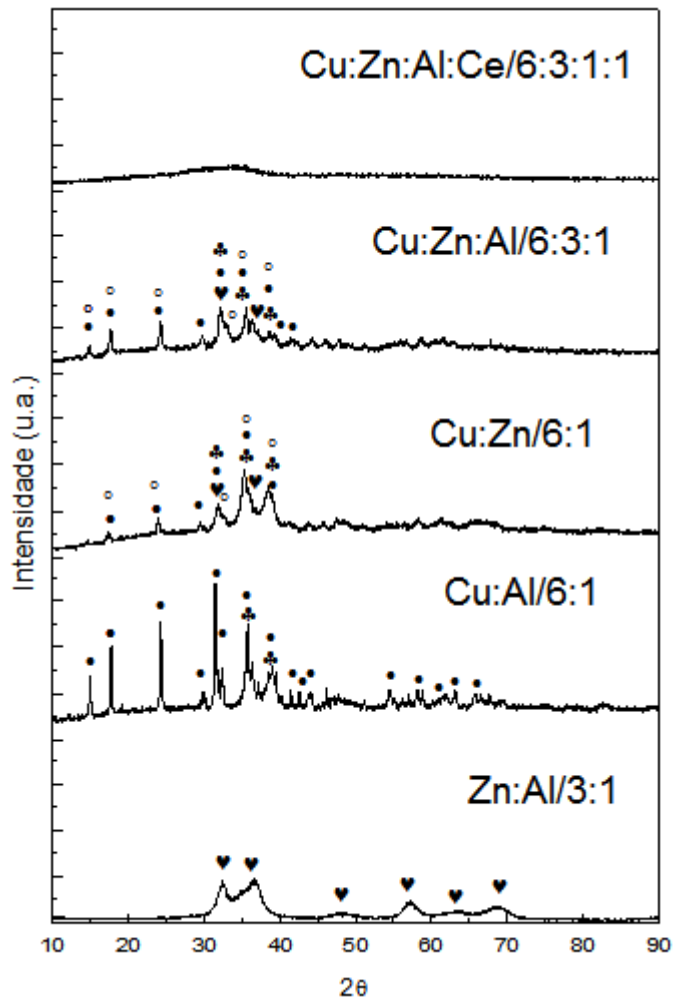


Figura 5.4 - Padrões de difração de raios x para diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C
 Legenda : ° Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; ♣ Tenorita (JCPDS 48-1548)/CuO; ♥ Zincite (JCPDS 36-1451)/ZnO.

No catalisador Cu:Zn:Al/6:3:1 nota-se pouca mudança em relação ao padrão de DRX do precursor; há uma aproximação dos picos dos precursores malaquita e rosasita entre os ângulos $2\theta = 31,8$ e $39,5^\circ$, indicando uma suposta formação do óxido de cobre (tenorita) em $2\theta = 35,2$ e $38,5^\circ$ e do óxido de zinco ($2\theta = 31,8, 36,2, 56,7^\circ$). Provavelmente, os cristalitos formados são muito pequenos e altamente dispersos; assim, picos característicos a essas fases não são muito pronunciados em relação às fases precursoras, porém já foram apresentados na Figura 5.4 nos seus respectivos ângulos.

A amostra que contém CeO_2 permanece no estado amorfo mesmo após a calcinação a 350°C, isso indica que a céria implica em um maior contato entre as

fases CuO-ZnO, que pode levar a uma promoção dos sítios ativos de Cu (RØNNING et al., 2005). Portanto, nada pode ser afirmado sobre a dificuldade de se decompor, pois o tamanho dos cristais de CuO e ZnO é muito pequeno, assim como o tamanho das partículas referentes à fase precursora.

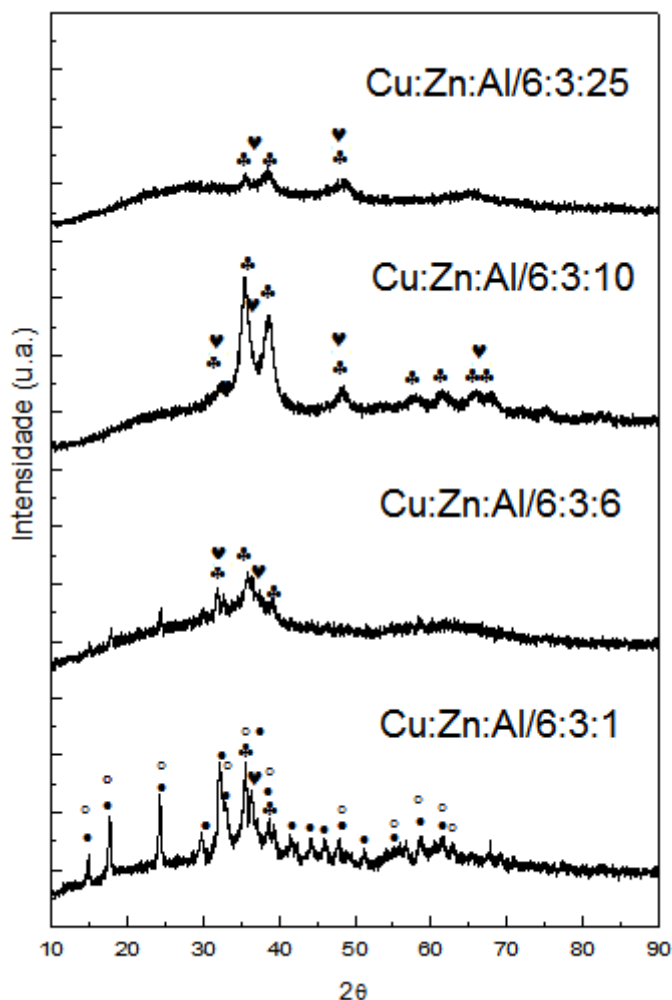


Figura 5.5 - Padrões de difração de raios x das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2-43%(m)).

Legenda : ° Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; ♣ Tenorita (JCPDS 48-1548)/CuO; ♥ Zincite (JCPDS 36-1451)/ZnO.

Como já foi discutido, a amostra Cu:Zn:Al apresenta maior resistência em se decompor a óxidos em relação às amostras CuZn, CuAl e ZnAl. Analisando a Figura 5.5, quando se compara essa amostra ao catalisador de mesma razão CuZn e com teor de Al maior que 2,5%, verifica-se que as transformações destas últimas foram praticamente completas, amostras essas formadas a partir de precursores do tipo hidrotalcita. Logo esse fato está de acordo com Trifiro et al, (1983), que afirmam que

a dificuldade de se decompor os hidroxicarbonetos da forma Cu-Zn é maior em relação aos hidroxicarbonetos com três fases (hidrotalcita) .

Picos referentes aos óxidos de cobre e zinco foram indentificados, de acordo com os padrões mostrados na Tabela 5.2 e 5.3. Porém há uma diferença de cristalinidade notável entre as amostras apresentadas na Figura 5.5.

Tabela 5.2 - Padrões JCPDS CuO

Tenorita - CuO (JCPDS 48-1548)	
2θ	I/I ₀ (%)
32,50	13
35,42	37
35,54	99
38,70	98
48,71	30
58,26	10
61,52	20
65,81	10
66,22	15
68,12	14
74,97	6
75,24	5

O cálculo do tamanho do cristal utilizando a Equação de Scherrer e o pico de difração de CuO referente a $2\theta = 38,7^\circ$, resulta em valores de 1,6 nm, 5,7 nm e 2,1^onm para as amostras Cu:Zn:Al/6:3:6, Cu:Zn:Al/6:3:10 e Cu:Zn:Al/6:3:25,

respectivamente. Contudo, estes valores estão abaixo do intervalo de validação da equação de Scherrer, portando pode-se afirmar apenas qualitativamente que o catalisador Cu:Zn:Al/6:3:10 apresenta um maior tamanho de partícula.

Tabela 5.3 - Padrões JCPDS ZnO

Zincite – ZnO (JCPDS 36-1451)	
2θ	I/I ₀ (%)
31,77	56
34,42	44
36,25	99
47,53	23
56,60	32
62,86	29
67,96	23
69,10	11

Segundo Atake e colaboradores (2007), com o aumento do teor de Al as linhas de difração se tornam alargadas e menos intensas, o que sugere que tanto as partículas de CuO quanto as de ZnO foram dispersas por adição de Al. Esse fato pode ser visto quando se analisam as amostras Cu:Zn:Al/6:3:6 e Cu:Zn:Al/6:3:25. Porém uma anomalia é encontrada na amostra de Cu:Zn:Al/6:3:10; talvez nessa composição, o alumínio não interaja de forma a estabilizar o cobre em contato com o zinco.

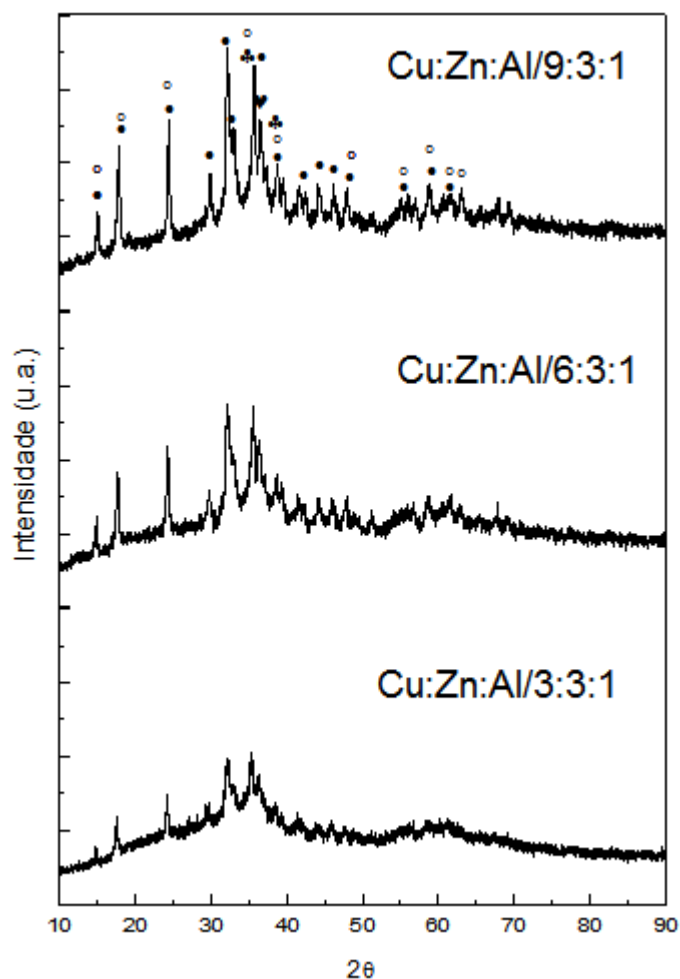


Figura 5.6 - Padrões de difração de raios x das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m))

Legenda : ° Rosasita (JCPDS 35-0502)/ $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; • Malaquita (JCPDS 41-1390)/ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; ♣ Tenorita (JCPDS 48-1548)/CuO; ♥ Zincite (JCPDS 36-1451)/ZnO.

Verificando a influência da razão de Cu/Zn estruturalmente, observa-se na Figura 5.6 que realmente há uma dificuldade de decomposição quando a amostra apresenta como fases precursoras a malaquita e a rosasita e a alumina está presente em fase amorfa. Todos os catalisadores apresentam os mesmos picos, contudo é notável uma maior cristalinidade nas amostras quando se tem um maior teor de cobre.

Portanto, a partir dos dados de difração de raios X das amostras não calcinadas conclui-se que três diferentes tipos de hidroxicarbonetos foram observados, a malaquita em composições rica em Cu, rosasita quando o Zn está presente junto ao cobre, e a hidrotalcita quando houve a adição de alumínio maior

que 2,5% ao sistema CuZn, observações estas que estão de acordo com a literatura (SHISHIDO et al., 2006).

Quanto aos difratogramas dos materiais calcinados a 350°C, conclui-se que em todos os catalisadores ocorreu a decomposição dos seus precursores em CuO e ZnO, contudo alguns (Cu:Zn:Al/6:3:1, Cu:Zn:Al/9:3:1, Cu:Zn:Al/3:3:1) não apresentam decomposição satisfatória, provavelmente deve-se à uma maior dificuldade de decomposição das fases rosasita e malaquita.

5.1.3 Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

A amostra Cu:Zn:Al/6:3:25 calcinada a 350°C foi analisada por DRX *in situ* durante a redução com H₂ e a reação de deslocamento gás-água (ideal). Os difratogramas obtidos ao longo do tempo são mostrados na Figura 5.7. Primeiramente foi obtido um difratograma a temperatura ambiente, depois a mesma foi submetida a atmosfera redutora, a 350°C durante 30 minutos. Os gases reagentes foram admitidos ao reator e acompanhou-se a reação *shift*, também por 30 minutos. Durante todo esse processo, difratogramas foram seguidamente obtidos. Numa comparação do difratograma obtido em 25°C com o da análise de DRX *ex situ*, nenhuma diferença foi encontrada, ambos indicando a presença de CuO ($2\theta = 32,5^\circ, 35,6^\circ, 38,7^\circ, 48,6^\circ, 61,7^\circ, 66,4^\circ$ e $68,2^\circ$), e ZnO ($36,2^\circ, 47,5^\circ, 56,7^\circ, 62,9^\circ$ e 68°). Calculando o diâmetro da partícula pela Equação de Scherrer, para $2\theta = 38,7^\circ$ o tamanho da partícula de CuO é 13 nm, maior que o tamanho calculado pelo DRX *ex situ*.

Na Figura 5.7, ao acompanhar a rampa de redução, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos com o passar do tempo e na temperatura de aproximadamente 305°C, representado pelo quinto difratograma, já se observam picos referentes à fase metálica Cu⁰ ($2\theta = 43,4^\circ, 50,3^\circ$ e $74^\circ, 90,2^\circ$) (JCPDS 01-1241), o tamanho desta partícula (Cu⁰ - $2\theta = 43,4^\circ$) é 25 nm. Assim, durante redução e reação de *shift* a 350°C não se observa mudança na estrutura, permanecendo a fase metálica do cobre como a predominante, portanto não ocorre ciclos de redução – oxidação entre Cu⁰ e Cu⁺¹ durante a reação de *shift*.

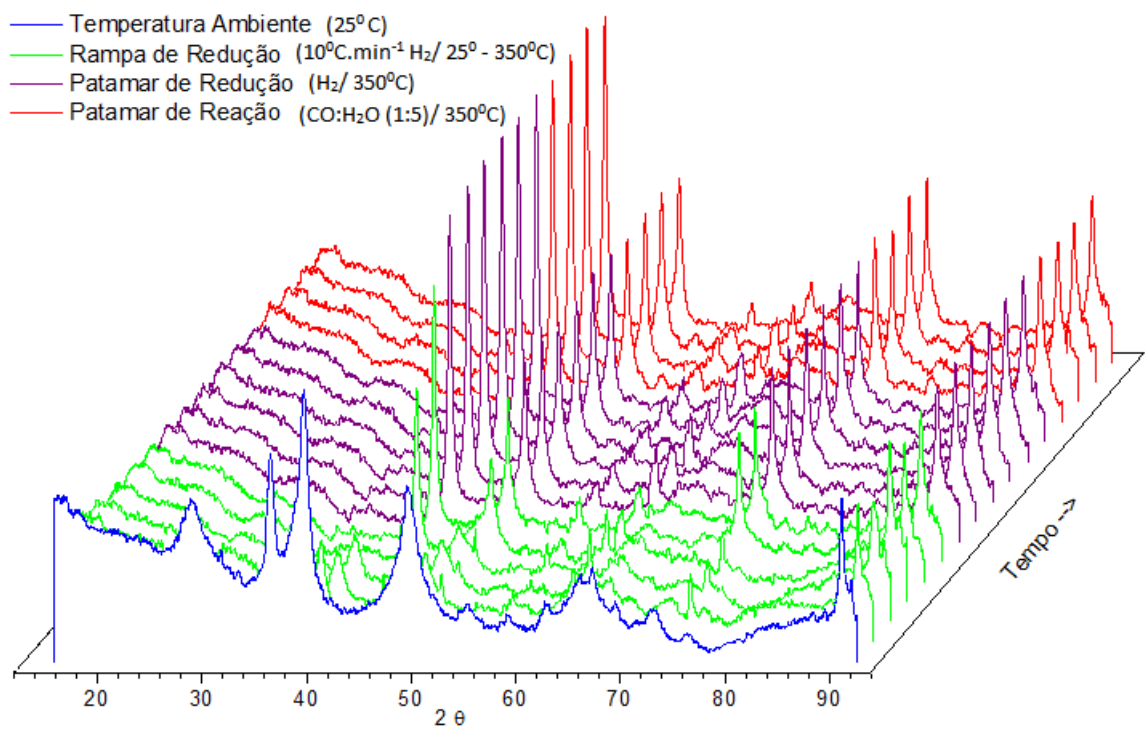


Figura 5.7 - Padrões de DRX *in situ* durante a redução com H₂ e a reação de deslocamento gás-água (ideal) para a amostra CuZnAl/6:3:25 calcinada a 350°C.

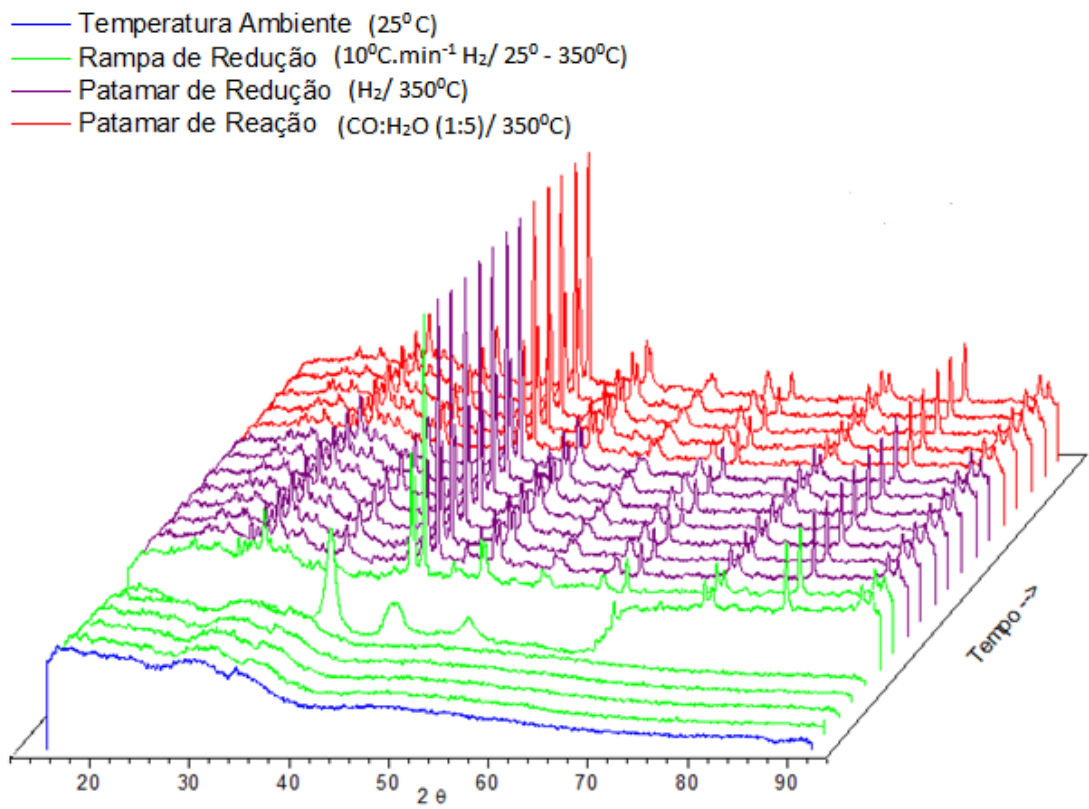


Figura 5.8 - Padrão de difração de raios X *in situ* durante a redução com H₂ e a reação de deslocamento gás-água (ideal) para a amostra CuZnAlCe calcinada a 350°C.

A Figura 5.8 apresenta o padrão de difração de raio x *in situ* da amostra CuZnAlCe calcinada a 350°C. Esta foi reduzida e submetida à reação *shift in situ*. Inicialmente amorfa, a amostra passa a apresentar picos no sexto difratograma, este referentes à redução (em verde), o que corresponde à temperatura também de 305°C, e um tempo de 30 minutos. Quando se atinge 350°C, outra estrutura é encontrada, como pode ser visto no 9º difratograma. Para melhorar a comparação entre estas duas estruturas, a Figura 5.9 apresenta estes dois difratogramas, 6º e 9º respectivos à Figura 5.8.

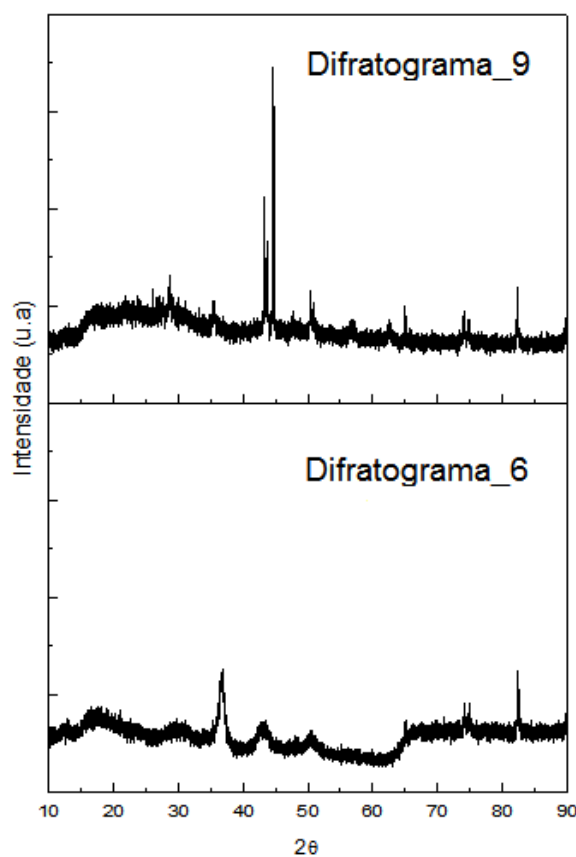


Figura 5.9 - Padrão de difração de raios X referente ao 6º e 9º difratograma da amostra CuZnAlCe calcinada a 350°C, analisada *in situ* durante a redução com H₂ e a reação de deslocamento gás-água (ideal).

Na Figura 5.9, pode-se afirmar que no sexto difratograma, os picos $2\theta = 43,4^\circ$ e $50,3^\circ$ são relativos ao cobre metálico, e o pico em $2\theta = 36,6^\circ$ pode estar

relacionado com a fase Cu_2O . Quando se atinge 350°C , no 9° difratograma, a estrutura se modifica e picos em $2\theta = 43,5^\circ$ e $44,5^\circ$ bastante estreitos são formados indicando partículas pequenas, possivelmente de Cu^0 . A ausência de picos de Ce leva à conclusão que a amostra CuZnAlCe está presente sob forma de pequenos cristais, a qual é um pré-requisito para uma interface suficiente entre cobre e óxido de cério (RØNNING et al., 2005).

5.1.4 Redução à temperatura programada (TPR)

Primeiramente é importante frisar quais fatores são determinantes no comportamento de redução, como as características de dispersão, tais como Cu^{2+} na matriz de óxidos, Cu^{2+} no ambiente químico, o tamanho do cristal e o grau de cristalização de CuO , entre outros (FIGUEIREDO; ANDRADE; FIERRO, 2010). Portanto, a técnica TPR é uma ferramenta muito valiosa para detectar alterações no estado dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{+2} , Ce^{+4} em diferentes amostras.

Diante disso, cabe a discussão da Figura 5.10 que mostra os perfis de redução de alguns catalisadores calcinados a 350°C , a fim de avaliar a influência na redutibilidade de cada um dos metais quando presentes na rede de óxidos. Para a discussão dos mesmos, consideraremos que todos os experimentos foram realizados sob as mesmas condições experimentais e as diferenças entre os perfis e posições dos picos são causadas por alterações no ambiente químico, conforme Figueiredo, Andrade e Fierro (2010). Segundo estes autores, a distribuição do tamanho das partículas metálicas nos catalisadores e o comportamento de redução das amostras calcinadas são devidos não só à interação entre Cu^{+2} , Zn^{+2} e fases Al^{+3} , mas também devido à dispersão das fases cobre na matriz $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e ao tamanho do cristal de CuO . Shishido e colaboradores (2006) afirmam que amostras que são calcinadas em condições mais amenas (300°C) podem apresentar efeitos mais evidentes dos precursores formados e que o Zn é termodinamicamente redutível a altas temperaturas, porém os autores não observaram picos de redução distintos até 350°C . Apesar do Zn não ser redutível nas condições experimentais por eles utilizadas, indicam que a possibilidade de haver uma redução parcial da superfície de ZnO , o que pode conduzir à formação de apenas algumas camadas

espessas de bronze (isto é, uma liga de zinco diluído em cobre) sobre os cristais de cobre durante a redução do catalisador, não pode ser excluída. Na verdade, cálculos termodinâmicos detalhados (SPENCER, 1987) favorecem tal hipótese, que mostra que o teor de zinco em equilíbrio na superfície de um metal é de cerca de 5% durante a redução do catalisador a 300°C. Também é importante informar a temperatura de redução do CuO mássico, que é em torno de 245°C (CALDAS, 2013).

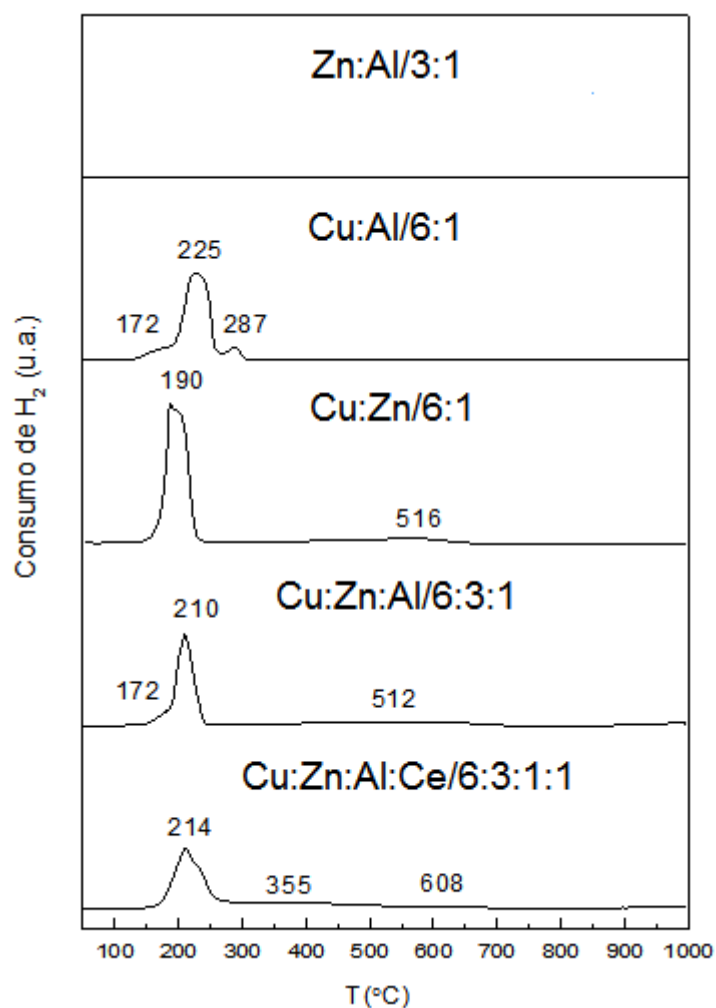


Figura 5.10 - Perfil de redução dos diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.

Pode-se observar na Figura 5.10 que os perfis de redução são diferentes; isso se deve às diferentes interações presentes em cada um dos catalisadores. Na amostra de CuAl, observam-se 3 picos e este mesmo comportamento é descrito por Figueiredo, Andrade e Fierro (2010), os quais afirmam que o primeiro passo de

redução, entre 127 e 177^oC, pico de 172^o C na figura, pode ser atribuído à redução do Cu⁺² para o Cu⁺¹ (CuO → Cu₂O), a uma taxa baixa. Eles consideram que este passo representa uma reação de superfície e postula-se que há uma difusão das vacâncias aniônicas longe da superfície para o interior do sólido, e esta fase pode determinar a taxa nesta etapa. O segundo passo é caracterizado por um aumento rápido da taxa de redução, enquanto que o processo de redução principal é aparentemente atribuível à redução de Cu⁺² e/ou Cu⁺¹ para Cu⁰ (CuO → Cu₂O → Cu e/ou CuO → Cu) dentro do intervalo de temperatura de 177-227^oC, neste caso, 225^oC, onde a maior parte da redução é completada. No terceiro passo, uma última etapa de redução acontece e os autores não distinguem qual o tipo de espécie de Cu estaria reduzindo; provavelmente o alumínio estaria estabilizando partículas remanescentes de Cu, fazendo com que a temperatura de redução seja maior em relação às outras etapas.

Avaliando o perfil de redução da amostra CuZn, verifica-se uma menor temperatura de redução (190^o C), e apenas um pico principal de redução e um pequeno consumo de hidrogênio a alta temperatura, em 516^oC. O aumento progressivo da taxa de redução com o aumento da temperatura, e a ausência do pequeno ombro anterior ao pico principal indica a redução direta de óxido cúprico a Cu⁰, sem a formação de óxidos intermediários, conforme Figueiredo, Andrade e Fierro (2010). Pode-se afirmar que uma menor temperatura de redução, indica que o zinco estaria facilitando a redução do cobre, através da interação forte entre Cu e Zn, que leva à formação de partículas de CuO bem dispersas na matriz ZnO (FU et al., 2011). Também é possível observar uma redução em uma faixa mais estreita, logo se tem partículas de cobre mais uniformes. Um pequeno consumo de hidrogênio a temperatura de 516^oC pode ser referente à redução do zinco quando está na presença do Cu (TERANISHI et al., 1983).

Na redução, o trimetálico CuZnAl tem comportamento intermediário aos bimetálicos CuAl e CuZn, sugerindo a contribuição de cada um dos metais como componentes do catalisador. O mesmo apresenta uma pequena taxa de redução a uma temperatura mais baixa, 172^oC, assim como é observado no CuAl, um pico principal a 210^oC, valor entre as temperaturas de redução principais dos bimetálicos, e um terceiro e pequeno pico a 512^oC, conforme também é observado no CuZn. Portanto, o catalisador ternário indica a presença de diferentes espécies de Cu (Cu⁺²

e Cu^{+1}) e a redução de cada uma destas espécies pode estar relacionada com a interdispersão dos componentes do catalisador (FIGUEIREDO; ANDRADE; FIERRO, 2010).

Na amostra que contém Ce observa-se um pico principal em 214°C, temperatura que coincide com o pico principal de redução do ternário, porém mais alargado, o que indica diferentes interações entre os metais. Já em temperatura mais alta observam-se dois largos picos que se referem à redução da céria superficial de Ce^{+4} para Ce^{+3} que se dá no intervalo 350 a 580°C (SILVA, 2013). Desta forma, a redução de Ce pode estar se sobrepondo ao pico referente à redução do ZnO a 512°C.

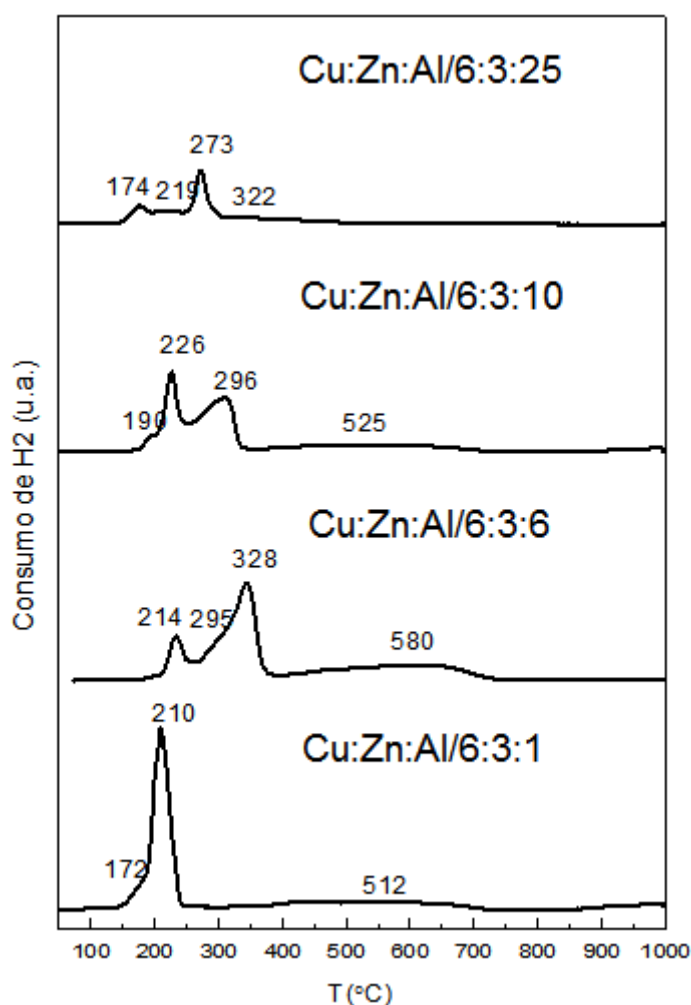


Figura 5.11 - Perfil de redução das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2-43%(m)).

A Figura 5.11 ilustra os perfis de redução de várias amostras trimetálicas, as quais apresentam uma razão molar Cu:Zn igual a 2:1 e um teor de alumínio variável entre 2,5 e 43,2% (mássico). Observa-se na amostra com menor teor de Al (CuZnAl/6:3:1) um pequeno consumo de H₂ a 172°C, um pico principal em 210°C e um pico pouco pronunciado em 512°C. Como já foi discutido na figura anterior, o primeiro pico deve-se à redução de Cu⁺² para Cu⁺¹, o principal à redução de Cu⁺² e/ou Cu⁺¹ a Cu⁰, e o terceiro de espécies ZnO em contato com Cu.

No catalisador CuZnAl/6:3:6, com 11,4% de Al em massa, o pico em torno de 210°C se mantém, porém um outro pico aparece numa temperatura mais alta (328°C). Um comportamento similar foi observado por Nishida et al (2008), o qual mostrou um pico em torno de 225°C a 250°C que se refere à redução do Cu⁺² a Cu⁺¹, e deste último a Cu⁰. O autor também observou o surgimento de picos entre 250 a 350°C durante a redução dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ com maiores teores de Al (10 – 25% molar), que estão relacionados com as espécies de CuO que interagem com o Al₂O₃.

Avaliando o perfil de redução do catalisador CuZnAl/6:3:10, nota-se que os picos deslocaram-se para temperaturas menores, 190, 226, 296 e 525 °C em relação ao catalisador CuZnAl/6:3:6, indicando que o aumento do teor de Al dessa vez favoreceu a redução, ou seja, houve uma maior interação entre Cu e Zn, o que levou a uma maior dispersão do cobre na matriz ZnO (FU et al., 2011). Uma dispersão de 24,7% foi calculada pelo método de adsorção de NO, maior em relação à dispersão do catalisador CuZnAl/6:3:6. Assim como neste último catalisador, a amostra CuZnAl/6:3:10 apresentam dois picos principais indicando a redução por passo e a redução de espécies de Cu em contato com a alumina. Observa-se que a adição de alumínio aumentou o número de picos, o que indica diferentes interações entre os componentes e a espécie de Cu⁺² ou, possivelmente, que distribuições diferentes de tamanho de partícula podem estar afetando o perfil de redução dessa amostra.

Por fim, na amostra CuZnAl/6:3:25, a tendência se mantém, o aumento do teor de Al reduz ainda mais a temperatura de redução, o que está correlacionado à uma maior dispersão (D=55,8%) em relação ao catalisador de menor quantidade de Al. Não há consumo de hidrogênio a alta temperatura referente à redução do zinco,

pois este metal não co-precipitou junto aos outros metais durante a síntese, conforme foi observado nos resultados de FRX.

Quando se confronta o perfil de redução com o tamanho de partícula, não é possível estabelecer uma relação direta entre menor tamanho de partículas e maior dificuldade de redução, pois o catalisador CuZnAl/6:3:10 apresenta tamanho de partícula maior que CuZnAl/6:3:6 e CuZnAl/6:3:25, porém reduz-se em temperaturas intermediárias às dessas duas amostras.

Logo, conclui-se que o incremento de alumínio à rede Cu/Zn/Al favorece a interação Cu/Zn, facilitando a redução, que pode ser relacionada à uma maior dispersão do cobre metálico na superfície. Porém, o catalisador CuZnAl/6:3:6 apresentou um comportamento descontínuo tanto na temperatura de redução quanto na dispersão, quando se considera essa 'tendência'. Tal comportamento, possivelmente, deve-se à diferença de precursores entre o catalisador CuZnAl/6:3:1 e o CuZnAl/6:3:6.

Outro fator avaliado neste trabalho é a influência da razão dos metais Cu e Zn nas propriedades e atividade do catalisador ternário CuZnAl. A Figura 5.12 mostra o perfil de redução das amostras com as razões de Cu/Zn iguais a 1, 2 e 3. Quando a proporção entre eles é unitária, observam-se dois nítidos picos em 207 e 246°C e um pico amplo a temperaturas mais altas, entre 467°C e 630°C. Quando o teor de cobre é baixo, duas espécies de cobre podem estar reduzindo nas temperaturas de 200 e 250°C, que se devem à espécies de CuO presentes similares à carga de catalisador de cobre mais elevada e à redução representado por espécies CuO menos dispersas, as quais não estão contato com a superfície das partículas de ZnO, sendo reduzidos em maiores temperaturas. Na razão 1, há 47% em massa de cobre, porcentagem esta considerada baixa, portanto, uma baixa concentração de espécies leva a uma redução em duas etapas, além da redução a alta temperatura referente ao contato Cu-Al₂O₃. Quando a razão aumenta, ou seja, tem-se o dobro da quantidade de cobre para a quantidade de zinco, se observa uma unificação dos picos, com pico bem pronunciado e uma pequena inflexão na temperatura de 172°C. Assim, quando a razão é igual a 3, a temperatura de redução não se modifica, permanece em 210°C e o pequeno ombro a temperatura menor desaparece, ou seja, a redução acontece em uma etapa já que a concentração de espécies de Cu⁺²

é muito alta, 71%. A unificação dos picos sugere homogeneização e estabilização entre as fases do sistema CuZnAl quando o cobre está em excesso. Entretanto, nota-se uma menor homogeneização do catalisador com razão Cu/Zn igual a 3, em relação à razão 2, devido ao alargamento do pico principal do primeiro catalisador.

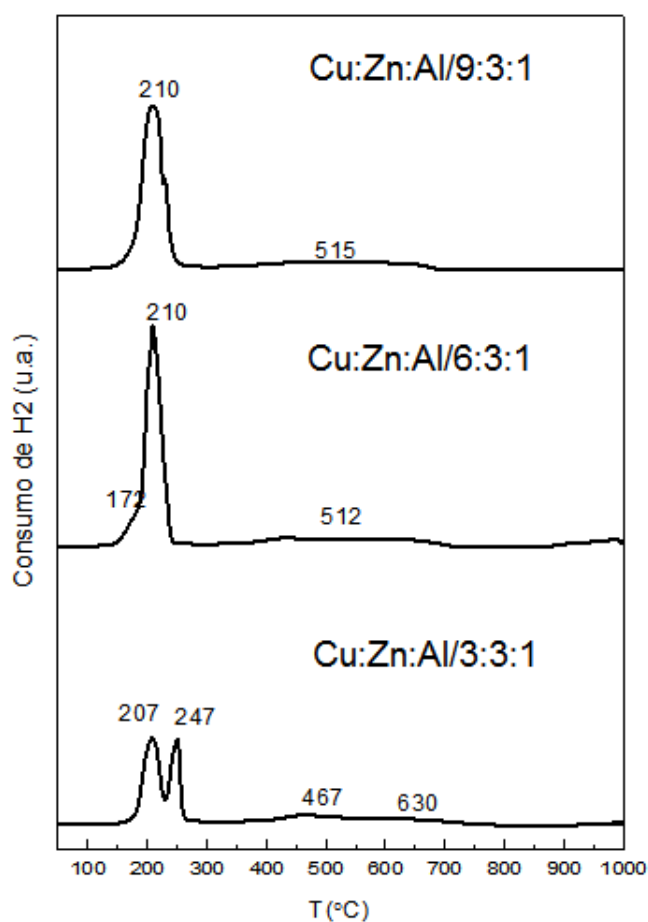


Figura 5.12- Perfil de redução das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 com baixo teor de Al (1 – 3% (m))

As Figuras 5.13 a 5.15 a seguir ilustram a deconvolução dos picos obtidos nos perfis de redução de cada amostra. Na linha preta, tem-se o sinal dado pelo equipamento, em verde os picos a serem deconvoluídos e em vermelho o resultado de tal operação. Utilizou-se o software OriginPro 8.5 para realizar o tratamento dos resultados. Uma vez integrado o sinal, tem-se o consumo total de hidrogênio e assumindo a relação estequiométrica $\text{Cu:H}_2 = 1:1$ para a redução completa do Cu, tem-se o número de moles de Cu que foi reduzido, e a partir do valor teórico de cobre que está disponível para ser reduzido, calcula-se o grau de redução. O

mesmo é apresentado na Tabela 5.4. A fim de comparar o grau de redução para uma mesma quantidade de Cu, fez-se a normalização com a porcentagem de cobre presente em cada amostra, os valores são apresentados na terceira coluna da Tabela 5.4.

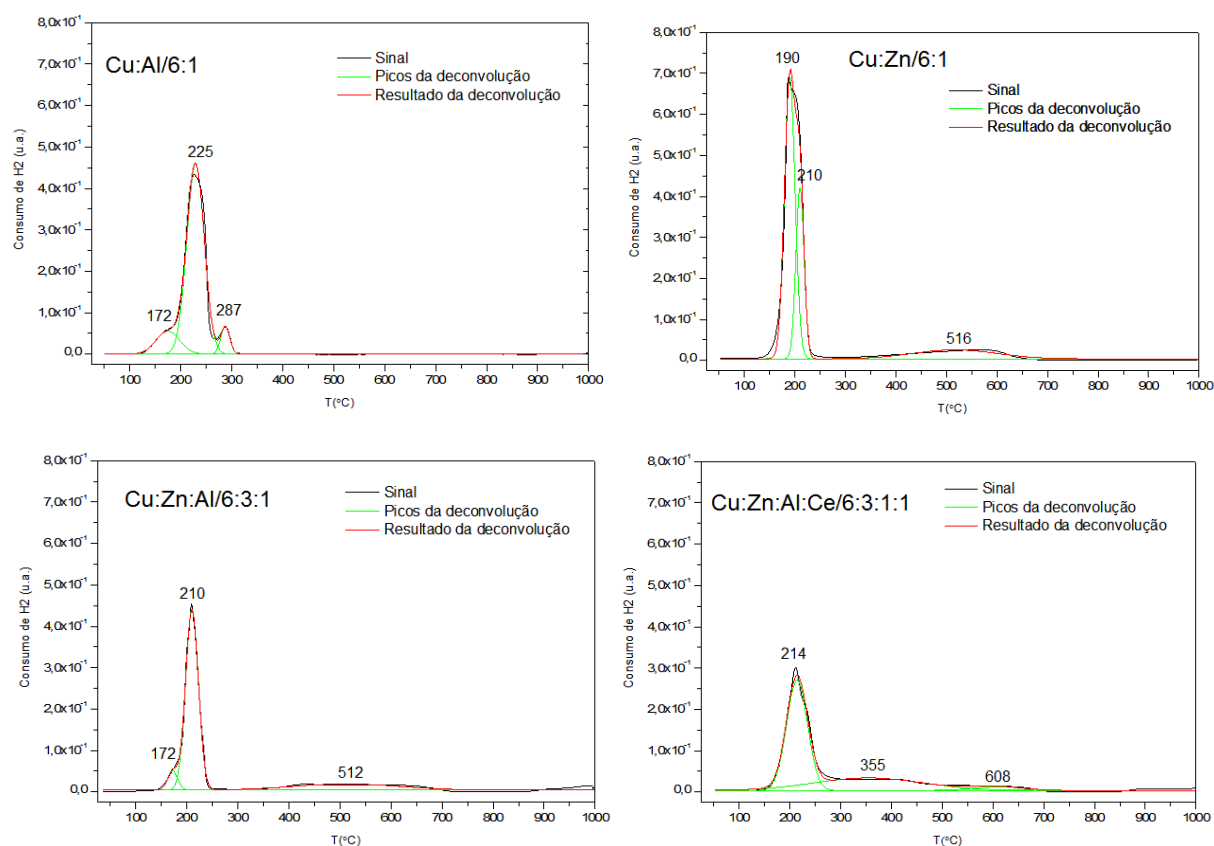


Figura 5.13 - Perfis de redução e deconvolução dos picos dos diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.

Estudos anteriores mostram que catalisadores co-precipitados de Cu-Zn à base de Al geralmente mostram redução completa sob dada as condições de redução (HIRANO; MIWA; INAGAKI, 2001). Na Tabela 5.4, segunda coluna, alguns valores excedem 100%, isso pode indicar uma possível redução do zinco quando em interação forte com o Cu, já que foram observados picos de redução em torno de 500°C (TERANISHI,1983). Este fato também é afirmado por Shishido e colaboradores (2006), os quais apontam uma possível redução parcial de ZnO, levando à formação de uma liga de zinco diluído em Cu (bronze) sobre as partículas de Cu. Em algumas amostras, a quantidade de H₂ consumida é menor do que a

quantidade necessária para a redução completa do CuO para Cu⁰ (grau de redução menor que 100%), indicando que nem todo o Cu está na forma CuO ou este não está acessível ao hidrogênio (ABU-DAHRIEH et al., 2012).

Analisando o efeito do incremento de Al, na Tabela 5.4, nota-se que na amostra CuZnAl/6:3:1 (2,6%Al) a redução foi de 2,78 e quando a quantidade de alumínio aumentou para 11,4% (CuZnAl/6:3:6), o grau de redução aumentou. Com o aumento do teor de Al para 16% e 43%, o grau de redução diminuiu. Logo, se verifica que o incremento de alumínio acima de aproximadamente 11,4% em massa não favorece mais o grau redução, apesar de diminuir a temperatura de redução, ou seja, influencia no tipo de interação e dispersão entre as fases.

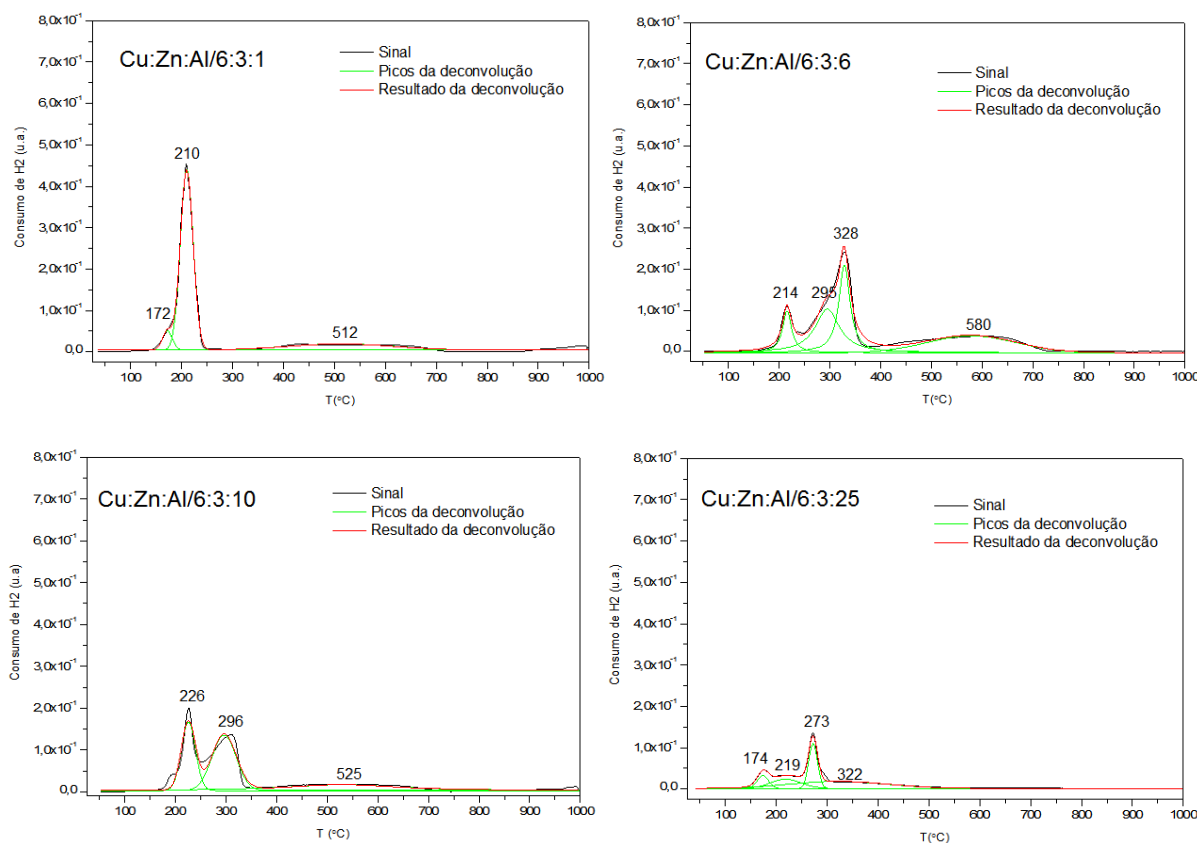


Figura 5.14 - Perfis de redução e deconvolução dos picos das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2 - 43%(m)).

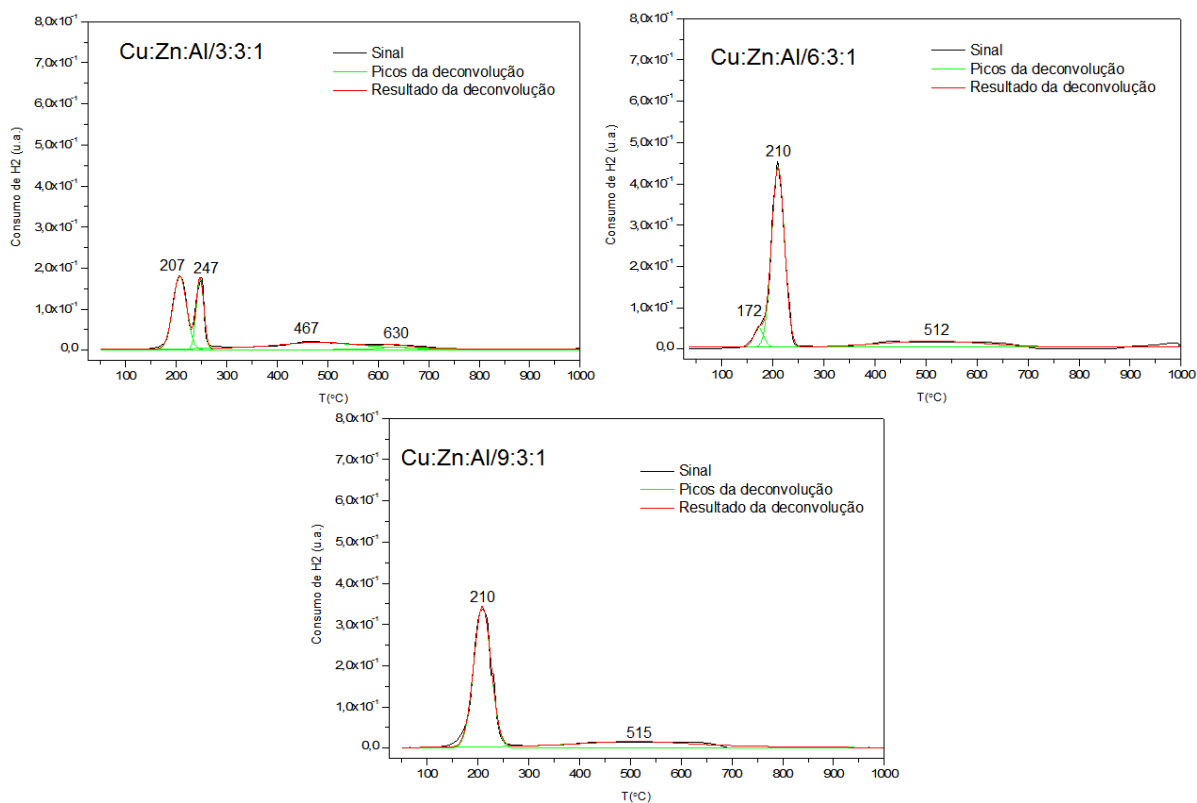


Figura 5.15 - Perfis de redução e deconvolução dos picos das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m))

Tabela 5.4 - Grau de Redução dos catalisadores calcinados a 350°C

Amostras	Grau de redução (%)	Grau de redução_N (%/g _{Cu})
ZnAl/3:1	0	0
CuZn/6:1	163	2,4
CuAl/6:1	98	1,3
CuZnAl/6:3:1	141	2,8
CuZnAl/6:3:6	165	3,6
CuZnAl/6:3:10	107	2,5
CuZnAl/6:3:25	51	1,1
CuZnAl/3:3:1	167	4,5
CuZnAl/9:3:1	148	2,6
CuZnAlCe/6:3:1:1	153	2,2

Quando se avalia o efeito dos componentes presentes junto ao cobre, ainda analisando a Tabela 5.4, observa-se que o maior grau de redução obtido foi o da amostra trimetálica (Cu:Zn:Al/6:3:1), seguido do bimetálico CuZn, e CuZnAlCe, e por fim CuAl. Assim o Zn sozinho e junto ao Al contribuem para uma maior redução do cobre em comparação ao sistema Cu-Al. Este último apresenta um perfil de redução com uma maior quantidade de picos, indicando diferentes interações entre o Cu e Al que provavelmente dificultam a redução.

Quanto ao efeito da razão de cobre, pode-se afirmar que o aumento do teor deste em relação ao zinco provocou diminuição no grau de redução, enquanto que no perfil observa-se uma unificação do pico de redução, o que sugere um único passo de redução.

5.1.5 Área superficial específica (Área BET)

A Tabela 5.5 mostra os resultados obtidos da análise de fisissorção de N₂, informando valores de área BET antes e após a reação de *shift* ideal (varredura).

Observa-se que o maior valor de área superficial foi atribuído ao catalisador de maior teor de alumínio. E o incremento desse metal à amostra, mantendo a razão Cu:Zn igual a 2:1, leva ao aumento da área superficial, exceto quando se comparam as amostras CuZnAl/6:3:1 e CuZnAl/6:3:6, possivelmente devido à diferença de fase precursora. Esse fato está de acordo com a literatura, a qual tem atribuído ao óxido de alumínio um papel de espaçador, ou promotor textural para reação WGS (LTS) (FIGUEIREDO et al., 1998). Fu e colaboradores (2011) observaram uma diminuição da área superficial, de 85 m²/g para 63 m²/g, quando a porcentagem de alumínio foi de 4 a 18%, porém um aumento de área ocorreu (70m²/g) quando a adição de alumínio foi de 24%. O autor afirma que o teor de Al sofreu grande impacto na área dos catalisadores, o que pode ser atribuído às diferentes distribuições de fase com diferentes teores de Al.

Avaliando a presença de diferentes metais, verifica-se que o catalisador que não contém cobre (ZnAl), apresenta uma alta área superficial (79 m²/g) que está em concordância com o resultado de DRX, o qual mostra um material pouco cristalino. Quando se compara os bimetálicos CuZn e CuAl, o segundo possui uma área 47%

maior que o CuZn, e como a concentração de Cu é praticamente a mesma nestas amostras, pode-se afirmar que a fase formada a partir dos metais Cu e Al (malaquita como foi verificado pelo difratograma) contribuiu para uma maior área superficial. Logo, mais uma vez comprova-se a contribuição do Al à área superficial específica. Quando três metais CuZnAl estão presentes, a área superficial encontrada é maior que as áreas dos bimetálicos, isso pode ser consequência da mistura de fases relativas a cada um deles, já que o acoplamento do ZnO ao Cu também favorece a formação de uma maior área superficial. Quando se adiciona Ce ao trimetálico, a área superficial diminui ($68 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 5.5 - Dados obtidos da Fisissorção de N_2 dos catalisadores calcinados a 350°C

Amostra	Área BET – (m^2/g)	
	Antes da reação	Depois da reação
ZnAl/3:1	79	50
CuZn/6:1	46	1
CuAl/6:1	68	16
CuZnAl/6:3:1	76	16
CuZnAl/6:3:6	20	37
CuZnAl/6:3:10	90	71
CuZnAl/6:3:25	143	138
CuZnAl/3:3:1	58	25
CuZnAl/9:3:1	51	29
CuZnAlCe/6:3:1:1	68	46

Ao avaliar a influência da razão Cu/Zn, nota-se que a amostra de razão dois apresenta uma maior área superficial em relação às amostras CuZnAl/3:3:1 e CuZnAl/9:3:1, portanto pode-se afirmar que a disposição entre as fases na razão Cu/Zn = 2 conduz a uma área superficial ótima.

Analisando os valores de área específica dos catalisadores após a reação nota-se que houve uma redução quando comparado à área específica antes da reação. Ao comparar as amostras com variação no teor de alumínio, verifica-se que à medida que este aumenta, menor é a redução da área, logo, houve menor sinterização das partículas de Cu e Zn, isso deve-se à presença do óxido de alumínio, pois a amostra CuZn apresentou uma maior sinterização praticamente de todas as partículas. Pode-se afirmar que a presença do óxido de Ce junto ao trimetálico, apesar de apresentar uma menor área específica antes da reação, leva a uma menor redução na área, portanto, assim como o alumínio, o cério evita a sinterização (SORIA, 1997). O catalisador CuZnAl/6:3:1 apresenta uma maior redução na área, quando comparado aos catalisadores com razão Cu/Zn igual a 3 e 1. O aumento de área no catalisador CuZnAl/6:3:10 pode ser explicado por uma possível formação de espécies (carbonatos) que podem ter aglomerado sobre a superfície.

5.1.6 Quimissorção de N₂O - Medida de dispersão e de área superficial do Cu⁰

O método de quimissorção seletiva de oxigênio é amplamente usado para medir a área superficial do Cu metálico. No entanto, há incertezas sobre decomposição de N₂O em óxido de cério ou se óxido de cério parcialmente não reduzido corrompe a medida dispersão (KORYABKINA et al., 2003). Ainda está em discussão se a quimissorção pode ser aplicada, ou se este procedimento precisa de algumas correções (RØNNING et al., 2005). Como a quantidade de Ce neste trabalho é pequena, esse efeito será desconsiderado. Os dados de dispersão e área superficial de cobre, ou área metálica são apresentados na Tabela 5.6.

Analisando os dados da Tabela 5.6, observa-se que o catalisador CuZnAl/6:3:1 apresenta maior área metálica e alta dispersão, o que está de acordo com o DRX, já que não se observam picos evidentes de CuO no difratograma, e as amostras bimetálicas (CuAl e CuZn) apresentam cobre menos disperso, assim como a amostra CuZnAl/6:3:6. A discrepância de dispersão entre as amostras com 2,5% de Al (CuZnAl/6:3:1) e 11,4% de Al (CuZnAl/6:3:6), deve-se à diferença da fase precursora, neste caso, a fase hidrotalcita conduz à formação de partículas menos

dispersas que a fase rosasita e malaquita. Contudo, para um teor de alumínio muito alto (43% na amostra CuZnAl/6:3:25), essa diferença é minimizada, tornando os valores de dispersão relativamente próximos, apesar de haver uma diferença entre as áreas superficiais do Cu metálico.

Tabela 5.6 - Dados de dispersão (%) e área metálica do Cu (m^2/g) dos catalisadores calcinados a $350^\circ C$.

Amostras	Dispersão(%)	Área metálica (SA_{Cu})(m^2/g_{Cu})
CuZn/6:1	16,6	72,7
CuAl/6:1	15,9	79,3
CuZnAl/6:3:1	53,1	174,9
CuZnAl/6:3:6	17,4	51,9
CuZnAl/6:3:10	24,6	69,6
CuZnAl/6:3:25	55,8	110,5
CuZnAl/3:3:1	38,4	93,4
CuZnAl/9:3:1	20,8	78,5
CuZnAlCe/6:3:1:1	44,3	109,7

Quando se analisa as amostras com teor de Al maior ou igual a 22%, verifica-se que o aumento de alumínio levou a uma maior dispersão, contudo a relação menor tamanho de partícula e maior dispersão não são obedecidas, pois a amostra CuZnAl/6:3:10 apresenta um tamanho de cristal maior que as outras duas amostras CuZnAl/6:3:6, CuZnAl/6:3:25, porém é mais dispersa que a primeira. A partir dos dados de área superficial e dispersão observa-se uma tendência direta entre aumento de alumínio, aumento da área BET e aumento da dispersão. Os dados de área metálica não estão correlacionados diretamente devido à diferença de teor de Cu entre as amostras. A Figura 5.16, mostra a tendência de variação dessas propriedades quando se tem diferentes teores de alumínio.

Observa-se uma proximidade dos dados de dispersão para as amostras bimetálicas. No CuAl pode-se afirmar que o Al encontrado em diferentes formas poderia atuar como espaçador, favorecendo a dispersão. O Zn também levaria ao aumento da dispersão, já que também contribui para o aumento da área superficial específica. Logo, quando os três metais estão presentes, tanto o Al quanto o Zn contribuem para a dispersão do Cu, já que se observa a dispersão 3 vezes maior que a do CuAl e CuZn. Portanto, pode-se verificar que há uma interação entre os componentes Cu-Zn-Al que altera as propriedades do catalisador. A adição de Ce ao trimetálico levou à redução da dispersão. Esperava-se, uma maior dispersão, já que a análise de DRX mostrou uma maior interação entre os componentes devido à sua amorficidade. Contudo, a adição da Ce levou à redução da área BET e da área superficial de Cu, supõe-se uma cobertura de Ce sobre o Cu, resultando em uma menor quantidade de sítios de Cu acessíveis.

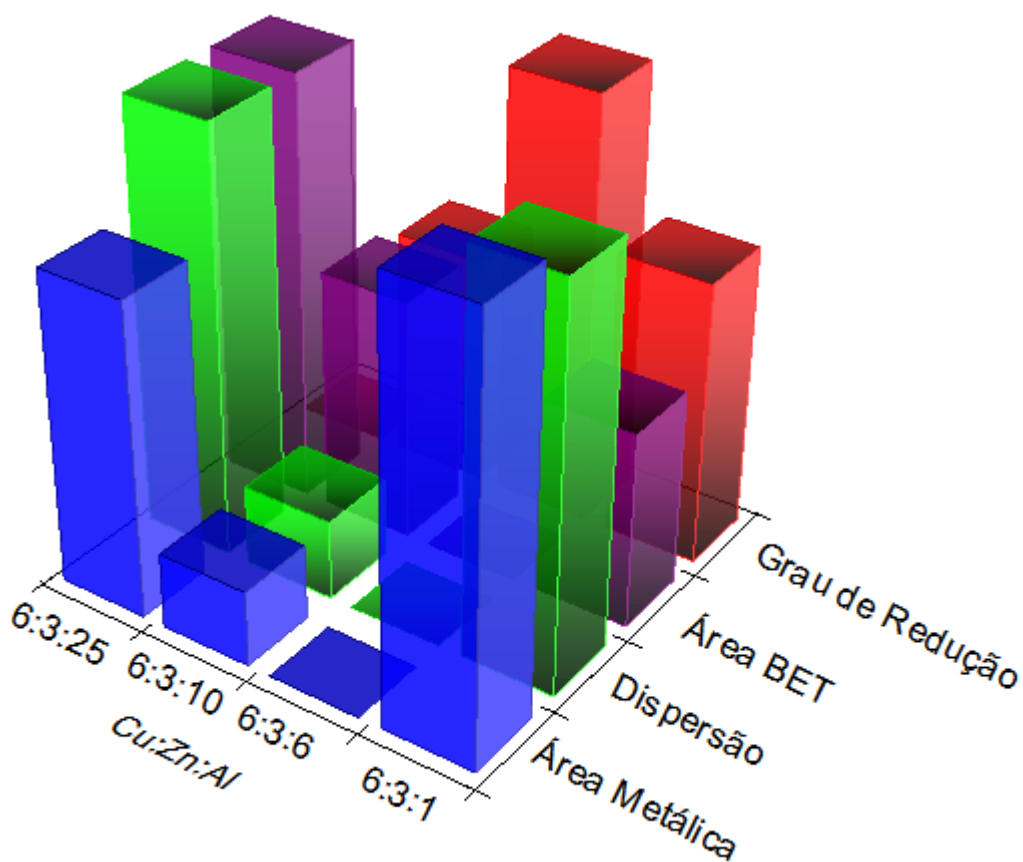


Figura 5.16 - Propriedades físico-químicas versus teor de Al (2 - 43%(m)) e razão molar Cu/Zn=2.

Quanto à variação da razão Cu/Zn, pode-se afirmar que a amostra que apresenta razão igual a dois (CuZnAl/6:3:1) possui uma maior dispersão, seguida pela amostra de razão 1 (CuZnAl/3:3:1), enquanto a CuZnAl/9:3:1 apresenta menor dispersão. Logo, pode-se afirmar que um excesso de cobre (94%) em relação ao zinco favorece num primeiro instante uma maior dispersão, porém quando o excesso é 190%, há, provavelmente, uma menor homogeneização entre as fases, conforme foi visto pelos perfis de redução na Figura 5.12, e esta menor homogeneização conduz a uma menor dispersão. Todas as propriedades determinadas neste trabalho, para as amostras de baixo teor de Al (3-6%) e diferentes razões de Cu/Zn são apresentadas na Figura 5.17.

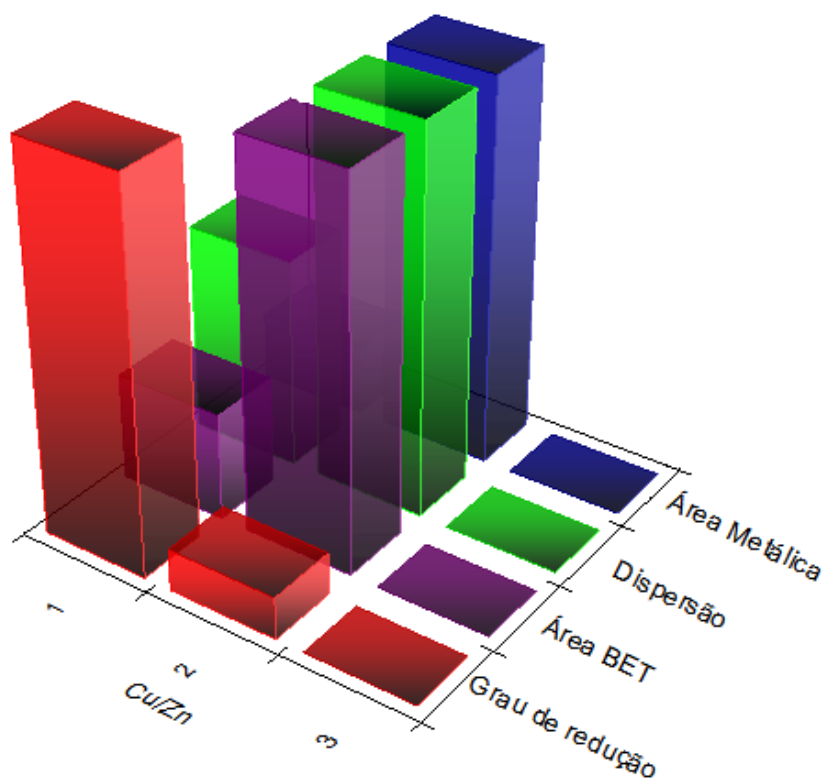


Figura 5.17 - Propriedades físico-químicas versus razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m))

5.1.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 5.18 (a) apresenta o resultado da perda de massa (TG) dos precursores dos catalisadores CuZnAl/6:3:1, CuZnAl/6:3:6 e CuZnAlCe/6:3:1:1, e na Figura 5.18 (b), o perfil de variação/derivada da perda de massa (DTG).

Conforme pode ser observado na Figura 5.18, o comportamento da decomposição de catalisadores preparados com espécies de carbonato como agentes de precipitação é bastante diferenciado. O perfil de decomposição da amostra CuZnAl/6:3:6 se diferencia bastante dos outros dois, o precursor neste caso é a hidrotalcita, que leva a uma perda de massa bastante pronunciada (27%) a uma temperatura mais baixa (160°C). Nesta faixa de temperaturas ocorre liberação da água presente na estrutura do hidroxicarbonato bem como de CO₂ fracamente adsorvido (SIMSON et al., 2013). Uma perda mais ampla de massa de 7,7% a 238°C e outra a 360°C indicam a eliminação de hidroxilas estruturais com a liberação de H₂O e decomposição da hidrotalcita e outros carbonatos contido nas fases, formando CO₂, além de H₂O, CO, e NO, provindo de nitratos que ainda permaneceram na estrutura após a lavagem. Por fim, a decomposição dos carbonatos de alta temperatura, carbonatos estruturais e intercalares, ocorre na faixa de 427- 627°C, (SIMSON et al., 2013), eliminando CO e CO₂. Carbonatos de alta temperatura são atribuídos podem fortalecer a interação de espécies metálicas ativas e material suporte (Cu - ZnO) (BEMS et al., 2003). Assim, o processo de sinterização de partículas de cobre é reduzido e, desta forma tem-se catalisadores mais ativos.

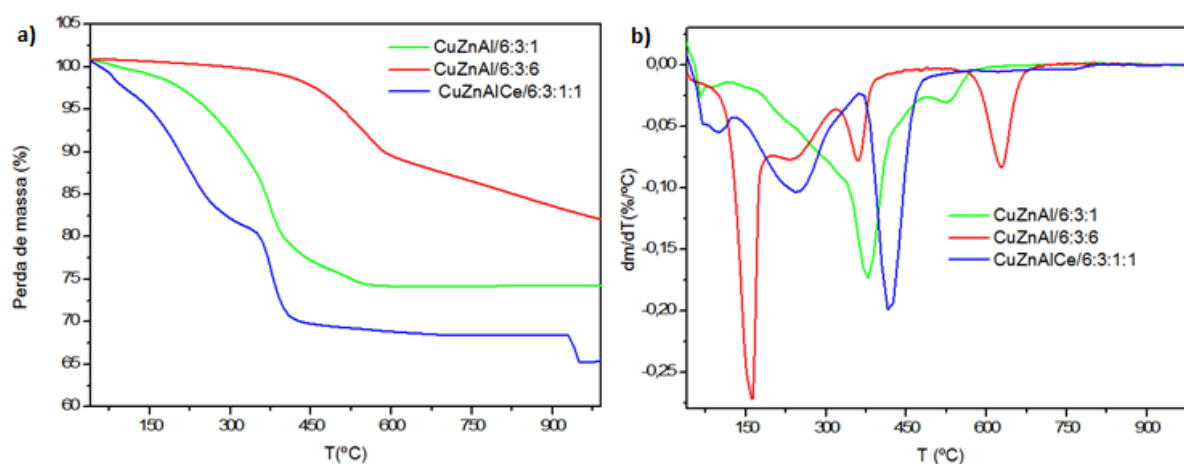


Figura 5.18 – Análise Termogravimétrica (Curva TG (a) e DTG (b)) dos hidroxicarbonatos precursores das amostras CuZnAl/6:3:1, CuZnAl/6:3:6 e CuZnAlCe/6:3:1:1.

A estrutura do hidroxicarbonato Cu-Zn é tal que cada átomo de metal é planar quadrado ou perto de coordenação plana quadrada com coordenação a átomos

pertencentes ao OH^- e grupos CO_3 (SENGUPTA et al., 1995). Sengupta et al.(1995) apud Herman et al (1979) visualizou a decomposição de um hidroxicarbonato como uma condensação dos grupos CO_3^{-2} com dois prótons com o grupo OH mais próximo que resulta na liberação simultânea da H_2O e CO_2 . A adição do Al^{+3} perturba o arranjo ordenado e conseqüentemente a reação de condensação é substituída pela simples decomposição do OH^- e CO_3^{-2} , assim H_2O e CO_2 se formam independentemente. Quando a adição de Al é de 10-15% em massa, o pico termogravimétrico aumenta, devido à sobreposição dos picos de evolução de CO_2 e H_2O (SENGUPTA et al.,1995). Neste trabalho, verificou-se a decomposição independente destes grupos, quando adicionou-se Al, contudo, não houve uma sobreposição dos mesmos, visto que os picos são bem pronunciados em 238°C e 359°C, indicando o colapso da estrutura em camadas ordenadas, onde a eliminação dos grupos carbonato das intercamadas é seguida da desidroxilação (KOWALIK et al., 2013).

Quando se analisa a decomposição do precursor da amostra CuZnAl/6:3:1, ou seja, a decomposição de hidroxicarbonatos mistos, malaquita e rosasita, verifica-se que em amostras com a redução do íon Al^{+3} , a perda de massa é menos pronunciada abrangendo uma faixa de temperatura mais ampla, indicando a sobreposição da decomposição do OH^- e CO_3^{-2} . Pode-se afirmar também que nesta estrutura não há carbonatos intercalares que se decompõem em alta temperatura (600°C).

Ao analisar a decomposição do precursor da amostra CuZnAlCe/6:3:1:1, pode-se afirmar que a evolução desses dois componentes (CO_2 e H_2O) são mais independentes. Portanto, tanto o íon Al^{+3} quanto o Ce^{+4} conduzem a um rearranjo estrutural e assim, a uma decomposição independente dos grupos OH^- e CO_3^{-2} , levando a um perfil de decomposição mais próximo ao precursor hidrotalcita.

Além disso, é possível afirmar que a fase hidrotalcita se decompõe a menores temperaturas, já que os carbonatos precursores são eliminados em temperaturas mais baixas (238 e 359°C) em comparação á amostra derivada da malaquita e rosasita (376 e 525°C). Resultado este que comprova a presença dos precursores hidroxicarbonatos nos padrões de DRX das amostras calcinadas a 350°C derivadas da malaquita e rosasita.

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Teste de Varredura (*shift* ideal/ 150 – 350°C)

A Tabela 5.7 indica os valores de conversão de CO dos catalisadores sintetizados quando aplicados à reação *shift* durante o intervalo de temperaturas de 150 a 350°C.

Tabela 5.7 - Conversão de CO dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Conversão de CO (X_{CO})				
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
ZnAl/3:1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,5
CuZn/6:1	3,2	8,0	21,0	50,0	81,4
CuAl/6:1	3,0	5,4	10,9	31,7	55,5
CuZnAl/6:3:1	13,5	28,4	42,5	71,0	88,9
CuZnAl/6:3:6	4,2	12,3	33,9	54,6	70,3
CuZnAl/6:3:10	10,8	20,6	52,3	70,0	88,4
CuZnAl/6:3:25	4,1	8,5	29,8	61,7	82,0
CuZnAl/3:3:1	7,5	25,3	42,1	72,1	84,4
CuZnAl/9:3:1	5,5	16,9	39,3	69,9	94,2
CuZnAlCe/6:3:1:1	2,8	14,7	44,6	77,6	93,9

Na Figura 5.19, optou-se por apresentar os valores de conversão de CO para alguns catalisadores de forma a avaliar o efeito da presença de cada um dos metais. Como esperado, não houve conversão sobre o catalisador ZnAl, já que este não apresenta os sítios ativos de cobre. Os bimetálicos CuZn e CuAl apresentam

conversões inferiores ao trimetálico e ao CuZnAlCe, em todas as temperaturas. Comparando o comportamento dos dois primeiros, observa-se uma similaridade entre as atividades a temperaturas mais baixas, provavelmente devido à proximidade entre as áreas metálicas, enquanto que o CuZn é consideravelmente mais ativo a temperaturas mais altas, a partir de 250°C. Isso, possivelmente deve-se ao coalescimento das partículas de Cu devido à ausência de Zn, já que os sítios na interface Cu-ZnO podem facilitar a dissociação de H₂O, devido à presença de vacâncias de oxigênio em nano-partículas de ZnO, que leva ao aumento na atividade WGS (GUO et al., 2009). A maior atividade do trimetálico pode ser explicada pelos valores elevados de área e dispersão do Cu metálico em relação às demais amostras. O catalisador que contém os quatro metais apresenta maiores conversões de CO que o trimetálico em temperaturas acima de 250°C. Isso pode ser decorrência da alta capacidade de fornecer oxigênio da CeO₂ (LI; FU; FLYTZANISTEPHANOPOULOS, 2000). Porém, em baixas temperaturas, esse efeito não é observado, visto que a adição da Ce ao trimetálico conduziu a uma menor área metálica. Portanto, em temperaturas mais baixas o Ce₂O₄ não é “ativado”, logo não participa da reação fornecendo oxigênio, ou melhor, sofrendo os ciclos de oxirredução; em temperaturas mais altas este mecanismo passa a agir, apesar da literatura (SILVA, 2013) reportar a redução da CeO₂ a Ce₂O₄ acima de 350°C. Contudo, pode-se afirmar que esse efeito não foi muito significativo, visto que o aumento na conversão é menor que 10%.

A Figura 5.20 mostra o perfil de conversão de CO sobre catalisadores com razão Cu/Zn igual a 2 e com a concentração de alumínio variando de 2 a 43%, em base mássica. Observa-se que a amostra CuZnAl/6:3:25 apresentou menor atividade em baixas temperaturas devido ao seu menor teor de cobre. Dentre os catalisadores que tem como fase precursora a hidrotalcita, ou seja, as amostras CuZnAl/6:3:6, CuZnAl/6:3:10 e CuZnAl/6:3:25, observa-se que com aumento de Al de 11% para 16%, ocorre um aumento notável na atividade em todas as temperaturas, enquanto um teor maior deste último resulta na queda da conversão de CO. Pelos resultados de caracterização, observa-se que uma descontinuidade entre estas amostras só foi encontrada na análise de DRX, Figura 5.5. Nesta, observa-se um tamanho de cristal maior da amostra CuZnAl/6:3:10 em relação às demais, o que indica que uma melhor organização entre as fases presentes.

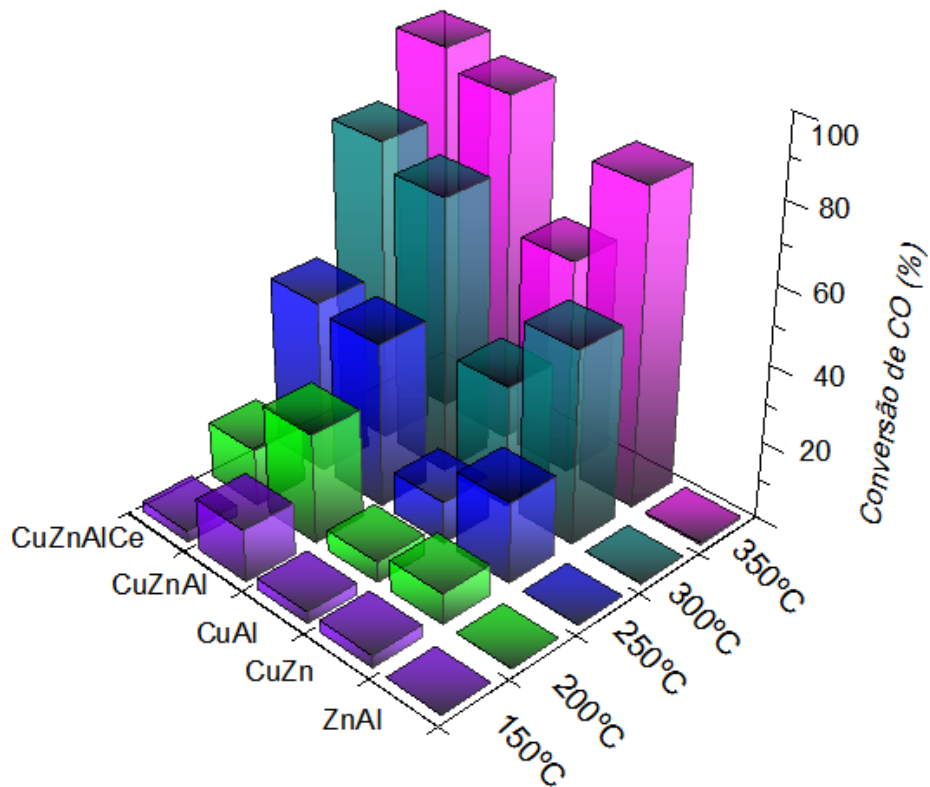


Figura 5.19 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura para os diferentes conjuntos de metais calcinados a 350°C.

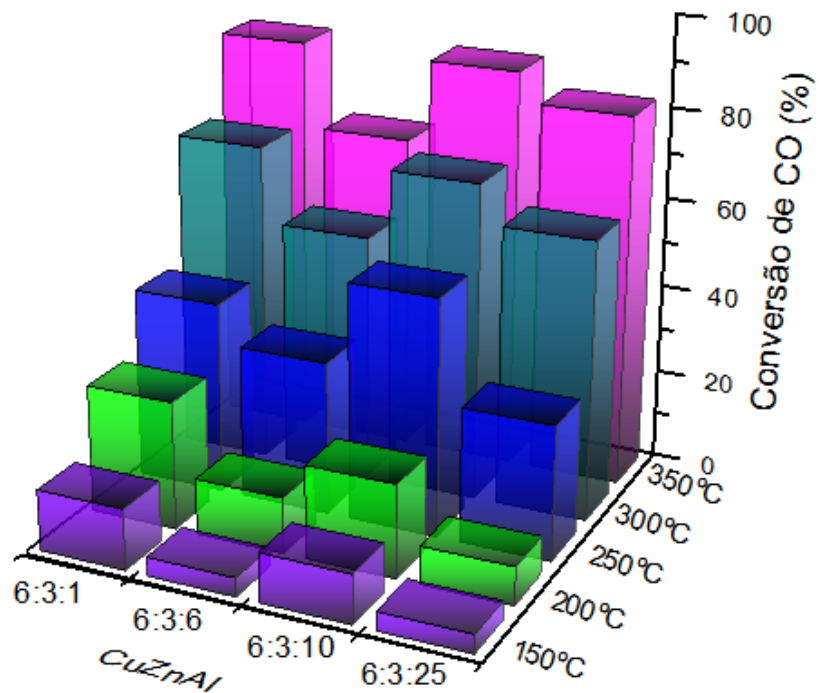


Figura 5.20 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura das amostras calcinadas a 350°C com razão molar Cu/Zn=2 e teor de Al variável (2-43%(m)).

Na Figura 5.20, comparando-se as amostras derivadas das fases precursoras rosasita e malaquita, mais especificamente a amostra CuZnAl/6:3:1, com as derivadas da fase hidrotalcita, observa-se maiores conversões na primeira, em menores temperaturas, possivelmente devido à maior área metálica. Todavia, em temperaturas altas a diferença de conversão entre as amostras CuZnAl/6:3:1 e CuZnAl/6:3:10 são mínimas.

Estes resultados indicam que a diferença da estrutura precursora não contribuiu de forma significativa na atividade, já que amostras derivadas de estruturas diferentes alcançaram atividades similares à de alta temperatura. Isso pode indicar uma baixa influência da estrutura na reação WGS. Porém, para afirmar se esta reação é ou não sensível à estrutura, deve-se calcular a frequência de reação (TOF) e compará-la com a dispersão e outros parâmetros característicos dos catalisadores. Estes resultados serão apresentados mais adiante.

Nishida et al. (2008) relata que a adição de Al não mostrou nenhum efeito positivo sobre a atividade catalítica, o que indicava que o Al atuava simplesmente como componente mecânico ou químico, aumentando a estabilidade como ligante dos catalisadores Cu/ZnO. Este autor observou também que a conversão de CO diminuiu com o aumento do teor de Al. Todavia, este trabalho indica que o teor de alumínio interfere diretamente na estrutura da fase precursora e esta influencia na atividade dos óxidos, havendo uma concentração ótima de alumínio dentre os catalisadores derivados de hidrotalcita.

A Figura 5.21 apresenta os valores de conversão de CO em catalisadores com diferentes razões Cu/Zn, obtidos na reação de *shift* durante o intervalo de temperatura de 150 a 350°C. Na faixa de 150°C e 200°C, o catalisador com razão Cu/Zn igual a 2 (CuZnAl/6:3:1) apresenta uma atividade maior em relação à razão 1, que por sua vez é maior que a razão 3. Logo, nestas temperaturas, as menores razões apresentam maiores conversões, indicando que pode haver maior influência da área metálica de cobre no desempenho do catalisador. Na temperatura de 250°C, as conversões vão se tornando bem próximas para todos os catalisadores e em 300°C estas se equiparam. Em 350°C, o catalisador com razão Cu/Zn igual a 3 apresenta uma atividade ligeiramente maior que a razão 2 e este maior que a razão

1, esta tendência ocorre provavelmente devido à maior concentração de espécies de Cu sujeitas a atuar como sítios ativos.

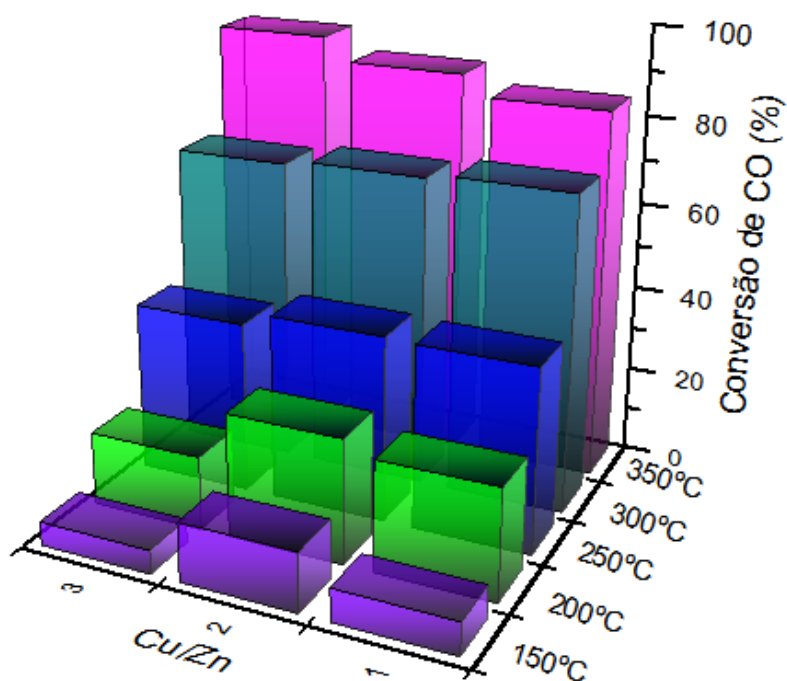


Figura 5.21 - Gráfico de conversão de CO em função da temperatura das amostras calcinadas a 350°C com razões molares Cu/Zn igual a 1, 2 e 3 e baixo teor de Al (1 – 3% (m)).

O efeito das variáveis analisadas em alta temperatura (350°C) pode ser prejudicada devido à possível predominância da termodinâmica sob os dados cinéticos, pois, apesar da reação ser exotérmica, as conversões são muito altas a alta temperatura, logo esta pode estar sendo governada pelo equilíbrio, e não mais pela cinética reacional.

Portanto, pode-se afirmar que a diferença de atividade entre catalisadores com diferentes razões Cu/Zn não são consideráveis, o que está de acordo com Ginés (1995), que relata não ter encontrado nenhum efeito sinérgico entre cobre metálico e ZnO quando a razão Cu/Zn foi variada entre 0,7 e 2.

5.2.1.1 TOF (*Turnover frequency*)

A fim de avaliar a atividade catalítica por sítio ativo de catalisador de forma que não haja influência da quantidade de sítios ativos, calculou-se a frequência de reação (TOF - *turnover frequency*). Este foi calculado a partir do número de mols de Cu^0 encontrado pelo método de decomposição de N_2O . O TOF informa a frequência de reação, a atividade por sítio, número de moléculas CO_2 produzidas por átomo de cobre de superfície, por unidade de tempo. Porém, não necessariamente um maior TOF acarretará em maior atividade, pois entre dois catalisadores, uma maior quantidade de sítios pode levar a uma maior conversão, mesmo que a atividade de cada sítio não seja a maior. Os valores calculados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Frequência de reação nas temperaturas entre 150°C a 350°C

Catalisador	TOF (s^{-1})				
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
ZnAl/3:1	-	-	-	-	-
CuZn/6:1	0,17	0,43	1,11	2,67	4,33
CuAl/6:1	0,14	0,25	0,51	1,49	2,60
CuZnAl/6:3:1	0,27	0,57	0,85	1,42	1,76
CuZnAl/6:3:6	0,40	1,17	3,21	5,18	6,67
CuZnAl/6:3:10	0,62	1,18	3,00	4,02	5,08
CuZnAl/6:3:25	0,46	0,94	3,30	6,83	9,08
CuZnAl/3:3:1	1,00	3,37	5,60	9,58	11,21
CuZnAl/9:3:1	0,28	0,87	2,03	3,61	4,86
CuZnAlCe/6:3:1:1	0,11	0,58	1,76	3,06	3,70

Avaliando o efeito do teor de Al entre amostras CuZnAl com proporções 6:3:6, 6:3:10 e 6:3:25, verifica-se que a atividade do sítio ativo foi influenciado pela adição de espécies Al. A 150°C, a maior conversão do segundo em relação aos outros dois

pode ser explicada pelo maior TOF. Logo, 16% de Al é um teor ótimo, o qual proporciona sítios mais ativos, que por sua vez derivam de precursores do tipo hidrotalcita. A diferença da conversão de CO da amostra CuZnAl/6:3:1 derivada da rosasita e malaquita em relação às amostras derivadas da hidrotalcita na temperatura de 200°C pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ativos, que por sua vez conduz a uma maior atividade do que aqueles sítios de maior frequência de reação derivados da hidrotalcita. Contudo, à medida que a temperatura aumenta essa diferença é minimizada, visto que a 250°C, a conversão de CO do catalisador CuZnAl/6:3:10 é apenas ligeiramente maior que o CuZnAl/6:3:1, indicando que a dispersão passa a ser um fator pouco determinante na atividade, mas uma dispersão intermediária (25%) e uma maior organização estrutural dentre as amostras derivadas da hidrotalcita determina a maior atividade, mesmo apresentando um TOF menor.

No intervalo de temperatura de 150°C – 200°C, quando se avalia a presença dos metais, o trimetálico CuZnAl apresenta um TOF maior que os bimetálicos, CuAl e CuZn, já a temperaturas maiores 250-350°C, apresenta sítios menos ativos que os dois, contudo alcançou maiores conversões. Neste caso, pode-se afirmar que maiores dispersões proporcionadas pela fase precursora rosasita junto à malaquita levou a maiores conversões. Com a adição de Ce ao trimetálico, este, em baixa temperatura (150°C) mostra baixa atividade, já que apresenta um TOF baixo ($0,11\text{s}^{-1}$) e uma menor concentração de Cu. A 200°C, o TOF do quadri-metálico aumenta e fica próximo ao trimetálico, porém a influência deste na atividade ainda não é constatada, já que, nesta condição, uma maior quantidade de sítios mais dispersos garante uma alta atividade. A partir de 250°C, apesar de menores quantidades de sítios ativos de Cu disponíveis quando o Ce é adicionado ao sistema Cu-Zn-Al, pode-se afirmar através do TOF que a natureza do sítio ativo é alterada, ou seja, o efeito OSC da Ce está beneficiando a pequena quantidade de Cu disponível, levando a uma maior frequência de reação e uma maior atividade que o catalisador CuZnAl/6:3:1. A partir de 300°C, verifica-se um aumento na frequência de reação do CuZn em relação ao CuAl, conseqüentemente tem-se uma maior atividade, já que as dispersões são similares. A frequência de reação, nessa condição, é influenciada pela natureza do metal presente junto ao cobre, conforme já

discutido, as características do óxido de zinco proporcionam uma maior atividade em temperaturas maiores.

Atake et al. (2007), afirma que os sítios ativos não podem ser identificados como espécies de Cu metálico. A natureza do sitio ativo do Cu varia dependendo do teor de Al e do método de preparação dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃. Neste trabalho, pode-se afirmar que não há uma relação direta entre dispersão e TOF, assim como foi relatado por Chinchén e Davies (1995). Contudo, verifica-se que há influência do metal, do teor de alumínio e razão Cu/Zn na frequência de reação. Observam-se valores de TOF entre 0,1 – 9,6 s⁻¹, enquanto que a área metálica varia entre 52 – 175 m²/g. Logo, não só os sítios de cobre metálico, mas também fatores estruturais influenciam na reação WGS, indicando possível sensibilidade à estrutura desta reação.

5.2.2 Teste de varredura: *shift* ideal versus *shift* real (150 - 350°C)

A Figura 5.22 mostra a conversão de CO durante as reações de *shift* real e ideal. Nota-se que a adição de CO₂ e H₂ à corrente de reagentes levou à redução da conversão dos catalisadores CuZnAl/6:3:1 e CuZnAlCe/6:3:1:1 durante todo o intervalo de temperatura. Esta queda pode ser explicada por uma possível sinterização do catalisador quando está na presença de CO₂, além disso, o CO₂ pode competir por sítios ativos com o CO e influenciar negativamente a conversão de CO de equilíbrio (DJINOVIĆ; BATISTA; PINTAR, 2009). Como a reação é reversível, a taxa de reação direta é fortemente inibida pela presença dos produtos da reação (CALDAS, 2013). Outra explicação simples é a diluição do meio reacional, já que este apresenta uma menor quantidade de CO quando comparada à *shift* real. Observa-se que não há uma igualdade das conversões em 250°C, provavelmente o catalisador contendo Ce esteja perdendo sua atividade devido à formação de diferentes espécies de carbonato na superfície do óxido de cério, provocada pelo CO₂, que bloqueiam centros ativos sobre a CeO₂ e na interface CuO-CeO₂ e, adicionalmente, retardam a mobilidade de oxigênio dentro da estrutura cristalina do CeO₂ (DJINOVIĆ; BATISTA; PINTAR, 2009). Assim, a atividade dos catalisadores em 300 e 350°C, sob as condições de *shift* real são bastante próximas, enquanto

que na *shift* ideal, pode-se notar o efeito de promoção do Ce, apesar desta ainda ser pequena.

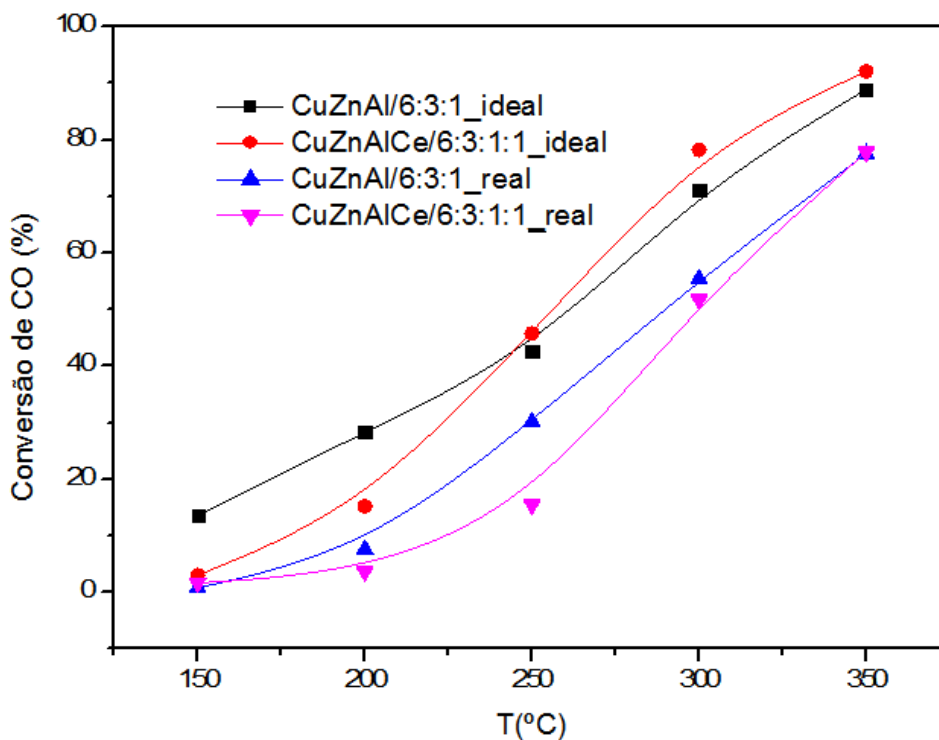


Figura 5.22 - Conversão de CO dos catalisadores CuZnAl/6:3:1 e CuZnAlCe/6:3:1:1 quando aplicados à reação *shift* real e ideal no intervalo de temperatura de 150 a 350°C.

5.2.3 Teste de estabilidade (*shift* ideal/ 350°C)

A fim de verificar a estabilidade do catalisador mais ativo CuZnAl/6:3:1, comprovar a influência da presença de Ce no catalisador CuZnAlCe/6:3:1:1 e da ausência de Al no catalisador CuZn/6:1, realizou-se testes de estabilidade de 24 horas sob as condições de *shift* ideal. Os resultados de conversão de CO são apresentados na Figura 5.23. Verifica-se que o catalisador CuZnAlCe apresenta queda de 12% na conversão durante as 24 horas de reação de *shift* ideal, enquanto o catalisador CuZnAl/6:3:1 mostra aumento na atividade de 7% nas primeiras 3 horas seguida de patamar em torno de 97% de conversão de CO, valor este que varia ao longo da reação em apenas 3%. Pode-se afirmar que o Ce, apesar de aumentar a atividade em temperaturas altas através do processo de transferência de oxigênio, influencia negativamente na estabilidade, pois possivelmente houve a

formação de espécies de carbonato sobre a superfície CeO_2 e na interface CuO-CeO_2 que por sua vez levou a uma maior desativação em relação ao catalisador que não contém Ce. Outro fato que também pode estar levando a uma menor atividade do catalisador com Ce é a influência do efeito difusivo sob o efeito cinético no decorrer da reação, visto que apesar de haver uma forte interação entre os componentes, caracterizações indicam um recobrimento de sítios metálicos de Cu por átomos de Ce. Assim, esse recobrimento pode estar afetando a estabilidade do catalisador $\text{CuZnAlCe}/6:3:1:1$. O catalisador CuZn apresentou desativação ainda maior (42%), devido à ausência de Al, já que o mesmo tem a função de estabilizar as partículas de Cu, ou seja, tem o papel de promotor textural sob as condições da reação de *shift* (FIGUEIREDO et al., 1998). O catalisador CuAl também apresentou um desativação considerável (39%), logo, assim como o Al, o Zn evita o coalescimento das partículas de Cu.

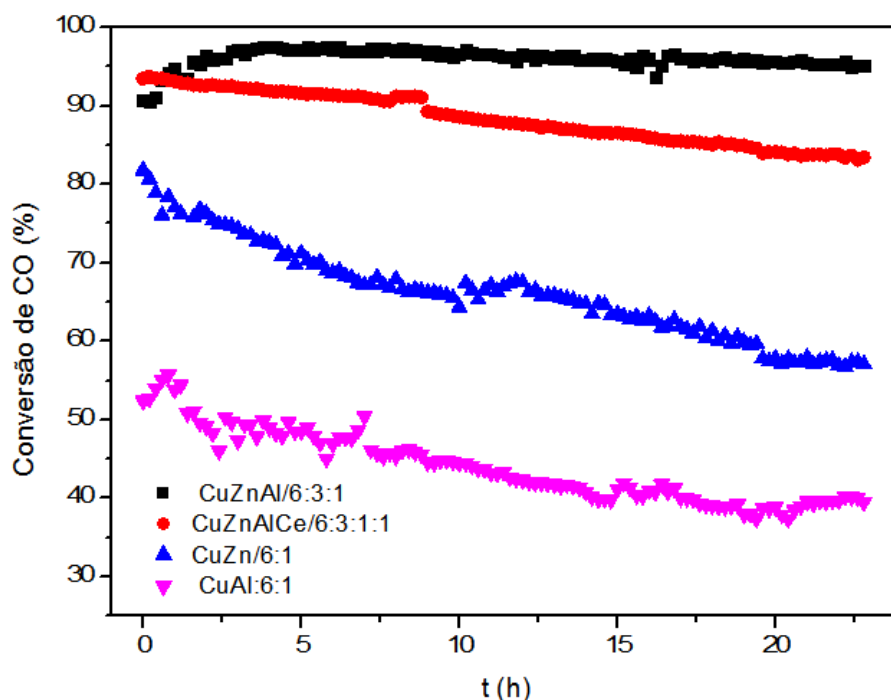


Figura 5.23- Conversão de CO dos catalisadores $\text{CuZnAl}/6:3:1$, $\text{CuZnAlCe}/6:3:1:1$, $\text{CuZn}/6:1$; e $\text{CuAl}/6:1$ na reação de *shift* durante 24 horas a 350°C .

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO, Cu/Al₂O₃ pelo método de co-precipitação a pH neutro, seguidos de uma calcinação a 350°C. Este método resultou em partículas de Cu e Zn bastante pequenas, algumas vezes ainda presentes junto à fase precursora que não foi totalmente decomposta. Contudo, os catalisadores foram ativos na faixa de temperatura 200-350°C. Portanto, pode-se afirmar que estes são candidatos a serem utilizados em uma única etapa de WGSR em temperaturas intermediárias.

Foram observados, como fases precursoras dos catalisadores, óxidos três diferentes tipos de hidroxicarbonetos: malaquita, rosasita e a hidrotalcita. Na temperatura de calcinação de 350°C todos os precursores foram decompostos em CuO e ZnO, contudo alguns (Cu:Zn:Al/6:3:1, Cu:Zn:Al/9:3:1, Cu:Zn:Al/3:3:1) não apresentam decomposição satisfatória devido à uma maior dificuldade de decomposição das fases rosasita e malaquita, conforme foi comprovado pela análise de TG/DTG.

O DRX *in situ* das amostras CuZnAl/6:3:25 e CuZnAlCe/6:3:1:1 mostrou a formação do cobre metálico durante a redução, e esta fase se manteve durante a reação.

Nas medidas de redução a temperatura programada, observou-se picos de redução de diferentes espécies de Cu, um pico principal em torno de 210°C foi encontrado em todas as amostras, referentes à redução do Cu⁺² a Cu⁰, além de um pico de redução do ZnO em torno de 500°C, e dos picos entre 250° e 350°C que correspondem à interação entre Cu e alumínio presentes no estado amorfo.

Ao avaliar o aumento do teor de alumínio dentre as amostras derivadas da fase precursora hidrotalcita, quando este é maior ou igual a 11,4% de Al em massa há um deslocamento dos picos para temperaturas menores, indicando uma maior facilidade em se reduzir, o que está diretamente ligado ao aumento dispersão e ao aumento da área BET. Através da caracterização por difração de raios X notou-se uma tendência de aumento de amorficidade com o aumento do teor de alumínio,

contudo a amostra com 16% de Al mostrou uma maior cristalinidade em relação às demais. A partir dos dados reacionais, foi possível observar uma maior atividade deste catalisador quando comparado às amostras com teores (em massa) de Al iguais a 11,4% e 43%. Logo, é possível afirmar que atividade está relacionada ao tamanho dos cristalitos de Cu. A maior atividade do catalisador CuZnAl/6:3:1 em baixa temperatura, em relação aos catalisadores CuZnAl/6:3:6, CuZnAl/6:3:10 e CuZnAl/6:3:25, deve-se à elevada área metálica do primeiro em relação aos demais. Conclui-se que o teor de alumínio influencia na fase precursora que por sua vez influencia na atividade, assim como tem o papel de estabilizar o Cu, levando a maiores áreas superficiais BET e maiores dispersões, porém uma relação direta entre esses parâmetros e a atividade não foi encontrada, já que houve influência de outras propriedades como a cristalinidade e o teor de Cu. Uma relação entre frequência de reação e dispersão não foi encontrada.

Ao avaliar o efeito da razão Cu/Zn nas propriedades físico químicas, pode-se afirmar que o catalisador com razão 2 levou a maiores valores de dispersão e área superficial do cobre metálico em relação à razão 1, que por sua vez tem maior dispersão e área metálica que a razão 3. As amostras apresentaram uma ordem crescente de cristalinidade com o aumento do teor de Cu, visto pelos difratogramas. Um maior grau de redução e maior área BET foram encontrados para o catalisador CuZnAl/3:3:1. Os resultados catalíticos mostraram, a baixa temperatura (150-200°C), uma maior atividade do catalisador com razão 2, seguindo das razões 1 e 3, sugerindo uma relação direta entre atividade e área superficial do cobre metálico. A partir de 250°C, não há uma diferença notável de conversão de CO entre os catalisadores, contudo, a 350°C catalisadores com uma maior quantidade de sítios e maiores razões Cu/Zn, são mais ativos que os de menores razões.

Sobre o efeito dos metais junto ao cobre, é possível afirmar que o trimetálico CuZnAl, apresentou uma maior área superficial metálica em relação ao bimetálicos CuZn e CuAl que por sua vez levou a uma maior atividade do primeiro, sugerindo uma importância da presença dos dois metais Zn e Al com o cobre, onde cada um contribui para o aumento da dispersão. Além disso, verificou-se o ZnO evitou o coalescimento de partículas de Cu e garantiu uma maior dissociação da H₂O e dessa forma obteve-se uma maior atividade e frequência de reação em relação ao CuAl a partir de 250°C. Logo, verifica-se que o Al evita a sinterização, já que

observou-se uma desativação de 47% no catalisador CuZn durante 24 horas e uma perda total da área superficial BET após a reação de *shift* ideal. A adição de céria ao trimetálico aumentou significativamente o grau de redução e conduziu a um pequeno aumento da atividade que foi observado a partir de 250°C devido ao efeito promotor do óxido de Ce, que por sua vez altera a natureza do sítio a temperaturas intermediárias, como foi verificado pelo TOF. Contudo, essa promoção indicou uma maior interação entre os componentes e um possível recobrimento de partículas de Ce sobre os sítios ativos, que por sua vez afeta negativamente na estabilidade do catalisador.

Quanto à adição de CO₂ à mistura reacional, obtiveram-se menores conversões, já que em uma reação reversível a taxa de reação direta é fortemente inibida pela presença dos produtos da reação. Além disso, o efeito promotor do Ce não foi observado devido a formação de diferentes espécies de carbonato provocado pelo CO₂ na superfície do óxido de cério.

Conclui-se que não foi encontrado um parâmetro de influencia decisivamente na atividade da reação de deslocamento gás-água, visto que a área metálica é uma característica importante, assim como a cristalinidade. Quanto à sensibilidade estrutural da reação, pode-se afirmar que o TOF não apresenta uma relação direta com a dispersão, portanto verifica-se que a reação *shift* é sensível à estrutura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para os próximos trabalhos caracterizações como XPS (“X-ray Photoelectron Spectroscopy”) para avaliar as espécies de Cu presentes nos catalisadores, MEV ou MET (microscopia eletrônica de varredura) ou (microscopia eletrônica de transmissão) para avaliar a homogeneidade e o tamanho das partículas no sistema metálico, e a análise de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) para o catalisador que contém Ce. Talvez, seja interessante uma calcinação a 500°C a fim de avaliar a influência do tamanho do cristalito na atividade, bem como nas outras propriedades já estudadas, e correlacionar estas com a atividade, as quais podem ajudar no estudo do complexo sistema CuO/ZnO/Al₂O₃.

8 REFERÊNCIAS

ABU-DAHRIEH, J.; ROONEY, D.; GOGUET, A.; SAIH, Y. Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al₂O₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 201–211, 2012.

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 291–301, 2001.

ATAKE, I.; NISHIDA, K.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K.. Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1-2, p. 130–138, 2007.

BALTES, C.; VUKOJEVIC, S.; SCHUTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334–344, 2008.

BEMS, B.; SCHUR, M.; DASSENOY, A.; JUNKES, H.; HEREIN, D.; SCLOGL, R. Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates. **Chem.Eur.J**, v. 9, n. 9, p. 2039–2052, 2003.

BICKFORD, E. S.; VELU, S.; SONG, C. Nano-structured CeO₂ supported Cu-Pd bimetallic catalysts for the oxygen-assisted water–gas-shift reaction. **Catalysis Today**, v. 99, n. 3-4, p. 347–357, 2005.

BUDIMAN, A.; RIDMAN, M.; KIM, S.M.; CHOI, J-W.; YOON, C.W.; HA, J-M.; SUH, D.J.; SUH, Y-W. Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water gas shift reaction, v. 462-462, p.220-226, 2013.

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, n. 47, p. 5483–500, 2006.

CALDAS, P. C. DE P. Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores de Cu e Cu-Ce suportados em alumina aplicados à reação de deslocamento gás-água. 2013. 72f. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2013.

CALLAGHAN, C.A. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach. 2006. 400f. Dissertation. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts - United States, 2006.

CHEN, H.-B.; LIAO, D.-W.; YU, L.-J.; LIN, Y.-J.; YI, J.; ZHANG, H.-B.; TSAI, K.-R. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Applied Surface Science**, v. 147, n. 1-4, p. 85–93, 1999..

CHINCHEN, G. C.; DAVIES, L.; OLDMAN, R.J.; ANDREWS, S.J. In situ techniques for the investigation of phase transformations in copper catalyst co-precipitates. **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, p. 49–58, 1995.

CHINCHEN, G.C.; SPENCER, M.S. Sensitive and insensitive reactions on copper catalysts: The water gas shift reaction and methanol synthesis from carbon dioxide. **Catalysis Today**, v.10, p. 293-301, 1991.

DJINOVIĆ, 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, n. 1, p. 23–33, 2008.

DJINOVIĆ, P.; BATISTA, J.; PINTAR, A. WGS reaction over nanostructured CuO–CeO₂ catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation. **Catalysis Today**, v. 147S, p. S191–S197, 2009.

FIGUEIREDO, R. T.; ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, p. 15–20, 2010.

FIGUEIREDO, R. T.; MART, A.; L, M. Spectroscopic Evidence of Cu – Al Interactions in Cu – Zn – Al Mixed Oxide Catalysts Used in CO Hydrogenation. **Journal of Catalysis** , v. 178, p. 146–152, 1998.

FORD, C. The Water Gas Shift Reaction: Homogeneous Catalysis by Ruthenium and Other Metal Carbonyls. **Accounts of Chemical Research**, v. 319, n. 1979, p. 31–37, 1981.

FU, W.; BAO, Z.; DING, W.; CHOU, K.; LI, Q. The synergistic effect of the structural precursors of Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 6, p. 505–509, 2011.

FUJITA, S.; KANAMORI, Y.; SATRIYO, A. M.; TAKEZAWA, N. Methanol synthesis from CO₂ over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1-4, p. 241–244, 1998.

GARBASSI, G.; MONTINO, F.; BOSSI, A.; PETRINI, G. Preparation and characterization of very active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ LTS catalysts using a single phase Cu-Zn precursor compound. **Preparation of Catalysts III** , p. 735–746, 1983.

GINÉS, M. J. L.; AMADEO, N.; LABORDE, M.; APESTEGUÍA, C. R. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over CuZnAl mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 131, n. 2, p. 283–296, 1995.

GRENOBLE, D.C.; ESTADT M. M.; OLLIS, D.F. The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1981, p. 90–102, 1981.

GUO, P.-J.; CHEN, L.-F.; YU, G.-B.; ZHU, Y.; QIAO, M.-H.; XU, H.-L.; FAN, K.-N. Cu/ZnO-based water–gas shift catalysts in shut-down/start-up operation. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 8, p. 1252–1256, 2009.

HASEGAWA, T.; UCHIDA, H.; ISOGAI, N.; OBA, M. The Zinc Oxide-Copper Catalyst for Conversion I . The Dependency of the Catalytic Activity on the Composition of the Catalyst. **Bulletin of the chemical society of japan**, v. 40, p. 1981–1986, 1967.

HILAIRE, S.; WANG, X.; LUO, T.; GORTE, R. J.; WAGNER, J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, n. 2, p. 271–276, 2004.

HIRANO, M.; MIWA, T.; INAGAKI, M. Low-Temperature Direct Synthesis of Nanoparticles of Fluorite-Type Ceria–Zirconia Solid Solutions by “Forced Cohydrolysis” at 100°C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 158, n. 1, p. 112–117, 2001.

HUBER, F.; MELAND, H.; RØNNING, M.; VENVIK, H.; HOLMEN, A. Comparison of Cu–Ce–Zr and Cu–Zn–Al mixed oxide catalysts for water-gas shift. **Topics in Catalysis**, v. 45, n. 1-4, p. 101–104, 2007.

HUBER, F.; VENVIK, H.; RØNNING, M.; WALMSLEY, J.; HOLMEN, A. Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts from homogeneous co-precipitation. *Chemical Engineering Journal*, v.137, p. 686-702, 2008.

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.

JENSEN, J.; JOHANNESSEN, T.; LIVBJERG, H. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. **Applied Catalysis A: General**, v. 266, p. 117–122, 2004.

KAHN, HENRIQUE. Difração de raios x. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf Acesso em março.2013.

KORYABKINA, N. A.; PHATAK, A.A.; RUETTINGER, W.F.; FARRAUTO, R.J.; RIBEIRO, F. H. 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.

KOWALIK, P.; KONKOL, M.; KONDRACKA, M.; PRÓCHNIAK, W.; BICKI, R.; WIERCIOCH, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 464-465, p. 339–347, 2013.

KOWALIK, P.; PRÓCHNIAK, W.; KONKOL, M.; BOROWIECKI, T. The quantitative description of the effects of cesium doping on the activity and properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in low-temperature water–gas shift. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, p. 15–20, 2012.

LAKOWICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3.ed. New York: Springer, 2006. 954p.

LI, J.-L.; INUI, T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts , copper / zinc / aluminum oxides , precipitated at different pHs and temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, p. 105–117, 1996.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000.

LIMA, A. A. G.; NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Composition effects on the activity of Cu ± ZnO ± Al₂O₃ based catalysts for the water gas shift reaction : A statistical approach. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, p. 31–43, 1998.

MEUNIER, F.; REID, D.; GOGUET, A; SHEKHTMAN, S.; HARDACRE, C.; BURCH, R.; DENG, W.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O₂ water–gas shift catalyst: First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 277–287, 2007.

NISHIDA, K.; ATAKE, I.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 337, n. 1, p. 48–57, 2008.

OVESEN, C. V; CLAUSEN, B. S.; HAMMERSHØI, B. S.; STEFFESEN, G.; ASKGAARD, T.; CHORKENDORFF, I.; NORSKOV, J.K.; RASMUSSEN, P.B.; STOLTZE, P.; TAYLOR, P. A Microkinetic Analysis of the Water – Gas Shift Reaction under Industrial Conditions. **Journal of Catalysis**, v. 180, n. 1996, p. 170–180, 1995.

PLYASOVA, L.M.; YURIEVA, T.M.; KRIGER, T.A.; MAKAROVA, O.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; SOLOVEVA, L.P.; SHMAKOV, A.N. Formation of a catalyst for methanol synthesis. **Kinetics and Catalysis**, v.36, p. 425-433, 1995.

PONEC, V. Cu and Pd , two catalysts for CH₃OH synthesis : the similarities and the differences. **Surface Science**, v. 272, 1992.

RØNNING, M.; HUBER, F.; MELAND, H.; VENVIK, H.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Relating catalyst structure and composition to the water–gas shift activity of Cu–Zn-based mixed-oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 100, p. 249–254, 2005.

SENGUPTA, G.; SHARMA, R.K.; SHARMA, V.B.; MISHRA, K.K.; KUNDU, M.L.; SANYAL, R.M; DUTTA, S. Effect in Incorporation of Al⁺³ ion on the structure of Cu-Zn coprecipitate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 115, p. 204–207, 1995.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, M.; LI, D.; TIAN, Y.; MORIOKA, H.; HONDA, M.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 62–71, 2006.

SILVA, T. DE F. Catalisadores de Cu/CeO₂ modificados com La aplicados à reação deslocamento gás - água. 2013. 130f. Tese. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2013.

SIMSON, G.; PRASETYO, E.; REINER, S.; HINRICHSEN, O. Continuous precipitation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis in microstructured reactors with alternative precipitating agents. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 1–12, 2013.

SORIA, J.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; REBOLLO, E.G.; RUIZ, A.G.; CONESA, J.C. Influence of Ceria on the Dispersion and Reduction/Oxidation Behaviour of Alumina-Supported Copper Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 159, p. 146–159, 1997.

SPENCER, M. S. A-Brass Formation in Copper/Zinc Oxide Catalysts. **Surface Science**, v. 192, p. 336–343, 1987.

SPENCER, M. S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water – gas shift reaction. **Topics in Catalysis**, v. 8, p. 259–266, 1999.

TANAKA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 59–66, 2005.

TANAKA, Y.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; EGUCHI, K. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, p. 11–18, 2003.

TERANISHI, S.; OKAMOTO, Y.; FUKINO, K.; IMANAKA, T. Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis catalysts by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v.87, p.3740, 1983.

TOHJI, K.; UDAGAWA, Y.; MIZUSHIMA, T.; UENO, A. The Structure of the Cu/ZnO Catalyst by an in-Situ EXAFS Study Kazuyuki. **Journal Phys. Chem.**, v.89, p. 5671–5676, 1985.

TRIFIRO, F.; GHERARDI, P.; RUGGERI, O.; VACCARI, A.; DEL PÍERO, G.; MANARA, G.; NOTARI, B. Preparation of Cu-Zn-Al mixed hydroxycarbonates precursors of catalysts for the synthesis of methanol at low pressure. **Preparation of Catalysts III**, p. 723–733, 1983.

TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1-2, p. 161–174, 2001.

WAGNER, J.P.; RATNASAMY, C. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, p. 325–440, 2009.

VAN NATTER, R. M.; 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.