

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

TATIANA DE FREITAS SILVA

**CATALISADORES DE Cu/CeO₂ MODIFICADOS COM La APLICADOS
À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA.**

**SÃO CARLOS - SP
2013**

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

TATIANA DE FREITAS SILVA

**CATALISADORES DE Cu/CeO₂ MODIFICADOS COM La APLICADOS
À REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, pela área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientação: Prof. Dr. José Mansur Assaf

**SÃO CARLOS-SP
2013**

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

S586cc

Silva, Tatiana de Freitas.

Catalisadores de Cu/CeO₂ modificados com La aplicados
à reação de deslocamento gás-água / Tatiana de Freitas
Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

135 f.

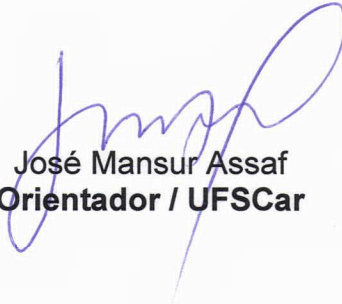
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Catalisadores. 2. Preparação de materiais. 3. Cério. 4.
Lantânio. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **TATIANA DE FREITAS SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 14 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:




José Mansur Assaf
Orientador / UFSCar



Maria do Carmo Rangel Santos Varela
UFBA



Sania Maria de Lima
UNIFESP



Joelmir Augusto Costa Dias
PETROBRAS



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar

Dedico esta tese à minha família e
Ao meu marido Marcelo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela plenitude da vida.

Ao professor Dr. José Mansur Assaf, pela orientação, apoio, confiança e paciência.

Ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela disposição dos equipamentos para a realização das análises realizadas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Aos professores Drs. Alberto, Antônio Cruz, Demerval, Dilson, Freire e João Batista que contribuíram para o meu aprendizado, no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Às Dras. Elisabete Assaf e Alessandra Lucredio pela oportunidade que me deram na realização de análises no LNLS.

Às minhas amigas doutoras Christiane Maciel e Renata Uema pelo estímulo e pelas enriquecedoras contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

A toda minha família, em especial aos meus pais e marido pela torcida e apoio de sempre.

Aos meus amigos Adriano Braga (grande ajuda no tratamento de dados de XANES), Ivana e Letícia pela companhia nas noites de trabalho no DEQ e principalmente pela amizade e alegria.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar: Adriana Ferreira, Ana Maria Vélez, André Sato, Anny Manrich, Cícero, Deise, Fagner, Fernanda Tátia, Jailson, Janete, Jorginho, Kátia Dionísio, Laís, Lionete, Maritza, Néstor, Paula, Paulo Juliano, Renata Beraldo, Sandrinha e Silmara pela alegria, convivência e apoio em diversas etapas.

As secretárias Alcione, Evelyn, Raquel e em especial a querida Luciana (*in memoriam*) pelo esforço e dedicação que realizam o seu trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar: Alexandra, Espanhol, Rômulo e Tiago pelas análises realizadas e pela amizade.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

“Nosso maior adversário está dentro de nós.” **(Roberto Shinyashiki)**

RESUMO

A reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction*, WGSR) é frequentemente usada em processos industriais para aumentar a produção de hidrogênio, assim como para remover quantidades de CO das correntes produzidas pela reforma a vapor de hidrocarbonetos. Neste trabalho, foram preparados catalisadores CuO/CeO₂ e CuO/CeO₂-La₂O₃ para a aplicação na reação de deslocamento gás-água. Os suportes CeO₂ e CeO₂-La₂O₃ foram preparados por três métodos diferentes: Hidrotérmico (CeO₂(H) e CeO₂-La₂O₃(H)), Co-precipitação (CeO₂(CP) e CeO₂-La₂O₃(CP)) e Sol-gel (CeO₂(SG) e CeO₂-La₂O₃(SG)). Os catalisadores ativados foram testados na reação de deslocamento gás-água em temperaturas entre 150°C e 350°C e os produtos formados foram analisados por cromatografia em fase gasosa. A razão molar CO:H₂O utilizada, em todos os testes catalíticos, foi de 1:5. Os catalisadores Cu/CeO₂(H), CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H), CuO/CeO₂(CP), CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP) e CuO/CeO₂(SG) foram testados a 350°C durante 24 horas na reação *Shift* na situação ideal (alimentação do reator: CO, H₂O e N₂) para verificar a sua estabilidade. Os catalisadores CuO/CeO₂(H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) foram testados também na reação *Shift* na situação real (alimentação do reator: CO, H₂O, N₂, H₂ e CO₂) para avaliação de desempenho numa situação mais próxima da composição real dos produtos observados na saída dos reformadores industriais. Dos resultados obtidos observou-se que a adição de La₂O₃ ao catalisador de CuO/CeO₂ levou à sua estabilização estrutural, evitando a diminuição da área específica. A adição de La aos catalisadores CuO/CeO₂ provocou uma maior interação do CuO com os suportes, evitando assim a sinterização deste, mesmo durante as reações. Medidas de XANES *in situ* na borda do Cu confirmaram a presença de Cu reduzido durante o curso da reação, o que sugere a presença de sítios de Cu com densidade eletrônica similar. Os espectros de XANES na borda do Ce confirmaram que houve pequenas mudanças no estado de oxidação do Ce e que espécies de Ce encontram-se mais oxidadas no catalisador que contêm La. A presença de La contribuiu para uma maior estabilização da céria e para aumento da mobilidade de oxigênio, devido à formação de vacâncias na rede do CeO₂. Os catalisadores cujos suportes foram preparados pelo método hidrotérmico resultaram em materiais com maior área específica e maiores atividades catalíticas, sendo mais estáveis em relação aos obtidos através dos outros dois métodos, durante as 24 horas de reação a 350°C. Portanto, os catalisadores Cu/CeO₂(H) e Cu/1CeO₂-1La₂O₃(H) mostram-se promissores como catalisadores para a reação de *shift*. Foi

também observado que o processo de preparação do suporte afetou algumas propriedades do material, tais como a fase formada, o tamanho de partícula, a área metálica, a dispersão, a área superficial e o desempenho catalítico.

ABSTRACT

The water gas shift reaction (WGSR) is often used in industrial processes in order to increase hydrogen production, as well as to remove quantities of CO in the chains produced by steam reforming of hydrocarbons. In this work, CuO/CeO₂ and CuO/CeO₂-La₂O₃ catalysts were prepared for application in the watergas shift reaction. The CeO₂-La₂O₃ and CeO₂ supports were prepared by three different methods: Hydrothermal (CeO₂-La₂O₃(H) and CeO₂ (H)), Co-precipitation (CeO₂-La₂O₃(CP) and CeO₂ (CP)) and Sol-gel (CeO₂(SG) and CeO₂-La₂O₃(SG)). The La₂O₃-CeO₂ supports were prepared according to the following molar ratios: 2:1, 1:1 and 1:2 (CeO₂-La₂O₃). The activated catalysts were tested in the water gas shift reaction at temperatures between 150°C and 350°C and the formed products were analyzed by gas chromatography. The CO:H₂O molar ratio used in all catalytic tests was 1:5. The catalysts Cu/CeO₂(H), CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H), CuO/CeO₂(CP), CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP) and CuO/CeO₂(SG) were also tested at 350°C for 24 hours in the *shift* reaction under the ideal situation (Reactor Feed: CO, N₂ and H₂O) to verify their stability. The catalysts CuO/CeO₂ (H) and CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) were also tested in the *shift* reaction under the real situation (Reactor Feed: CO, H₂O, N₂, H₂ and CO₂) for performance evaluation in a situation closer to the actual composition of the products observed at the output of industrial reformers. From the results it was observed that the addition of La to the CuO/CeO₂ catalyst led to its structural stabilization by preventing the specific area decrease. The addition of La₂O₃ to the CuO/CeO₂ catalysts caused a higher interaction of CuO with the supports, thereby preventing sintering of CuO, even during the reactions. XANES measurements *in situ* at the Cu edge confirmed the presence of Cu reduced during the course of the reaction, suggesting the presence of Cu sites with similar electron density. XANES spectra at the Ce edge confirmed that there were small changes in the oxidation state of Ce and that Ce species are more oxidized in the catalyst in which La is present. The presence of La probably contributed to higher stabilization of ceria and increased the mobility of oxygen due to vacancy formation in the CeO₂ network. Catalysts whose supports were prepared by the hydrothermal method resulted in materials with higher specific area and higher catalytic activities and were more stable with respect to those obtained by the two other methods, during the 24 hours of

reaction at 350°C. Therefore, the Cu/CeO₂ (H) and Cu/1CeO₂-1La₂O₃(H) catalysts show to be promising as catalysts for the shift reaction. We also observed that the support preparation process affected some properties of the material, such as phase formed, particle size, metallic area, dispersion, surface area and catalytic performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula a combustível.....	18
Figura 2.2 - Efeito da céria, Pt e Pt/CeO ₂ na atividade para a reação WGS.....	22
Figura 2.3 - Célula unitária cúbica de face centrada do CeO ₂ com a estrutura fluorita.....	28
Figura 2.4 - Mecanismo de redução da céria.....	29
Figura 2.5 - Perfis de RTP das amostras de CeO ₂ em diferentes áreas superficiais: (a) 1.5 m ² g ⁻¹ , (b) 30 m ² g ⁻¹ e (c) 130 m ² g ⁻¹	30
Figura 2.6 - Difractogramas de Raios X das amostra CeO ₂ e CeO ₂ -%La.....	32
Figura 2.7 - Perfis de consumo de hidrogênio durante a análise de RTP dos catalisadores de CeO ₂ e CeO ₂ -%La.....	33
Figura 2.8 - Espectroscopia Raman dos catalisadores de CuO/CeO ₂ -RE ₂ O ₃ excitados pela linha de laser de 524,5 nm: a) CuO/CeO ₂ , b) CuO/CeO ₂ -Y ₂ O ₃ , c) CuO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ , d) CuO/CeO ₂ -Nd ₂ O ₃ , e) CuO/CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	38
Figura 2.9 - Desempenho dos catalisadores de CuO/CeO ₂ dopados com RE ₂ O ₃ . Alimentação dos gases: 10% CO, 60% H ₂ , 12% CO ₂ e N ₂ como balanço. A razão molar vapor:gás é igual 1:1; W/F = 1,54 g s cm ⁻³ . Após o primeiro ciclo, os catalisadores foram expostos ao gás de alimentação mantendo a 400°C por 10 horas e depois esfriar até 200°C, depois inicia o segundo ciclo de avaliação. Primeiro ciclo: a) CuO/CeO ₂ , b) CuO/CeO ₂ -Y ₂ O ₃ , c) CuO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ , d) CuO/CeO ₂ -Nd ₂ O ₃ , e) CuO/CeO ₂ -Sm ₂ O ₃ ; segundo ciclo: a') CuO/CeO ₂ , b') CuO/CeO ₂ -Y ₂ O ₃ , c') CuO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ , d') CuO/CeO ₂ -Nd ₂ O ₃ , e') CuO/CeO ₂ -Sm ₂ O ₃	39
Figura 2.10 - Testes de estabilidade do catalisador CuCe10. Condições para a reação de <i>shift</i> - Corrida 1: H ₂ O:CO=1:1, V _{H₂O} =V _{CO} =94ml/min; V _{N₂} =V _{He} = 50ml/min, T=400°C. Condições para a reação de <i>shift</i> - Corrida 2: V _{H₂O} :V _{CO} =1:1, V _{H₂O} =V _{CO} =94ml/min; V _{N₂} =50ml/min, V _{CO₂} =V _{He} = 25ml/min, T=400°C. Depois de 50 horas sob fluxo foi que entrou com CO ₂ e H ₂ na alimentação.....	43
Figura 2.11 - Imagens de microscopia de varredura das amostras de CuCe (UC), CuCe(SG) e CuCe (CP).....	45
Figura 3.1 - Difração de Raios X por um cristal.....	54
Figura 3.2 - Esquema da linha de reação.....	61

Figura 3.3: Montagem do reator para os ensaios catalíticos.....	62
Figura 4.1 - Difratoogramas dos suportes preparados pelo método hidrotérmico: (A) CeO ₂ (H), (B) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (C) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (D) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H).....	67
Figura 4.2 - Difratoogramas das amostras preparadas pelo método hidrotérmico: (A) CuO/CeO ₂ (H), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H).....	68
Figura 4.3 - Difratoogramas dos suportes preparados pelo método de co-precipitação: (A) CeO ₂ (CP), (B) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (C) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (D) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP).....	69
Figura 4.4 - Difratoogramas das amostras preparadas pelo método de co-precipitação: (A) CuO/CeO ₂ (CP), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP).....	70
Figura 4.5 - Difratoogramas dos suportes preparados pelo método sol-gel: (A) CeO ₂ (SG), (B) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (C) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (D) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG).....	71
Figura 4.6 - Difratoogramas das amostras preparadas pelo método de sol-gel: (A) CuO/CeO ₂ (SG), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG).....	72
Figura 4.7 - RTP dos suportes preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel: (A) CeO ₂ (H), (B) CeO ₂ (CP), (C) CeO ₂ (SG), (D) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (E) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (F) 2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (G) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (H) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (I) 1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (J) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H), (K) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP), (L) 1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG).....	74
Figura 4.8 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico: (A) CuO/CeO ₂ (H), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H).....	78
Figura 4.9 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método hidrotérmico.....	79
Figura 4.10 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação: (A) CuO/CeO ₂ (CP), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP).....	80
Figura 4.11 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método de co-precipitação.....	81

Figura 4.12 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método de sol-gel: (A) CuO/CeO ₂ (SG), (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG), (D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG).....	82
Figura 4.13 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método sol-gel.....	83
Figura 4.14 – Imagem obtida por MEV do suporte CeO ₂ (H).....	87
Figura 4.15 – Imagem obtida por MEV do suporte CeO ₂ (CP).....	88
Figura 4.16 – Imagem obtida por MEV do suporte CeO ₂ (SG).....	88
Figura 4.17 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de CuO/CeO ₂ (H) calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.....	89
Figura 4.18 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de CuO/CeO ₂ (CP) calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.....	90
Figura 4.19 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de CuO/CeO ₂ (SG) calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.....	91
Figura 4.20 – Valores de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC).....	93
Figura 4.21 - Reação ideal da <i>Shift</i> sobre catalisadores que os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico.....	95
Figura 4.22 - Reação ideal da <i>Shift</i> dos catalisadores que o suporte foram preparados pelo método de co-precipitação.....	96
Figura 4.23 - Reação ideal da <i>Shift</i> dos catalisadores que o suporte foram preparados pelo método sol gel.....	98
Figura 4.24 - Conversão de CO em função da temperatura para a reação ideal de deslocamento gás-água para todos os catalisadores estudados.....	100
Figura 4.25 - Razão molar H ₂ /CO dos catalisadores testados na WGS ideal em função da temperatura. (A) CuO/CeO ₂ (H); (B) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H); (C) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H);(D) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H); (E) CuO/CeO ₂ (CP); (F) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP); (G) CuO/1CeO ₂ -	

1La ₂ O ₃ (CP);(H) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP); (I) CuO/CeO ₂ (SG); (J) CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG); (K) CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG); (L) CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG).....	101
Figura 4.26 - Conversão de CO em função da temperatura para a reação com razão molar CO:H ₂ O da alimentação igual a 1:5 para os suportes calcinados.....	102
Figura 4.27 - Conversão de CO versus tempo de reação a 350°C. Condições de Reação de <i>Shift</i> Ideal: razão molar CO:H ₂ O igual à 1:5; temperatura de reação: 350°C.....	103
Figura 4.28 - Conversão de CO versus tempo de reação a 350°C. Condições de Reação de <i>Shift</i> Real: razão molar CO:H ₂ O igual à 1:5; alimentação no reator: 10% CO, 12% CO ₂ , 60% H ₂ e 16% de N ₂ , temperatura de reação: 350°C; duração 24 horas.....	104
Figura 4.29 - XPD <i>in situ</i> para o catalisador CuO/CeO ₂ (H); (A) ativação com H ₂ a 300°C; (B) WGSR ideal a 350°C; (C) WGSR real a 350°C. (◊ CeO ₂ ; ◆ CuO; ● Cu ⁰).....	109
Figura 4.30 - XPD <i>in situ</i> para o catalisador CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H); (A) ativação com H ₂ a 300°C; (B) WGSR ideal a 350°C; (C) WGSR real a 350°C. (◊ CeO ₂ ; ◆ CuO; ● Cu ⁰ ; Δ La ₂ O ₃ ; ° La(OH) ₃).....	110
Figura 4.31: XPD <i>in situ</i> para o catalisador CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H); (A) ativação com H ₂ a 300°C; (B) WGSR ideal a 350°C; (C) WGSR real a 350°C. (◊ CeO ₂ ; ◆ CuO; ● Cu ⁰ ; Δ La ₂ O ₃ ; ° La(OH) ₃).....	111
Figura 4.32: XPD <i>in situ</i> para o catalisador CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H); (A) ativação com H ₂ a 300°C; (B) WGSR ideal a 350°C; (C) WGSR real a 350°C. (◊ CeO ₂ ; ◆ CuO; ● Cu ⁰).....	112
Figura 4.33 - Espectro de XANES dos materiais de referência: Cu ⁰ , Cu ₂ O e CuO.....	115
Figura 4.34 - Espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos com a temperatura na borda do Cu durante os tratamentos de redução (A) e reação WGS (B) do catalisador CuO/CeO ₂ (H).....	116
Figura 4.35 - Espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos com a temperatura na borda do Cu durante os tratamentos de redução (A) e reação WGS (B) do catalisador CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H).....	117
Figura 4.36 - Espectros de XANES na borda LIII do Ce do padrão de carbonato de cério (Ce(III)) e óxido de cério (Ce(IV)).....	119
Figura 4.37 - Espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos com a temperatura na borda do Ce para o catalisador CuO/CeO ₂ (H). Tratamentos de redução (A), reação WGS (B) e determinados espectros (C).....	121
Figura 4.38 - Quantificação obtida dos espectros de XANES <i>in situ</i> resolvidos na temperatura na borda do Ce para o catalisador CuO/CeO ₂ (H) durante o tratamento de redução (A) e reação (B).....	122

Figura 4.39- Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda do Ce para o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$. Tratamentos de redução (A), reação WGS (B) e determinados espectros (C).....123

Figura 4.40 - Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda do Ce para o catalisador $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ durante o tratamento de redução (A) e reação (B).....124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Mecanismo de reação redox.....	24
Tabela 2.2 - Mecanismo da Reação do Formiato.....	25
Tabela 2.3 - Mecanismo da Reação do Carbonato.....	26
Tabela 2.4 - Área superficial BET, tamanho do cristalito, parâmetro de rede e OSC das amostras estudadas	35
Tabela 2.5 - Dispersão do cobre e área superficial do cobre estimada a 50°C utilizando N ₂ O para os catalisadores de CuO/CeO ₂ -RE ₂ O ₃	37
Tabela 2.6 - Composição atômica dos catalisadores.....	40
Tabela 2.7 - Fases cristalinas.....	41
Tabela 2.8 - Área superficial das amostras.....	44
Tabela 2.9 - Condições de síntese e área superficial BET de catalisadores baseados em céria sintetizados pelo método de precipitação.....	46
Tabela 2.10 - Condições de síntese, tamanho médio da partícula de catalisadores baseados em céria, sintetizados pelo método hidrotérmico.....	47
Tabela 2.11 - Condições de síntese, tamanho de partícula, área superficial BET de materiais sintetizados pelo método sol gel.....	49
Tabela 4.1 - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Cu, Ce e La) presentes nos catalisadores estudados.....	65
Tabela 4.2 - Medida de Área específica pelo método BET.....	66
Tabela 4.3 - Tamanho aparente de cristalito das amostras calcinadas.....	73
Tabela 4.4 - Análise quantitativa do consumo de hidrogênio dos suportes calcinados.....	76
Tabela 4.5 - Grau de redução dos catalisadores calcinados.....	85
Tabela 4.6 - Dispersão e área específica metálica do cobre dos catalisadores estudados.....	86
Tabela 4.7- Conversão de CO para a reação ideal da <i>Shift</i> para os catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico em função da temperatura.....	96

Tabela 4.8 - Conversão de CO para a reação ideal da <i>Shift</i> para os catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação em função da temperatura.....	97
Tabela 4.9 - Conversão de CO para a reação ideal da <i>Shift</i> para os catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método de sol-gel em função da temperatura.....	99
Tabela 4.10 - Áreas específicas dos catalisadores testados após as reações ideal e real durante 24 horas.....	106
Tabela 4.11 - Tamanho de cristalito do cobre metálico para os catalisadores hidrotérmicos (nm).....	113

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELAS.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Célula a Combustível.....	17
2.2 A reação de deslocamento gás-água (WGSR).....	19
2.2.1 Mecanismo da reação de Shift	23
2.3 Suportes para a WGSR	27
2.4 Catalisadores Metálicos para a WGSR.....	36
2.5 Métodos de Preparação de Catalisadores.....	45
2.5.1 Método de Precipitação.....	45
2.5.2 Método Hidrotérmico.....	47
2.5.3 Método Sol-Gel.....	48
2.5.4 Método de Impregnação.....	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 Reagentes e Gases Utilizados.....	50
3.2 Preparação dos Catalisadores.....	51
3.2.1 Preparação dos Suportes	51
3.2.1.1 Síntese dos suportes preparados pelo método hidrotérmico.....	51
3.2.1.2 Síntese dos suportes preparados pelo método de co-precipitação.....	51
3.2.1.3 Síntese dos suportes preparados pelo método sol-gel.....	52
3.2.2 Impregnação do metal nos suportes.....	52
3.3 Caracterização das amostras.....	53
3.3.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	53
3.3.2 Difração de raios X (DRX).....	54
3.3.3 Área Específica (BET).....	56
3.3.4 Redução a temperatura programada com hidrogênio – RTP-H ₂	56
3.3.5 Medida da dispersão e da área metálica por redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP).....	56

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (HRTEM).....	58
3.3.8 Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção (XANES).....	58
3.3.9 Difração de Raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>).....	59
3.4 ENSAIOS CATALÍTICOS.....	60
3.4.1 Estudo do processo da reação de <i>Shift</i>	62
4 RESULTADOS.....	64
4.1 Caracterização e Avaliação Catalítica dos catalisadores de Cu suportados em CeO ₂ e CeO ₂ -La ₂ O ₃	64
4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	64
4.1.2 Área Específica (BET).....	66
4.1.3 Difração de Raios X (DRX).....	67
4.1.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	74
4.1.5 Medida da dispersão e área metálica por redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP).....	85
4.1.6 Microscopia de Varredura (MEV).....	87
4.1.7 Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM).....	89
4.1.8 Capacidade de Estocagem de Oxigênio (OSC)	93
4.1.9 Avaliação dos catalisadores na Reação de deslocamento gás-água.....	94
4.1.9.1 Reação ideal da <i>shift</i>	94
4.1.9.2 Comparação entre as reações de <i>shift</i> real e ideal.....	104
4.1.10 Experimentos <i>in situ</i>	108
4.1.10.1 Difração de raios X <i>in situ</i> durante a RTP-H ₂ e WGS (ideal e real).....	108
4.1.10.2 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) <i>in situ</i>	114
4.1.10.2.1 XANES-RTP-H ₂ e reação na borda Cu K para os catalisadores CuO/CeO ₂ (H) e CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H).....	114
4.1.10.2.2 XANES – RTP-H ₂ e reação na borda Ce L _{III} para os catalisadores CuO/CeO ₂ (H) e CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H).....	119
5 CONCLUSÕES.....	125
6 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	126
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A busca pelo ar de melhor qualidade é uma questão ambiental importante para a sociedade. Nas cidades, devido à crescente urbanização e aumento do número de veículos que circulam nas vias, tem-se percebido que a preocupação com a qualidade do ar tem aumentado [1].

O consumo de energia a nível global cresce 2% a cada ano e está previsto que dobre até 2035 [2]. No entanto, os combustíveis fósseis, além de serem causadores de poluição, tendem a ficar cada vez mais escassos e caros. Assim, surge a necessidade de se encontrar novas fontes de energia que possam ajudar a suprir a demanda e até substituir os combustíveis fósseis. Uma expressiva parte da comunidade científica acredita que o hidrogênio desempenhará esse papel. Assim, a motivação deste trabalho deve-se ao crescente interesse em processos alternativos que possibilitem o uso de fontes de energia mais limpas e eficientes que as provenientes dos combustíveis fósseis. Entre estes, destaca-se a produção de hidrogênio e purificação do CO para aplicação em células a combustível.

O hidrogênio é considerado o combustível do futuro e sua demanda mundial cresce anualmente, sendo também importante nas reações de síntese de amônia e metanol, na dessulfurização de derivados de petróleo e hidrogenação de substâncias orgânicas, na obtenção de produtos químicos industriais e de alimentos como margarina e gordura vegetal e na etapa de redução de metais na indústria metalúrgica. A síntese de catalisadores mais ativos e seletivos para a sua produção tem crescido acentuadamente na última década [3,4].

O processo industrial para a produção de hidrogênio envolve uma série de etapas. Geralmente, a etapa de reforma é seguida por estágios de oxidação de CO por meio das reações de deslocamento gás-água (WGSR) e PSA (pressure swing adsorption), seguidos de processos de purificação ainda maior do produto final (hidrogênio), através de oxidação preferencial (PROX) ou separação por membranas [5].

A reforma de hidrocarbonetos líquidos e gasosos e de líquidos derivados da biomassa e alcoóis é um método atrativo para a produção de hidrogênio, especialmente para aplicações em células a combustível. Atualmente, quase 95% do abastecimento de hidrogênio é produzido a partir da reforma do petróleo bruto, carvão, gás natural, biomassa, entre outros.

No entanto, o combustível reformado contém de 1 a 10% de CO, o que degrada o desempenho do eletrodo de Pt no sistema de célula a combustível. Neste dispositivo, deve-se manter a concentração deste gás muito baixa, pois ele é adsorvido fortemente no eletrocatalisador de Pt envenenando-o e, conseqüentemente, levando-o à desativação. Portanto, o monóxido de carbono deve ser removido do fluxo de H₂, geralmente pela reação de deslocamento gás-água (WGSR) e ainda por oxidação preferencial do CO (PROX) [6,7].

Vários tipos de células a combustível foram e estão sendo desenvolvidas, sendo que cada uma atende a uma determinada finalidade. De acordo com as perspectivas de uma alta eficiência energética sem emissão de poluentes, as células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC) têm sido estudadas nas últimas duas décadas para uso residencial e veicular [8].

Anteriormente ao uso da reforma e WGSR, o H₂ era produzido através da adição de ferro metálico a ácidos fortes ou pela eletrólise da água, mas esses processos eram difíceis de controlar e não supriam a crescente demanda de hidrogênio. Por isso foram realizadas pesquisas com a finalidade de desenvolver métodos alternativos para a produção de hidrogênio [9]. O primeiro trabalho, sobre essa reação, foi publicado em 1888. Foi relatado como a passagem de CO e vapor d'água sobre um material refratário aquecido ao rubro, produzindo CO₂ e H₂ [10].

A partir dessa época, muitas pesquisas foram desenvolvidas com a finalidade de maximizar a produção de hidrogênio, mas foram os estudos realizados pela BASF (Badische Anilin and Soda Fabrik) na Alemanha para o processo de fabricação de amônia, que os levou a avaliar os diferentes óxidos metálicos que poderiam acelerar a WGSR. O catalisador desenvolvido pela BASF, contendo óxido de ferro e cromo, ainda é atualmente a base dos catalisadores usados nessa reação em altas temperaturas [11-14].

A WGSR combina CO e água para gerar hidrogênio e CO₂ e é uma reação reversível, relativamente lenta e moderadamente exotérmica. Os reatores industriais que processam essa reação geralmente operam com dois diferentes catalisadores em dois estágios, onde acontecem as reações WGS de alta temperatura (HTS, entre 320-450°C) e a WGS de baixa temperatura (LTS, entre 200-250°C) [15-17].

Os catalisadores usados normalmente na WGSR de alta temperatura são constituídos por óxido de ferro (Fe₃O₄) contendo cromo como promotor textural, com a finalidade de evitar a sinterização durante os processos industriais. Já na WGSR de baixa temperatura os catalisadores são constituídos por cobre suportado em alumina, contendo óxido de zinco como

promotor. Os problemas com relação à sinterização também acontecem nos catalisadores de cobre e, por isso, emprega-se alumina nesses catalisadores.

Os catalisadores de cobre suportados em céria vêm sendo apontados como promissores para a WGSR, apresentando resultados experimentais de atividade e seletividade satisfatórios, tanto para a reação a alta temperatura quanto para a de baixa temperatura [16-19]. Muitos estudos têm mostrado que esses catalisadores exibem altas atividades nessa reação [20-22], que decorrem de fortes interações entre as fases CuO e CeO₂, que influenciam o surgimento de defeitos (vacâncias de oxigênio) pela facilidade de interação entre os pares redox $Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^{+1}$ e $Ce^{+4} \leftrightarrow Ce^{+3}$ [16]. A adição de dopantes (ZrO₂, La₂O₃, entre outros) ao catalisador CuO/CeO₂ pode aumentar a quantidade dessas vacâncias de oxigênio ou a estabilidade térmica do CeO₂ [23]. Portanto, a escolha do catalisador é de fundamental importância para a WGSR. Este deve ser estável e apresentar resistência térmica e mecânica sem que ocorra a sinterização.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi o de preparar, caracterizar e testar catalisadores de CuO/CeO₂. Além disso, estudaram-se as influências do método de preparação do suporte e da adição do La₂O₃ a esses catalisadores para aplicação na reação de deslocamento gás-água, a fim de obter um melhor aproveitamento na conversão do monóxido de carbono.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com as preocupações relacionadas ao esgotamento, em médio prazo, dos recursos fósseis para fornecer energia e às questões ambientalmente nocivas associadas à exploração destes recursos, a busca por processos para a produção de combustíveis valendo-se de fontes renováveis ou aumentando a eficiência da utilização das não renováveis, tem levado à pesquisas de processos para obtenção de hidrogênio suficientemente “limpo” para o uso em células a combustível como um meio alternativo e eficiente para produção de energia. Para que esse resultado seja atingido, é importante a escolha de catalisadores que possuam resistência mecânica e térmica, evitando a sinterização e apresentando alta atividade catalítica e alta estabilidade.

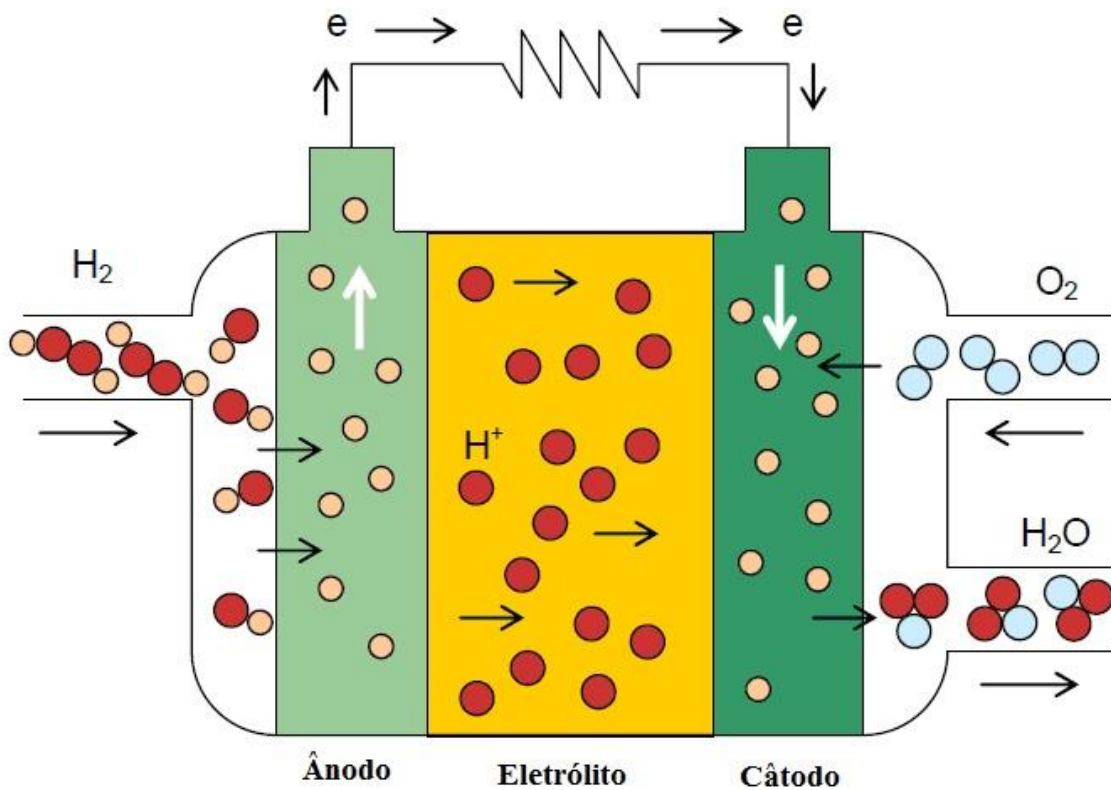
2.1 Célula a Combustível

Os efeitos agravantes dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis e a conscientização das nações nestas questões refletiu-se em leis cada vez mais severas impondo limites de poluição aos novos veículos. Este fato levou a indústria automobilística à busca de alternativas para os motores a combustão. Uma das principais linhas de pesquisas adotadas foi o desenvolvimento de células a combustível [24], que não envolve combustão. É um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio e oxigênio, para produzir eletricidade e água.

Os pesquisadores têm investigado a produção de hidrogênio para a célula a combustível a partir de vários combustíveis como o metano, DME, vários tipos de hidrocarbonetos e de etanol [25-26].

Na Figura 2.1 é apresentado um esquema simplificado de uma célula a combustível.

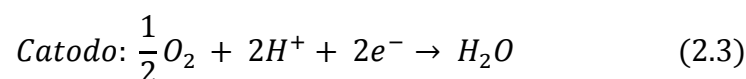
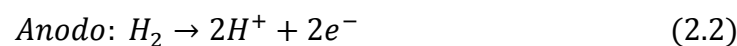
Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula a combustível [27].



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



O mecanismo fundamental de operação é o inverso de uma reação de eletrólise da água: oxidação catalítica do hidrogênio no anodo (Eq. 2.2) e redução do oxigênio no catodo (Eq. 2.3), criando uma diferença de potencial entre esses eletrodos. O produto do processo é a água e a energia química da reação é convertida em eletricidade e calor [28].

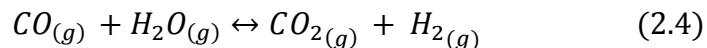


Nas células de Eletrólito Polimérico Sólido (PEMFC), o eletrólito é uma membrana condutora iônica umedecida com água. Esta célula trabalha a baixas temperaturas e uma de suas principais aplicações está em veículos. No entanto, o catalisador deste tipo de célula é sensível a concentrações de monóxido de carbono maiores que 10 ppm e agrupa-se na categoria de baixa temperatura de funcionamento [28].

2.2 A reação de deslocamento gás-água (WGSR)

A reação de *shift* é de grande interesse em plantas petroquímicas e químicas, permitindo ajustar adequadamente os níveis de CO e a relação H₂/CO para os processos de síntese de amônia e Fischer-Tropsch, por exemplo, ou simplesmente para aumentar a produção de hidrogênio ou reduzir a concentração de CO que é um veneno para catalisadores utilizados em células a combustível [29]. Em muitas aplicações industriais, como exemplo na síntese de amônia, o monóxido de carbono atua como veneno para o catalisador. Portanto, a conversão de monóxido a dióxido de carbono (*Shift*) é empregada para reduzir os níveis de CO, além de maximizar a quantidade de hidrogênio produzido [30].

O gás produzido na reforma a vapor contém quantidades significativas de CO (10-15%) [31]. A reação de deslocamento gás-água (Eq. 2.4) é usada em associação com a reforma para aumentar a quantidade de hidrogênio e diminuir o teor de CO [17].



$$\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G = -28,6 \text{ kJ/mol}$$

Esta reação é reversível, relativamente lenta e moderadamente exotérmica. Na indústria, é realizada utilizando dois catalisadores diferentes, em dois estágios, um em alta e outro em baixa temperatura [8, 32]. O primeiro estágio, chamado de High Temperature Water-Gas *Shift* (HTWGS), favorece a cinética da reação no equilíbrio químico, o que limita significativamente a máxima conversão de CO. Para atingir altas conversões de CO, o reator

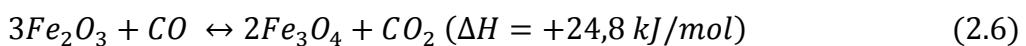
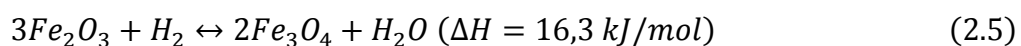
da HTWGS é seguido por um segundo estágio, em temperatura mais baixa, denominado Low Temperature Water-Gas *Shift* (LTWGS), no qual concentração de CO é reduzida para menos de 2% [29]. Apesar destas duas etapas estarem sendo usadas por muitos anos, há um interesse em desenvolver catalisadores ativos para realizar o processo em apenas uma etapa, em temperaturas intermediárias, diminuindo assim os custos operacionais [33].

Atualmente, o catalisador Fe-Cr é usado na reação de deslocamento gás-água em altas temperaturas (HTS) e o catalisador Cu-Zn-Al em baixa temperatura (LTS). Eles têm sido empregados nas indústrias, mas não são adequados nas aplicações de células a combustíveis pois:

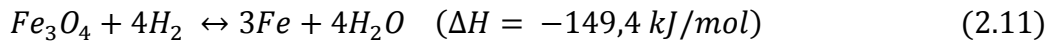
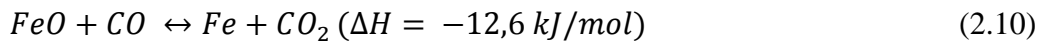
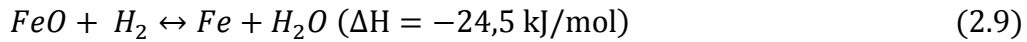
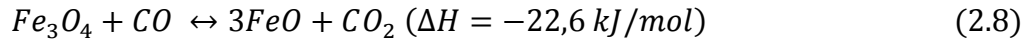
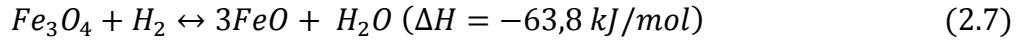
- 1) A sua cinética é lenta e é necessário grande volume de catalisador, ocupando mais que 50% do volume do sistema processador de combustível.
- 2) A sua natureza pirofórica requer cuidados no pré-condicionamento e/ou na regeneração periódica [6].

O catalisador utilizado na HTWGS é baseado em óxidos de ferro e cromo (92%Fe₂O₃-8%Cr₂O₃). Sua atividade está relacionada com a redução da hematita (α -Fe₂O₃) para magnetita (Fe₃O₄) que, na prática industrial, é efetuada pela mesma corrente do processo. As condições de redução, particularmente a quantidade de vapor e a temperatura de redução, devem ser cuidadosamente escolhidas para evitar uma sobre-redução do ferro, que pode resultar em perda de resistência mecânica das pastilhas e na formação de espécies reduzidas de ferro que catalisam reações indesejáveis, tais como a metanação do CO. Na indústria, o reator opera nas temperaturas de 320-450°C na reação de *Shift* de alta temperatura (HTWGS) e a uma pressão de 25-35 atm. Desta maneira, reduz-se a concentração de CO a cerca de 3%. O óxido de cromo impede a aglomeração das partículas de magnetita.

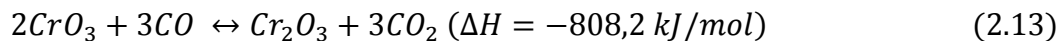
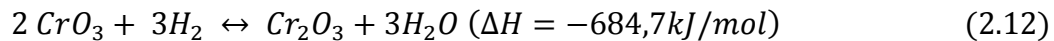
Durante o início da reação, o Fe₂O₃ é transformado em Fe₃O₄, de acordo com as equações (2.5) e (2.6):



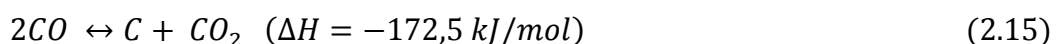
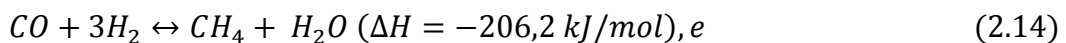
A redução tem que ser realizada com cuidado e o calor da reação removido, para evitar a redução de Fe_3O_4 (Eqs. (2.7) a (2.11)):



É importante evitar o uso de H_2 puro ou mistura H_2-N_2 para reduzir esses catalisadores evitando assim a redução para Fe metálico. A fase ativa é o Fe_3O_4 para a reação WGS. A fase CrO_3 deve ser reduzido a Cr_2O_3 no início da reação (Eqs. (2.12) e (2.13)):



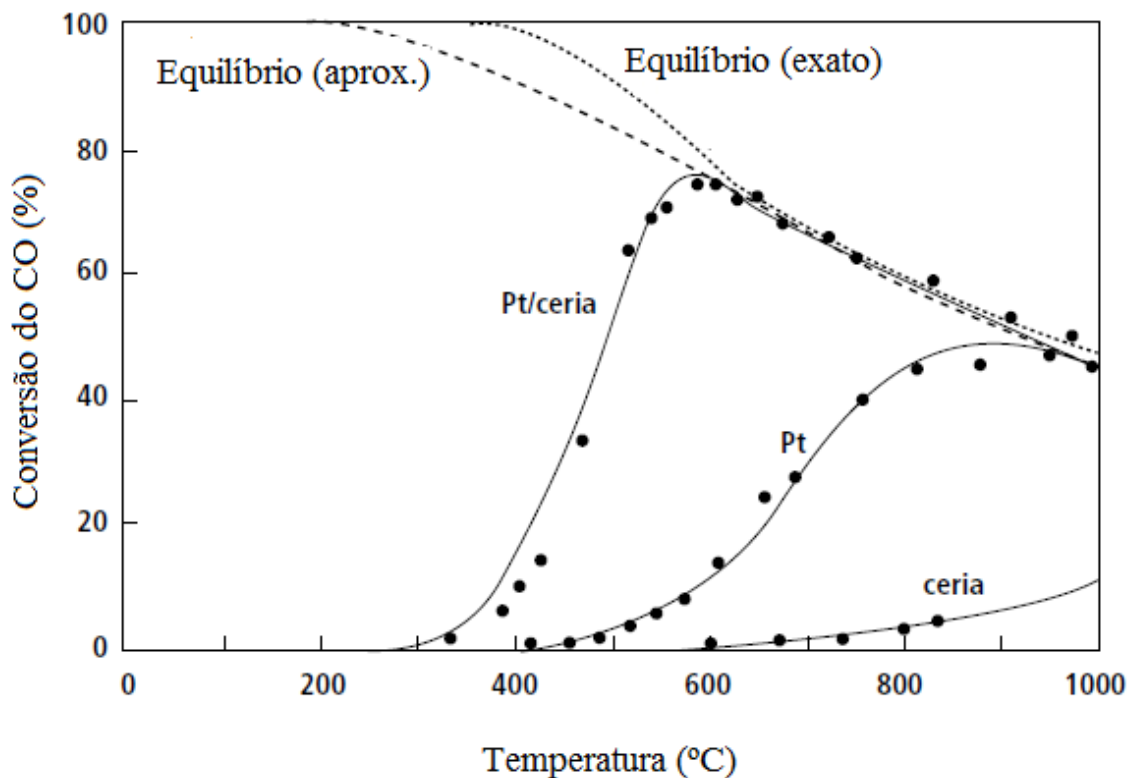
As razões molares H_2O/H_2 e CO_2/CO determinam as estabilidades relativas do Fe_2O_3 e Fe_3O_4 como também as fases Cr_2O_3/CrO_3 . Sob condições normais de operação ($H_2O/H_2 = 0.4$ e $CO_2/CO = 1.2$), as fases Fe_3O_4 e Cr_2O_3 são as mais estáveis. A formação de Fe metálico (devido a baixas taxas de H_2O/H_2) pode desencadear a metanação que é altamente exotérmica e a reação de Boudouard, levando a condições de desativação do catalisador (Eqs. (2.14) e (2.15), respectivamente):



Na operação industrial tradicional, o reator da LTWGS opera na faixa de 180-260°C. Os catalisadores Cu-Zn-Al têm que ser ativados mediante uma pré-redução (a qual pode causar desativação por sinterização do cobre), tendo natureza pirofórica e extrema sensibilidade a halogênios, água condensada e enxofre. O papel do zinco nesses catalisadores é bastante discutido, sendo que alguns autores acreditam que sua atuação é devida ao efeito sinérgico sobre o Cu (estabilizador Cu^{1+}), enquanto outros a atribuem ao aumento da dispersão do cobre no suporte [29].

A escolha do suporte é de suma importância para essa reação. Alguns suportes, além de ajudarem na dispersão das partículas metálicas, também podem participar do mecanismo de reação, sendo este o de oxidação-redução ou o associativo. Suportes de óxido de cério são bons exemplos desta participação. O óxido de cério é um excelente promotor de catalisadores de metais nobres. Wheeler et al. [34] avaliaram catalisadores de metais nobres (Rh, Pd, Pt) suportados em céria para a reação de *Shift*. Na Figura 2.2 pode ser observado que o CeO_2 sozinho é praticamente inativo, mas promove substancialmente a atividade da platina.

Figura 2.2 - Efeito da céria, Pt e Pt/ CeO_2 sobre a atividade de catalisadores na reação WGS [34].



Gunawardana et. al. [17] avaliaram vários catalisadores de Cu (20-90 at.%) suportados em CeO₂ utilizando a seguinte alimentação de gases: 5% CO, 10% CO₂, 15% H₂O, 40% H₂ e o restante de He. A atividade destes catalisadores aumentou com o aumento do teor de Cu, atingindo o melhor desempenho com 80% at. de Cu, mas estes catalisadores apresentaram significativa desativação em torno de 400°C. Dijinovic et al. [16] também observaram semelhante comportamento dos catalisadores de CuO/CeO₂ contendo 10, 15 e 20% at. de CuO sintetizados pelo método de co-precipitação, para a WGSR acima de 375°C. Segundo os autores, o mecanismo de desativação de catalisadores baseados em céria é ainda incerto.

Wang et. al. [35] sugeriram que a desativação dos catalisadores Pd/CeO₂ e Pt/CeO₂ foi atribuído ao crescimento de partículas do metal em atmosfera de CO. Estudos mais recentes [36-38] sugerem que a desativação de catalisadores à base de CeO₂ na WGS é devido à formação de grandes quantidades de carbono, devido a ocorrência do desproporcionamento do CO.

2.2.1 Mecanismo da reação de *Shift*

Devido à grande importância da reação de deslocamento gás-água para a indústria, muitos pesquisadores têm estudado o mecanismo dessa reação, desenvolvendo modelos para refletir o seu comportamento. Esta reação envolve a redução da H₂O a H₂ e a oxidação do CO a CO₂. A dissociação da água pode ocorrer tanto no metal, como no suporte, ou em ambos. O monóxido de carbono pode reagir com espécies contendo oxigênio (H₂O, OH ou simplesmente O), em fase gasosa, espécies adsorvidas ou estruturas de superfície [39, 40].

Muitos estudos sobre mecanismos têm sido examinados na reação de deslocamento gás água utilizando catalisadores metálicos suportados, usando a técnica DRIFTS *in situ*. Os resultados dos trabalhos de Martínez-Arias et al. [41] e Dijinovic et al. [16] sugerem que a reação de *shift* em grande parte ocorre por um dos seguintes mecanismos de reação:

- 1) Mecanismo redox ;
- 2) Mecanismo associativo mediado por formiatos ou carboxilatos.

O primeiro mecanismo implica em sucessivas oxidações pelo oxigênio adsorvido da água e a redução da superfície do catalisador reativo pela ocorrência do CO quando o CO é oxidado a CO₂.

Li et al. [20] sugeriram que no mecanismo de oxi-redução em catalisadores de Cu/CeO₂, a molécula de CO adsorvido no cobre reage com o oxigênio transportado da céria para a interface metal-céria. A H₂O dissocia-se em H₂ e ½ O₂ nos sítios das vacâncias do oxigênio gerados na superfície da céria, re-oxidando assim a céria. Na Tabela 2.1 é apresentado o mecanismo redox para a reação de *Shift*.

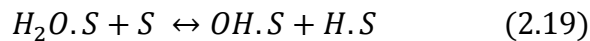
Tabela 2.1 - Mecanismo de reação redox

Mecanismo de reação redox de 2 etapas
$H_2O + S \leftrightarrow O.S + H_2$
$O.S + CO \leftrightarrow CO_2 + S$
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

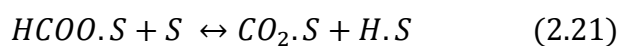
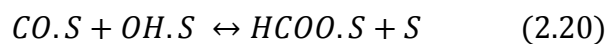
S é o sítio ativo

Shido et al. estudaram catalisadores de MgO [42], ZnO [43], CeO₂ [44] e Rh suportados em CeO₂ [45]. Verificaram que a reação WGS se processa através de uma espécie de formiato (-COOH) de superfície, sendo uma importante reação ativa intermediária. Similares conclusões foram encontradas por Chemu et al. [46] com catalisadores Pt/MgO e Pt/ZrO₂, por Jacob et al. [47] com catalisador de Pt/CeO₂ a alta razão de H₂O/CO e por Grenoble et al. [48] usando catalisadores de Pt, Pd e Rh suportados em alumina.

No mecanismo da reação do formiato, a água adsorvida dissocia-se em um grupo hidroxila adsorvido e hidrogênio atômico adsorvido.



O grupo hidroxila, em seguida, combina-se com o monóxido de carbono adsorvido para formar o formiato adsorvido e com isso se decompõe em dióxido de carbono e hidrogênio.



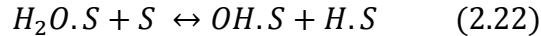
Na Tabela 2.2 é apresentando o mecanismo da reação do formiato.

Tabela 2.2 - Mecanismo da Reação do Formiato.

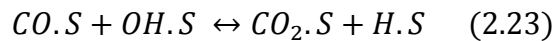
Mecanismo da Reação do Formiato
$CO + S \leftrightarrow CO.S$
$H_2O + S \leftrightarrow H_2O.S$
$H_2O.S + S \leftrightarrow OH.S + H.S$
$CO.S + OH.S \leftrightarrow HCOO.S + S$
$HCOO.S \leftrightarrow CO_2 + H.S$
$2H.S \leftrightarrow H_2 + 2.S$
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

S é o sítio ativo

Finalmente, no mecanismo associativo a água adsorvida dissocia-se em OH adsorvida e hidrogênio atômico.



A hidroxila adsorvida em seguida oxida o CO adsorvido, resultando em hidrogênio.



Gouguet et al. [49] estudaram a reação reversa da *Shift* na ausência de água em catalisadores de Pt/CeO₂ pela técnica de SSITKA-DRIFTS. Eles confirmaram, através dessa técnica, que o principal intermediário ativo para a formação de CO foi o carbonato. Na Tabela 2.3 é apresentado o mecanismo de reação do carbonato.

Tabela 2.3: Mecanismo da Reação do Carbonato.

Mecanismo da Reação do Carbonato
$CO + 2O.S \leftrightarrow CO_3.S_2$
$CO_3.S_2 \leftrightarrow CO_3.S + S$
$H_2O.S + S \leftrightarrow OH.S + H.S$
$CO_3.S \leftrightarrow CO_2 + S$
$H_2O + S \leftrightarrow H_2O.S$
$H_2O.S + O.S \leftrightarrow 2OH.S$
$2OH.S \leftrightarrow 2O.S + H_2$
$H_2O.S + S \leftrightarrow OH.S + H.S$
$2H.S \leftrightarrow H_2 + 2S$
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

S é o sítio ativo

2.3 Suportes para a WGSR

A escolha do tipo de suporte utilizado na preparação de catalisadores é de extrema importância quando se trata da WGSR. Os suportes podem garantir a estabilidade térmica do catalisador, auxiliar na remoção de carbono, ajudar na dispersão das partículas metálicas, etc.

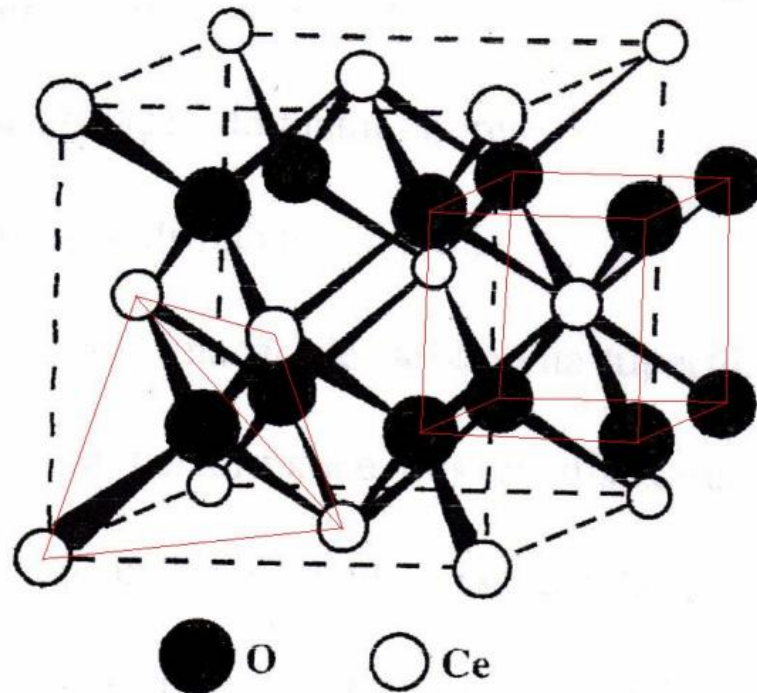
Na WGSR é de grande importância o uso de catalisadores suportados em materiais redutíveis, tais como: CeO_2 e/ou TiO_2 , entre outros; além de ajudarem na dispersão das partículas metálicas, participam também no mecanismo de reação, sendo este de oxidação ou associativo.

O desenvolvimento de pesquisas voltadas a catalisadores suportados na reação de deslocamento gás-água como uma alternativa ao catalisador comercial Cu/ZnO tem-se intensificado. Dentre os suportes mais estudados, encontram-se $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [50], ZrO [51], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [52], Fe_2O_3 [53-54], TiO_2 [37] e CeO_2 [16-17, 31, 55], sendo que o último apresenta alta atividade em reações de oxi-redução, que está relacionada à sua alta capacidade de estocagem de oxigênio e à sua redutibilidade.

A céria, pertencente ao grupo de elementos terras raras, é um sólido de cor amarelo pálido e é conhecida por cristalizar-se na estrutura fluorita (CaF_2), com um grupo de espaço de $\text{Fm}3\text{m}$. A célula unitária da ceria é mostrada na Figura 2.3. Apesar do nome tradicionalmente dado a esses grupos de elementos, a sua abundância não é particularmente baixa. O cério está em torno do 25º lugar na listagem de todos os elementos que ocorrem naturalmente, sendo sua abundância similar à do Ni ou Cu [56].

A célula unitária da céria consiste de uma disposição cúbica de átomos de cério com todos os vazios tetraédricos preenchidos por oxigênio. Cada íon Ce^{+4} é rodeado por 8 íons O^{2-} , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O^{2-} em torno de cada íon Ce^{+4} . Dado que o número de íon O^{2-} é o dobro dos íons Ce^{+4} , o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo, de modo que 4 íons Ce^{+4} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O^{2-} [57].

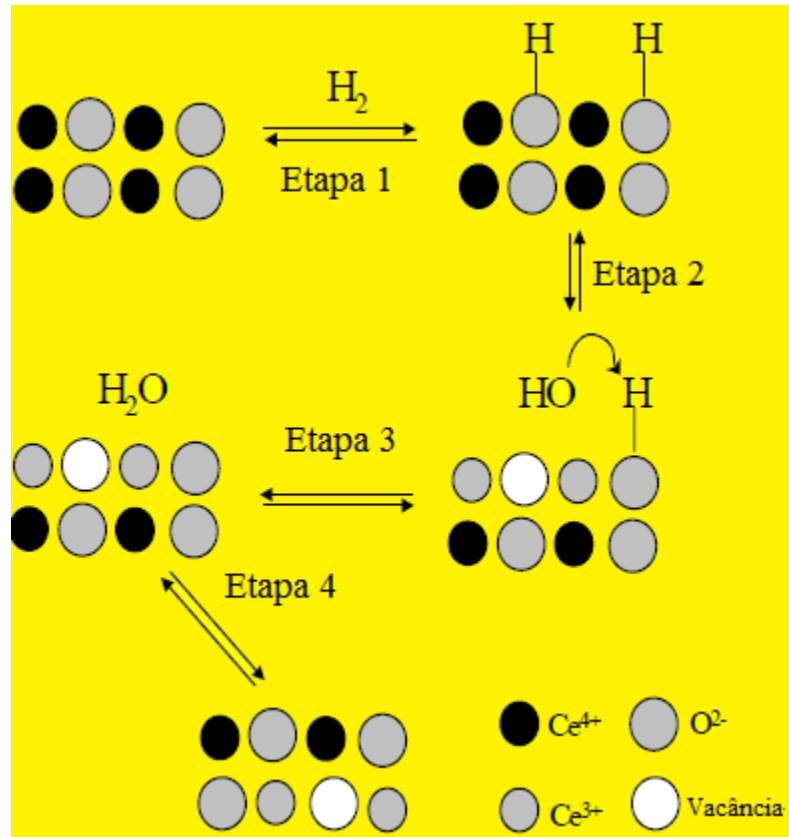
Figura 2.3 - Célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com a estrutura fluorita [58].



Acredita-se que a céria ajuda na preservação da área superficial específica do catalisador, na distribuição dos tamanhos dos poros e na atividade catalítica. Esforços também têm sido realizados para sintetizar nanopartículas de céria com melhores propriedades físico-químicas, para diversas outras aplicações [57-58].

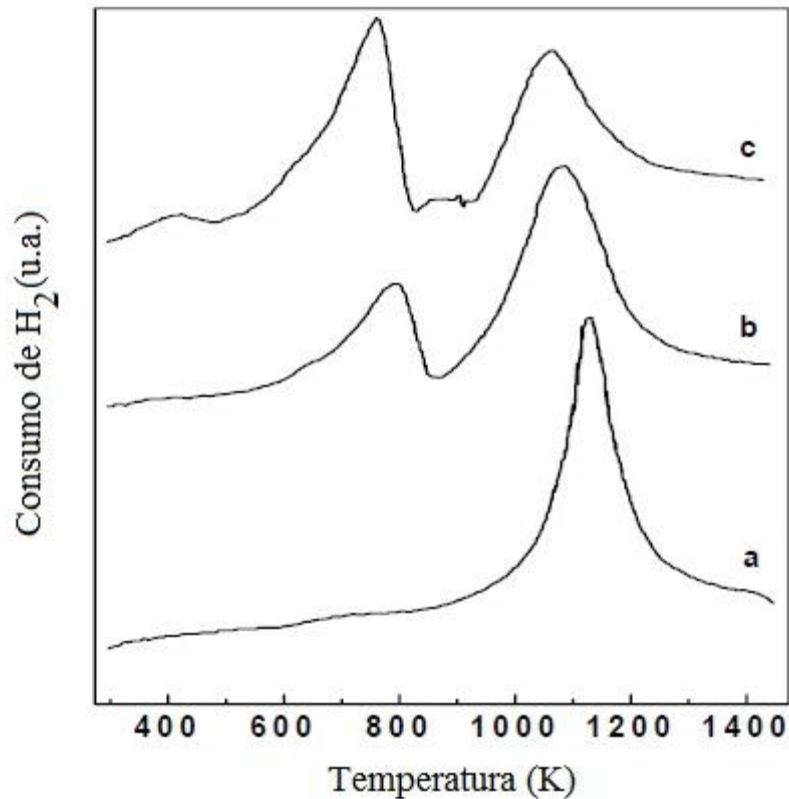
As características estruturais da céria, em combinação com suas propriedades de armazenamento e liberação de oxigênio, são cruciais para várias reações catalíticas. Geralmente, a oxidação de CeO_{2-x} ocorre à temperatura ambiente, enquanto que a redução de CeO_2 começa em 473K. Contudo, a céria pura perde sua capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) quando a temperatura excede 1123K, devido à sinterização das partículas e à diminuição da área superficial específica [58]. Na Figura 2.4 é apresentado o mecanismo de redução da céria. O modelo consiste em quatro etapas: (i) a dissociação do hidrogênio quimissorvido para formar grupo hidroxila, (ii) a formação de vacâncias aniônicas e redução dos íons Ce^{4+} vizinhos, (iii) dessorção da água por recombinação do hidrogênio e dos grupos hidroxila e (iv) difusão de vacâncias aniônicas na superfície do material bulk [59]. A maior mobilidade dos íons oxigênio na superfície ajuda na sua remoção da rede durante o processo da redução.

Figura 2.4 - Mecanismo de redução da céria [60].

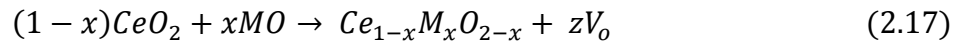
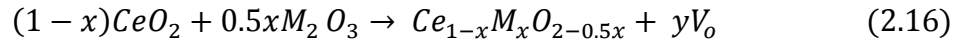


A redução da céria ocorre essencialmente em duas regiões de temperatura. A primeira, localizada numa faixa entre 573 e 873K, com T_{max} em aproximadamente 790K e a segunda em 973-1273K com T_{max} em aproximadamente 1100K. Essas duas regiões são características deste óxido e são atribuídas às reduções superficiais e *bulk*, respectivamente [58]. Na Figura 2.5 são apresentados perfis de RTP de amostras de CeO_2 .

Figura 2.5 - Perfis de RTP das amostras de CeO_2 em diferentes áreas superficiais:
(a) $1,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, (b) $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e (c) $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [58].



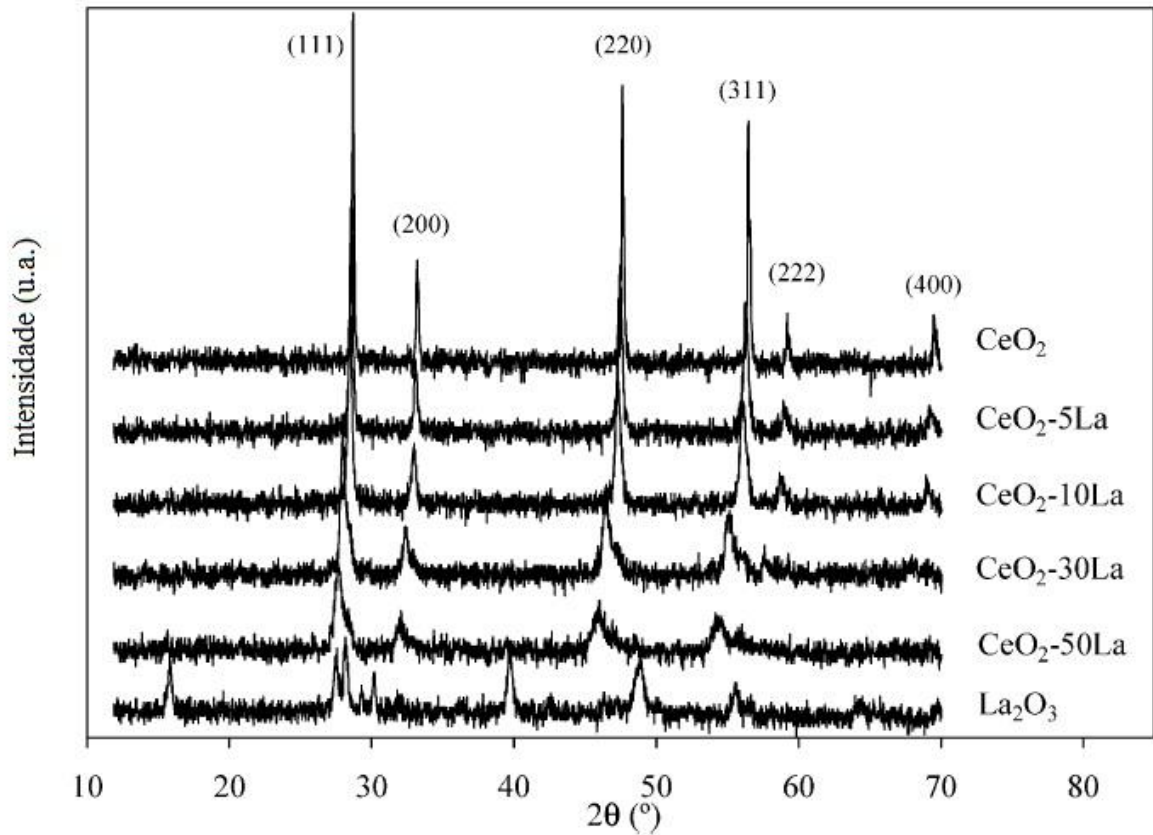
Normalmente, a sinterização dos componentes catalíticos provoca a desativação de catalisadores. A sinterização da cérta facilita a sinterização dos metais preciosos nela suportados e a diminuição na capacidade de armazenamento de oxigênio. Portanto, é muito importante estabilizar a cérta e evitar a sua sinterização quando é usada em altas temperaturas. Geralmente, a dopagem com diferentes cátions pode estabilizar o óxido de cério contra a sinterização. Outro efeito importante da dopagem é o aumento no número de defeitos (vacâncias de oxigênio), que resulta em um material com maior capacidade de armazenamento de oxigênio. A incorporação de cátions divalentes ou tetravalentes na rede da cérta produz vacâncias de ânion oxigênio na rede por um efeito de compensação de carga:



no qual M é um cátion divalente ou trivalente e V_o é uma vacância do ânion oxigênio. Por exemplo, a introdução de La^{3+} aumenta a capacidade de armazenamento de oxigênio principalmente através da criação de defeitos [57].

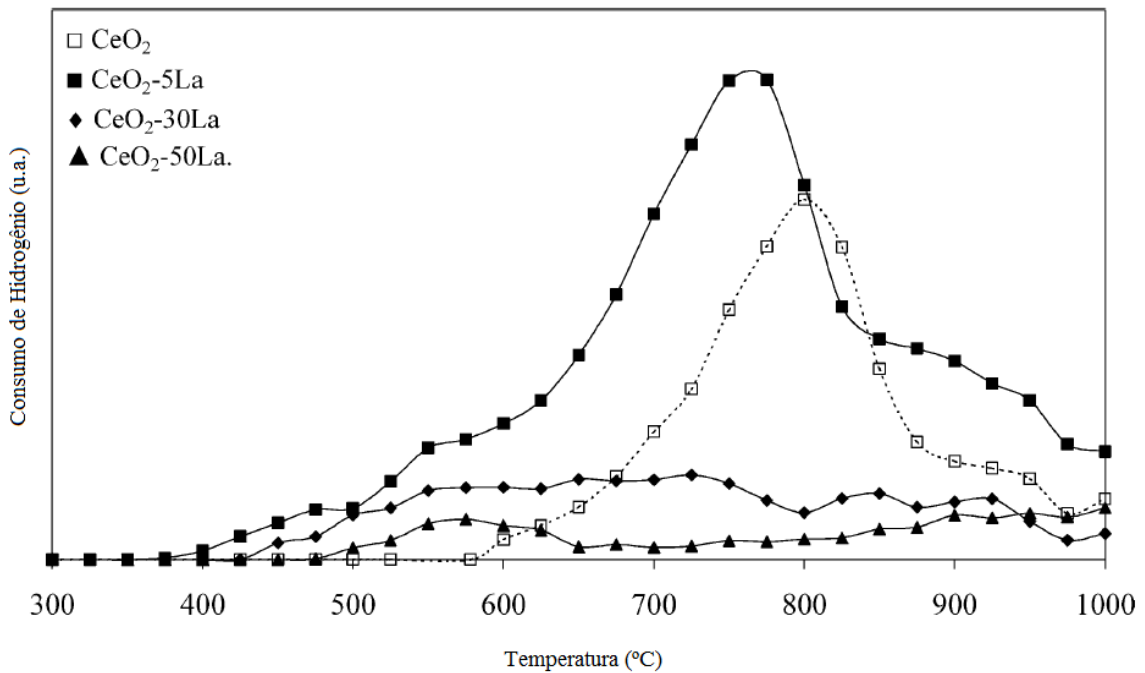
Bueno-López et. al. [1], estudaram suportes $CeO_2-La_2O_3$ variando o teor em massa de La^{3+} de 5 a 50%. Estes foram calcinados a $1000^\circ C$, com rampa de aquecimento de $10^\circ C.min^{-1}$, durante 90 min. Usando as análises de DRX e de espectroscopia Raman foi possível identificar a formação de solução sólida, no qual os cátions La^{3+} ocuparam posições na rede da CeO_2 . Na Figura 2.6 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras. Os padrões de difração confirmaram que os compostos $CeO_2\text{-}\%La$ apresentaram a estrutura do tipo fluorita (CaF_2) do óxido de cério, correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311), (222) e (400). Com a adição de La^{3+} os picos característicos da céria são deslocados para valores menores e a intensidade diminui com o aumento do teor de lantânio, afetando a estrutura cristalina. Os picos de difração característicos do La_2O_3 não foram observados, mesmo aumentando o seu teor. Segundo os autores, isso confirma que não há segregação de fases nos catalisadores contendo lantânio. Usando o cálculo do tamanho aparente de cristalito, os autores encontraram valores na faixa de 25 a 60 nm para o CeO_2 nos catalisadores que apresentam lantânio.

Figura 2.6 - Difratomogramas de Raios X das amostra CeO₂ e CeO₂-%La [1].



A Figura 2.7 apresenta os perfis de redução das amostras estudadas por Bueno-López et al. [1]. Na amostra CeO₂ foi possível observar apenas o pico de redução da fase *bulk*. De acordo com o que é geralmente aceito, existem dois picos de redução da céria pura. O primeiro, em aproximadamente 425°C é atribuído à redução de espécies superficiais e o segundo pico, a 800°C, à redução da fase *bulk* da céria, como foi dito anteriormente. O que os autores notaram foi que a céria pura apresentou apenas o pico de redução da fase *bulk* em 800°C. Eles atribuíram este resultado à baixa área superficial específica dessa amostra (3m²/g). Ao comparar os perfis das amostras CeO₂ e CeO₂-5La, nota-se que a adição do lantânio reduz a temperatura de início da redução de Ce⁺⁴ e aumenta a quantidade de Ce⁺⁴ que pode ser reduzido. No entanto, a quantidade de Ce⁺⁴ reduzido nas amostras CeO₂-30La e CeO₂-50La diminuiu significativamente em comparação com a amostra CeO₂-5La. Os autores consideraram que, com o aumento do teor de La⁺³, diminui a quantidade de Ce⁺⁴.

Figura 2.7 - Perfis de consumo de hidrogênio durante a análise de RTP dos catalisadores de CeO_2 e CeO_2 -%La [1].



Catalisadores de óxidos mistos Ce-La-O com diferentes composições foram preparados pelo método sol-gel e caracterizados por DRX, BET, Raman, TPR e TPD- CO_2 por Zhang et. al. [60] e testados na reação de combustão do metano. Eles observaram que ao alterar a proporção molar $\text{Ce}/(\text{Ce} + \text{La})$ de 1,0 para 0,2, apenas a fase cúbica de CeO_2 foi observada, cujo tamanho de cristal diminuiu significativamente com o aumento da quantidade de La, devido à formação da solução sólida LaCeO_x . Eles observaram que a adição de La promoveu a formação de CeO_{2-x} não-estequiométrico, o qual é responsável pelas vacâncias de oxigênio e íons superóxidos na superfície. Segundo eles, o pico a 533°C no perfil de TPR dos catalisadores de Ce-La-O que apresentaram estrutura fluorita é atribuído à redução das espécies de CeO_{2-x} não estequiométrica.

De acordo com os resultados de TPR, os catalisadores Ce-La-O exibiram três tipos de perfil. A redução da céria pura ocorreu principalmente em 533°C. Segundo os autores, os picos em torno de 500°C e 890°C correspondem à redução de espécies de CeO_{2-x} sobre a superfície e sobre a céria bulk, respectivamente. Para as amostras com proporção $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{La})$ maior do que 0.4, os picos de redução também apareceram em 533°C, e são semelhantes aos de CeO_2 . Eles concluíram que isso implicaria na propriedade redox das espécies de Ce sobre a superfície que não é afetada pela incorporação de La. Eles também perceberam que o

consumo de H_2 apresentou um aumento significativo com a concentração de La. Segundo os autores, o La promove a formação de espécies não estequiométricas de CeO_{2-x} . Para as amostras que apresentam razão $Ce/(Ce+La)$ de 0-0.2, surgiram dois picos de redução, um intenso em 684-725°C e um fraco a 600°C. Segundo eles, os picos em 600 e 725°C diminuem bastante no catalisador Ce(0.05)-La-O. Usando os resultados da análise de DRX, picos de $La(OH)_3$ e $La_2O_2CO_3$ não foram observados para essa amostra quando calcinada a 800°C. Eles concluíram que a redução de amostras de Ce-La-O está relacionado com a remoção de H_2O e CO_2 a partir dos compostos de La e que as espécies de Ce pode entrar na rede de La_2O_3 , podendo ser reduzida a temperatura mais alta.

Katta et al. [61] pesquisaram a utilização da adição de ZrO_2 e La_2O_3 em CeO_2 . O método utilizado para a preparação do suporte foi o de co-precipitação, utilizando os seguintes precursores do suporte: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich); $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Fluka) e $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich). O agente precipitante utilizado foi uma solução aquosa diluída de amônia. Essa foi adicionada à solução dos nitratos, com o meio reacional permanecendo em um pH de aproximadamente 8,5. Os suportes foram calcinados a 773K e 1073K por 5h, a uma taxa de aquecimento igual a $5K \cdot min^{-1}$, em ar atmosférico. As soluções sólidas foram preparadas segundo as seguintes razões molares: CeO_2-ZrO_2 (1:1) e $CeO_2-La_2O_3$ (8:2). Na análise dos compostos preparados, os autores constataram que os padrões de difração de DRX destas são características da fase cúbica da céria. Observaram também que os picos de difração deslocaram-se para posições angulares superiores e inferiores, respectivamente, para as amostras CeO_2-ZrO_2 (Zr^{+4} ; 0,84 Å) e $CeO_2-La_2O_3$ (La^{+3} ; 1,10 Å), devido à diferença no raio atômico dos respectivos íons dopantes em relação ao Ce^{4+} (0,94 Å). Nestas amostras não foram encontradas as fases t- ZrO_2 , m- ZrO_2 e La_2O_3 , confirmando a formação de soluções sólidas. Com o aumento da temperatura de calcinação, foi possível observar que a intensidade dos picos aumentou, devido a uma melhor cristalização. Usando os resultados de tamanho aparente de cristalito (calculados a partir da equação de Scherrer) foi possível concluir que as amostras calcinadas em 773K apresentaram menores valores.

Tabela 2.4 - Área superficial BET, tamanho do cristalito, parâmetro de rede e OSC das amostras estudadas [61].

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Tamanho de cristalito (nm) ^a	Parâmetro de rede (Å) ^a	OSC (μmol O ₂ /gceria)
CeO ₂ 773K	41	8.9	5.410	40
CeO ₂ 1073K	8	32.5	5.410	-
CeO ₂ -ZrO ₂ 773K	84	4.7	5.350	162
CeO ₂ -ZrO ₂ 1073K	36	5.5	5.270	-
CeO ₂ -La ₂ O ₃ 773K	66	8.3	5.488	225
CeO ₂ -La ₂ O ₃ 1073K	40	15.6	5.492	-

^a De acordo com a análise de DRX

Os valores do parâmetro de célula unitária, calculado usando o pico mais intenso (111), são apresentados na Tabela 2.4. Pode-se observar que há uma diminuição do parâmetro de célula, que pode ser atribuída ao encolhimento da estrutura devido à substituição parcial de íons Ce⁺⁴ pelos cátions menores de Zr⁺⁴ no caso da amostra CeO₂-ZrO₂, e um aumento no parâmetro de célula, que pode ser atribuída à expansão da rede durante a substituição parcial de íons Ce⁺⁴ por cátions maiores de La⁺³ no caso da amostra CeO₂-La₂O₃. Na Tabela 2.4, também são apresentadas as áreas superficiais BET de todas as amostras calcinadas a 773K e 1073K. Geralmente, as áreas superficiais específicas dos óxidos mistos são significativamente maiores do que as do óxido individual. Como foi dito, a área superficial BET das amostras CeO₂-ZrO₂ e CeO₂-La₂O₃ aumentaram com a adição de Zr⁺⁴/La⁺³ à céria de acordo com a diminuição do tamanho aparente do cristalito. Normalmente o tratamento em alta temperatura provoca uma gradual sinterização e crescimento de cristalito que levam à perda da área superficial BET. As análises de microscopia de transmissão revelaram que o tamanho das partículas encontra-se na faixa de 5-10 nm estando de acordo com as observações realizadas a partir das medidas de DRX.

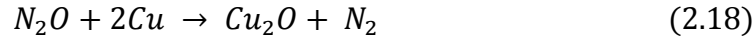
2.4 Catalisadores Metálicos para a WGSR

Tem sido relatado que os catalisadores de metais preciosos, tais como Au/CeO₂, Pt/CeO₂, Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Pt/Al₂O₃, Pd/CeO₂, Rh/Fe₂O₃, entre outros, mostram alta atividade catalítica para a reação de deslocamento gás-água (WGSR). No entanto, considerando o alto custo destes metais, muitos pesquisadores têm voltado suas atenções para o catalisador baseado em cobre [62, 63-66].

O cobre proporciona alta atividade na reação de *shift*, porém apresenta algumas desvantagens: possui baixa estabilidade térmica em temperaturas superiores a 300°C, é pirofórico quando exposto ao ar, o processo de redução é altamente exotérmico, a desativação é irreversível quando exposto à água (líquida) e apresenta baixa atividade sob altas velocidades espaciais [67]. A importância de utilizar a cérta como suporte é que ela possui características oxo-redutoras, as quais têm influência positiva nas propriedades do catalisador: melhora a resistência térmica, aumenta a capacidade de oxidação e redução do metal nobre suportado, melhora o comportamento catalítico da fase ativa e diminui a formação de coque na superfície do catalisador, devido à sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, causada pelas vacâncias de oxigênio geradas na interface metal-suporte da cérta reduzida.

Compostos CuO/CeO₂ têm sido bons catalisadores para a oxidação do CO e para reações de *shift* em temperaturas baixas [20, 68]. She et al. [7] estudaram catalisadores de CuO/CeO₂ dopados com óxidos de terras raras (RE₂O₃, sendo RE=Y, La, Nd e Sm), preparados pelo método de co-precipitação. Os resultados revelaram que a adição de La₂O₃ e Nd₂O₃ aumenta a atividade e estabilidade dos catalisadores, enquanto que ao adicionar Y₂O₃ e Sm₂O₃ o efeito foi negativo. Eles atribuíram o desempenho dos catalisadores CuO/CeO₂-RE₂O₃ à dispersão de cobre na superfície e à quantidade de vacâncias de oxigênio geradas na rede da cérta. Além disso, evidências sugerem que a interação do óxido de cobre com vacâncias de oxigênio na superfície da cérta é responsável pelo efeito mais ativo do sítio para a reação de WGS nos catalisadores de CuO/CeO₂.

Óxido nitroso pode ser usado para a estimativa da superfície de cobre metálico em catalisadores à base de cobre, uma vez que este oxida os átomos de cobre na superfície em intervalos de temperatura de 20°C a 120°C, segundo a reação:



Com o consumo de N_2O pode-se calcular a dispersão de cobre diretamente, de acordo com a estequiometria da Equação 2.18. Além disso, a partir do conhecimento da área ocupada por um átomo de superfície de cobre pode ser avaliado a área superficial metálica [69].

Na Tabela 2.5 são apresentados os resultados de dispersão do Cu, quantidade de átomos de cobre na superfície e área de superfície metálica do cobre das amostras estudadas por She et al. [7]. Através dos resultados, pode-se observar que a tendência de dispersão e da área específica metálica do cobre que são consistentes com os valores de S_{BET} . A presença de La_2O_3 e Nd_2O_3 como modificadores aumenta a dispersão de espécies de cobre sobre o suporte de óxido de cério, o que pode ser um dos fatores positivos para a alta reatividade na reação de *shift*.

Tabela 2.5: Dispersão do cobre e área superficial do cobre estimada a 50°C utilizando N_2O para os catalisadores de $CuO/CeO_2-RE_2O_3$ [7].

Amostras	Dispersão do Cu (%)	Átomos de cobre na superfície ($\mu\text{mol/gcat}$)	Área específica do cobre (m^2/gcat)
CuO/CeO_2	10.0	320	13.2
$CuO/CeO_2-Y_2O_3$	9.9	317	13.1
$CuO/CeO_2-La_2O_3$	16.2	518	21.4
$CuO/CeO_2-Nd_2O_3$	14.2	454	18.7
$CuO/CeO_2-Sm_2O_3$	8.1	259	10.7

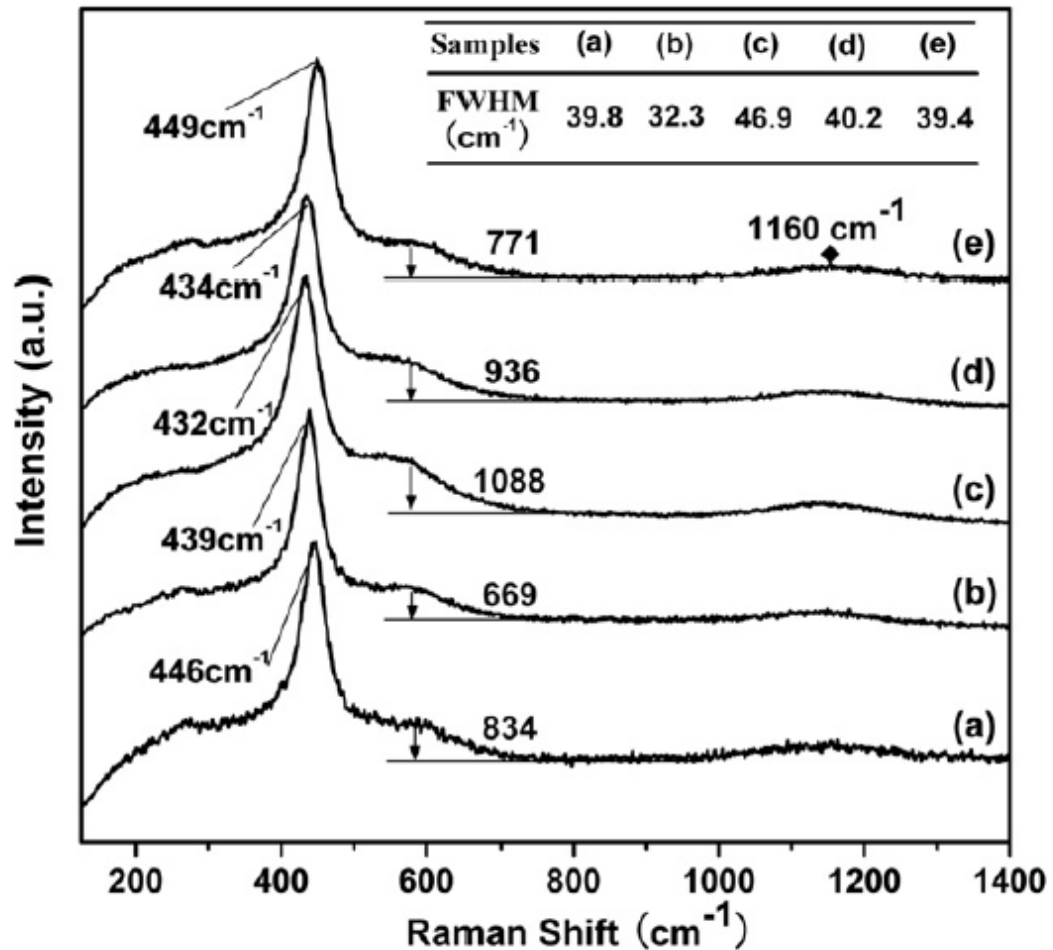
O teor total de Cu é 3,2 mmol/gcat (20% m/m)

No cálculo da área específica do cobre é assumida a redução da superfície do cobre sendo a densidade de $1,46 \times 10^{19}$ átomos de Cu/m^2 . $NA = 6,02 \times 10^{23}/\text{mol}$.

Na Figura 2.8 são apresentadas as análises de espectroscopia Raman dos catalisadores $CuO/CeO_2-RE_2O_3$. Pode perceber que, as bandas mudam para menores valores de comprimentos de onda quando há adição de óxidos de terras raras (exceto para Sm_2O_3). A ocorrência de mudança de bandas Raman é consistente com o aumento observado nos resultados de DRX; ambos provavelmente se originam da influência da interação sinérgica entre as espécies CuO sobre a céria. A combinação dos resultados das duas técnicas (DRX e espectroscopia Raman), indicam que alguma quantidade de íons cobre, bem como os dopantes RE^{+3} foram incorporados à rede da céria juntamente com a formação de vacâncias de

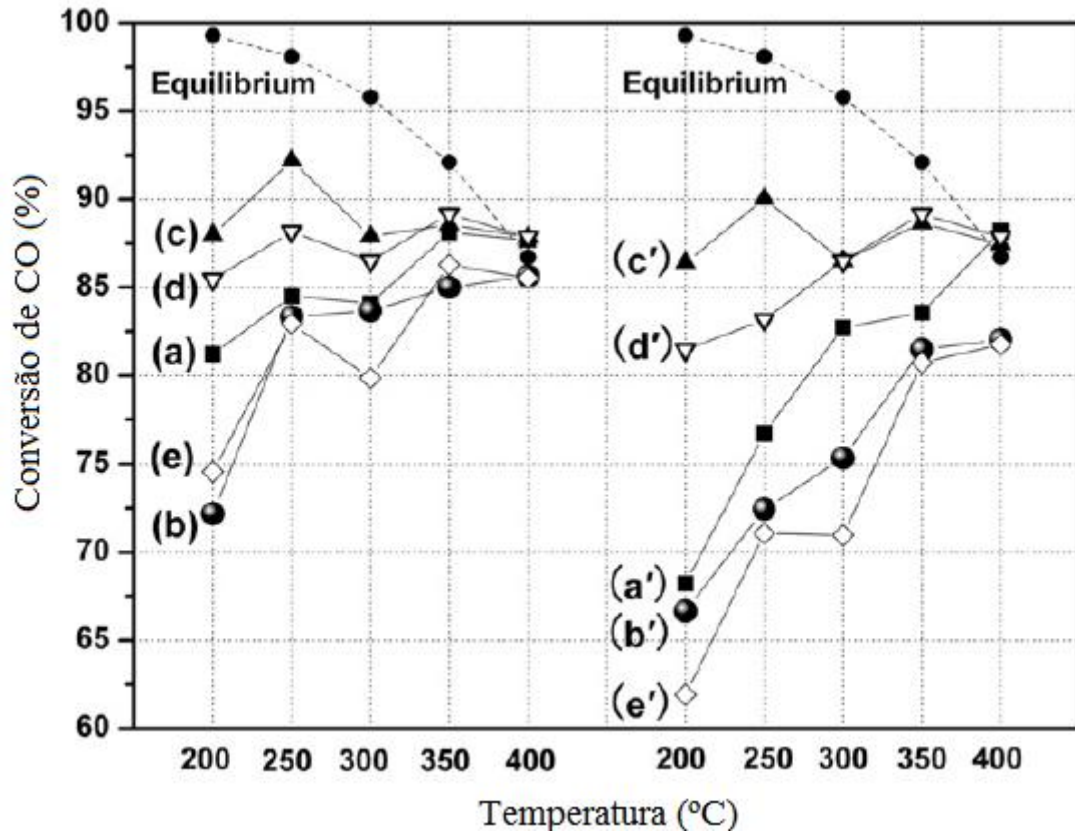
oxigênio para proporcionar o equilíbrio de cargas e assim, efetivamente, melhoram a interação sinérgica entre as espécies de CuO e o suporte CeO₂.

Figura 2.8 - Espectroscopia Raman dos catalisadores de CuO/CeO₂-Re₂O₃ excitados pela linha de laser de 524,5 nm: a) CuO/CeO₂, b) CuO/CeO₂-Y₂O₃, c) CuO/CeO₂-La₂O₃, d) CuO/CeO₂-Nd₂O₃, e) CuO/CeO₂-Sm₂O₃ [7].



Na Figura 2.9 são apresentadas as curvas de conversão de CO em função da temperatura com aplicação dos catalisadores estudados. Os dopantes têm efeitos diferentes sobre o comportamento catalítico em relação ao catalisador Cu/CeO₂. No primeiro ciclo, um efeito positivo é causado pela adição dos dopantes La e Nd, enquanto que a presença de Y₂O₃ e Sm₂O₃ leva ao efeito oposto. A conversão de CO sobre os catalisadores Cu/CeO₂-La₂O₃ atinge um máximo no valor de 92,9% a 250°C, o que representa um incremento de 9,1% comparado com a do catalisador não modificado Cu/CeO₂ (84,5%), à mesma temperatura.

Figura 2.9: Desempenho dos catalisadores de CuO/CeO₂ dopados com RE₂O₃. Alimentação dos gases: 10% CO, 60% H₂, 12% CO₂ e N₂ como balanço. A razão molar vapor:gás é igual 1:1; W/F = 1,54 g s cm⁻³. Após o primeiro ciclo, os catalisadores foram expostos ao gás de alimentação mantendo a 400°C por 10 horas e depois esfriar até 200°C, depois inicia o segundo ciclo de avaliação. Primeiro ciclo: a) CuO/CeO₂, b) CuO/CeO₂-Y₂O₃, c) CuO/CeO₂-La₂O₃, d) CuO/CeO₂-Nd₂O₃, e) CuO/CeO₂-Sm₂O₃; segundo ciclo: a') CuO/CeO₂, b') CuO/CeO₂-Y₂O₃, c') CuO/CeO₂-La₂O₃, d') CuO/CeO₂-Nd₂O₃, e') CuO/CeO₂-Sm₂O₃ [7].



Por outro lado, Sun et al. [3] estudaram catalisadores de Cu suportados em CeO₂-La₂O₃ preparados pelo método da ureia, para a reação de deslocamento gás-água em condições reais, nas temperaturas de 450°C a 600°C. Os catalisadores foram preparados mantendo a concentração de Cu igual a 10% de valor atômico nos catalisadores. Porém a razão atômica Ce/La foi variada. A composição da razão atômica de Ce/La foi de 92/8 (CE04), 85/15 (CE10), 70/30 (CE09), 55/45 (CE15), 40/60 (CE16) e 25/75 (CE17). Também foram preparados os catalisadores CE06 e CE12 utilizando respectivamente os suportes CE04 e CE10. Para o catalisador CE04 utilizou-se o método de impregnação do Ni e para o catalisador CE12 foi utilizado o precursor da alumina Al(NO₃)₃.9H₂O. Esses dois catalisadores foram preparados para fins de comparação. Na Tabela 2.6 são apresentadas as composições dos catalisadores preparados.

Tabela 2.6 - Composição atômica dos catalisadores [3].

Código do Catalisador	Razão atômica La/Cu	Composição do catalisador (at.%)
CE04	0.72	10% Cu/Ce(8%La)O _x
CE10	1.35	10% Cu/Ce(15%La)O _x
CE09	2.7	10% Cu/Ce(30%La)O _x
CE15	4.05	10% Cu/Ce(45%La)O _x
CE16	5.4	10% Cu/Ce(60%La)O _x
CE17	6.75	10% Cu/Ce(75%La)O _x
CE06	0.46	7.8% Ni-9.2%Cu/Ce(8%La)O _x
CE12	1.35	10% Cu/Al(15%La)O _x

De acordo com a análise de área superficial BET foi possível notar que ao adicionar níquel no catalisador CE04 a área aumentou. Segundo os autores, não ficou clara a causa deste aumento. Já para o catalisador CE12, a área quase dobrou em comparação com o catalisador CE010, pois a alumina possui área consideravelmente maior do que a céria. A amostra CE09 apresentou a maior área superficial específica.

Na Tabela 2.7 são mostradas as principais fases cristalinas e composições de fases dos catalisadores Cu/CeO₂-La₂O₃. O catalisador 10%Cu/La₂O₃ foi listado na Tabela 2.7 como referência, para checar a formação de solução sólida Cu-La-O. Os catalisadores (CE06, CE04 e CE10) apresentaram picos relativos à estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, característico do óxido de cério. Nenhum pico de La₂O₃ foi encontrado. Foram encontrados picos em $2\theta = 32.9^\circ$, 44.8° e 58.8° em três amostras, relativos à fase monoclinica La₅Cu₅O_{13.08}. Picos de DRX relativos à LaNiO₃ romboédrico foram identificados na amostra CE06, sugerindo que há interação entre Ni e La₂O₃. Nenhum pico relativo ao CuO foi encontrado nos difratogramas das amostras, indicando que espécies de Cu²⁺ provavelmente estejam bastante dispersas, em escala nanométrica, sobre o suporte. Além disso, La₂O₂CO₃ foi encontrado nos catalisadores La₂O₃ ricos em céria, tais como CE09, CE15, CE16 e CE17, que podem ser formados durante o processo de síntese.

Tabela 2.7 - Fases cristalinas [3].

Código do catalisador	Composição da fase principal (análise de DRX)
CE04	CeO ₂ (cúbica), La ₅ Cu ₅ O ₁₃ (monoclínica)
CE10	CeO ₂ (cúbica), La ₅ Cu ₅ O ₁₃ (monoclínica)
CE09	CeO ₂ (cúbica), La ₂ O ₂ CO ₃ (hexagonal), La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica)
CE15	La ₂ O ₂ CO ₃ (hexagonal), CeO ₂ (cúbica), La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica), La(OH) ₃ (hexagonal)
CE16	La ₂ O ₂ CO ₃ (hexagonal), CeO ₂ (cúbica), La(OH) ₃ (hexagonal), La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica)
CE17	La ₂ O ₂ CO ₃ (hexagonal), CeO ₂ (cúbica), Ce(OH) ₃ (hexagonal), La(OH) ₃ (hexagonal), La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica)
10%Cu/La ₂ O ₃	La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica), La ₂ O ₂ CO ₃ (hexagonal), CuO (monoclínica), La(OH) ₃ (hexagonal)
CE06	LaNiO ₃ (romboédrica), CeO ₂ (cúbica)
CE12	La ₂ CuO ₄ (ortorrômbica), La ₂ CO ₃ (tetragonal), La ₂ O ₃ (hexagonal)

A massa utilizada nas reações foi de 0,2g, sendo o leito diluído com α -alumina (catalisador/ α -Al₂O₃ inerte) numa razão igual a 1:5. Os catalisadores foram reduzidos a 650°C em H₂ puro por 2h. Os catalisadores Cu/CeO₂-La₂O₃ apresentaram alta atividade e estabilidade em altas temperaturas ($T \geq 550^\circ\text{C}$) com a seguinte alimentação de gases no reator: 65% CO, 2% CO₂, 30% H₂ e 3% N₂. A substituição de Al por Ce nos catalisadores Cu/CeO₂-La₂O₃ diminuiu a atividade e estabilidade entre as temperaturas de 550-600°C, indicando que CeO₂ desempenhou um papel importante na manutenção de altos valores destes parâmetros. A alta estabilidade de catalisadores Cu/CeO₂-La₂O₃ em altas temperaturas ($T \geq 550^\circ\text{C}$) pode originar-se do efeito sinérgico da interação entre as espécies de Cu⁺² e o suporte, bem como do comportamento redox do suporte.

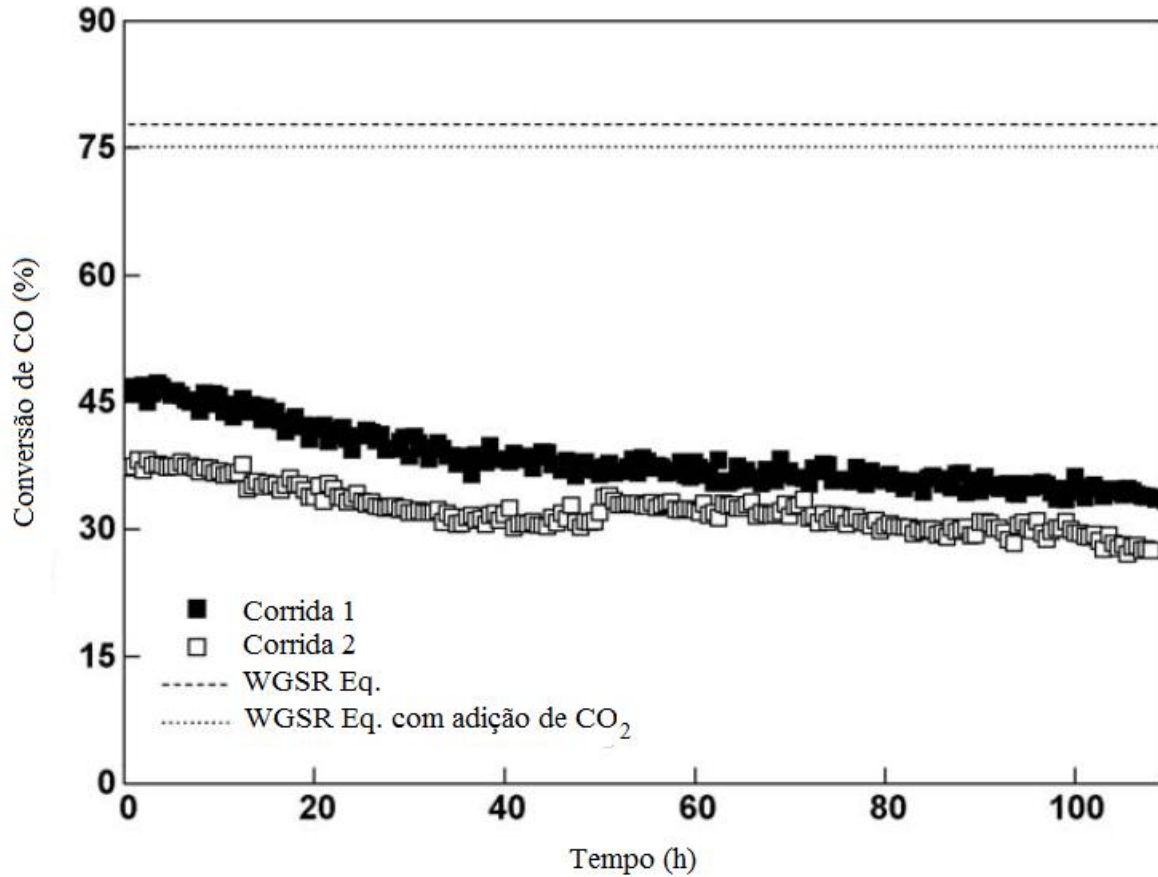
Por outro lado, catalisadores de óxido de cobre promovidos com CeO₂-M_xO_y (M_xO_y = ZrO₂, La₂O₃, Pr₂O₃ e Sm₂O₃) foram sintetizados e analisados por Reddy et al. [70]. A análise de capacidade de armazenamento de oxigênio revelou que a amostra Cu/CeO₂-ZrO₂ foi a que apresentou o maior valor de OSC (358 $\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{ceria}}$) seguidos de 335, 332, 278 e 258 $\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{ceria}}$ para as amostras de Cu/CeO₂-Sm₂O₃, Cu/CeO₂-Pr₂O₃, Cu/CeO₂-La₂O₃ e

Cu/CeO₂, respectivamente. Segundo os autores, essa diferença significativa é atribuída ao efeito do dopante no aumento da mobilidade de oxigênio na rede da céria.

Tabakova et al. [21] também estudaram o efeito da adição de promotores (Sm₂O₃, La₂O₃, ZrO₂ e ZnO) em Cu/CeO₂. Os resultados de área específica mostraram que adicionar tanto Sm₂O₃ quanto ZnO ao CeO₂ leva a um aumento da área, ao contrário do que acontece quando se utiliza La₂O₃ e ZrO₂, que resulta em diminuição da área superficial dos catalisadores. Eles notaram, a partir dos resultados de DRX, que os difratogramas dos catalisadores, quando comparados à céria pura, apresentaram um alargamento dos picos de difração em todas as amostras promovidas, indicando que os promotores inibem o crescimento do cristal de CeO₂ (calculados a partir da equação de Scherrer) mostrando que estes levaram à formação de menores partículas de céria. Segundo eles, os dados de consumo de hidrogênio mostram que a quantidade consumida é maior que a correspondente à redução de todo CuO para Cu⁰, sugerindo que a redução do CeO₂ superficial ocorre junto com a redução de CuO. Os catalisadores contendo ZnO e ZrO₂ consumiram de 10 a 15% mais hidrogênio durante o RTP que o catalisador Cu/CeO₂, enquanto que o catalisador contendo La₂O₃ consumiu cerca de 20% a menos. Os catalisadores contendo Sm₂O₃ e ZnO apresentaram maior atividade quando comparados àqueles contendo La₂O₃, ZrO₂ e ao catalisador contendo somente CeO₂. Os autores atribuem esta maior atividade às maiores área superficial e volume de poros, ao menor tamanho de partícula da CeO₂ e ao aumento de sua redutibilidade.

Já Djinovic et al. [16] estudaram catalisadores CuO/CeO₂ contendo 10, 15 e 20% em mol de CuO para a reação de *shift*. O composto CuCe10 foi submetido a teste reacional de estabilidade a uma razão volumétrica de alimentação do reator CO:H₂O igual a 1:1 e temperatura de 400°C, durante 110 horas. Na Figura 2.10 são apresentados os resultados dos testes catalíticos realizados. Durante a corrida 1, a conversão de CO diminuiu de 47 para 34%. Na corrida 2 foi adicionado ao fluxo de alimentação também CO₂ e He. Após 50 horas de reação, o CO₂ foi substituído por He e a conversão para monóxido de carbono aumentou de 31 para 34%. O aumento da atividade foi atribuído à diminuição da adsorção competitiva entre o CO e CO₂ e ao equilíbrio da reação de WGS. A diferença restante na conversão de CO entre as corridas 1 e 2 de 50 horas em diante pode ser atribuída à formação de carbonatos adicionais na superfície, como resultado da presença de CO₂ no fluxo de alimentação, alteração de propriedades ácido/base e sinterização mais pronunciada durante a fase inicial da reação.

Figura 2.10 - Testes de estabilidade do catalisador CuCe10. Condições para a reação de *shift* - Corrida 1: $H_2O:CO=1:1$, $VH_2O=VCO=94ml/min$; $VN_2=VHe = 50ml/min$, $T=400^\circ C$. Condições para a reação de *shift* - Corrida 2: $VH_2O:VCO=1:1$, $VH_2O=VCO=94ml/min$; $VN_2=50ml/min$, $VCO_2=VHe = 25ml/min$, $T=400^\circ C$. Depois de 50 horas sob fluxo foi que entrou com CO_2 e H_2 na alimentação [16].



Wang et al. [71] ressaltaram a importância do estudo estrutural dos catalisadores de Au e Cu durante a WGSR. Ao realizarem medidas de XANES e DRX *in situ* identificando espécies de Au e Cu reduzidas durante a reação, concluíram que as vacâncias de céria estão envolvidas na geração de sítios cataliticamente ativos para essa reação. Eles notaram também que o parâmetro de rede da céria aumentou após a exposição em CO e diminuiu em H_2O , indicando que o CO reduziu a céria enquanto a água a reoxidou. Além disso, constataram que a dissociação da água ocorre nas vacâncias de oxigênio na interface Cu-O ou Au-O.

Maluf et al. [72] estudaram catalisadores CuO e CuO-ZnO suportados em CeO_2 e $CeO_2-La_2O_3$ que foram testados na WGSR de baixa temperatura, sendo preparados pelo método de co-precipitação. O composto CuO/ CeO_2 foi o que apresentou melhor desempenho catalítico. Segundo os autores, a presença de Zn inibe a interação entre os íons Cu e Ce e o óxido de lantânio forma uma solução sólida com o óxido de cério que provoca a diminuição da área superficial do catalisador. O catalisador CuO/ CeO_2 foi o que apresentou maior teor de

cobre sobre a superfície, o que pode ter influenciado no desempenho catalítico. Além disso, as espécies Cu^0 e Cu^{1+} podem ter influenciado na atividade catalítica por meio do mecanismo redox, contribuindo para a melhor performance catalítica do catalisador de Cu/Ce. Na Tabela 2.8 são apresentados os resultados de área específica desses catalisadores.

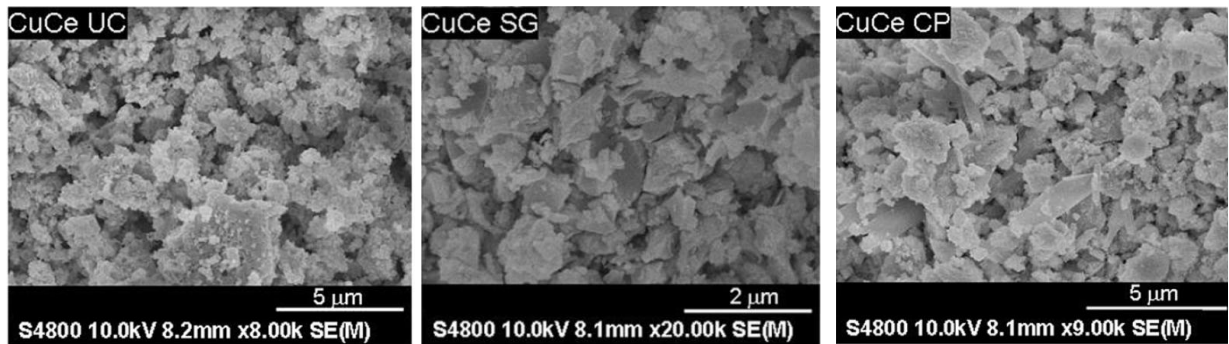
Tabela 2.8 - Área superficial das amostras [72].

Amostras	Área Específica (m^2g^{-1})
Cu/Ce	65,0
Cu-Zn/Ce	53,0
Cu/Ce-La	58,4
Cu-Zn/Ce-La	51,0

Segundo os autores, o catalisador Cu/Ce apresentou maior valor de área devido à presença de óxidos segregados, que também foram observados por XPS. Para os outros catalisadores, a área diminui com a adição de La, e este efeito é mais pronunciado quando o zinco é também adicionado. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os íons de Zr e Cu competem pela mesma posição na superfície de suporte pois eles têm raios iônicos muito semelhantes.

Já Gurbani et al.[55] aplicaram três diferentes métodos de preparação de catalisadores CuO/CeO₂ apresentando 7% de teor mássico de Cu. Os métodos estudados foram: coprecipitação (CP), sol gel (SG) e combustão de nitrato de ureia (UC). Após caracterizados, foram testados na reação de PROX-CO. Na Figura 2.11 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura que demonstra diferentes morfologias para cada catalisador. Segundo os autores, o catalisador CuCe (UC) apresentou-se homogêneo e com a maior parte das partículas com formato esférico, enquanto que catalisador CuCe (CP) mostrou partículas alongadas e com grande heterogeneidade. Já o catalisador preparado pelo método sol-gel apresentou alto grau de heterogeneidade com partículas cilíndricas.

Figura 2.11 - Imagens de microscopia de varredura das amostras de CuCe (UC), CuCe(SG) e CuCe (CP) [55].



2.5 Métodos de Preparação de Catalisadores

Sínteses afetam algumas propriedades de materiais baseados em céria, como a fase formada, tamanho de partícula, área superficial, atividade catalítica, capacidade de liberação e estocagem de oxigênio (OSC), etc. Portanto, muitos estudos em síntese, preparação e modificação têm sido realizados para desenvolver materiais baseados em céria com alta atividade catalítica, OSC e durabilidade térmica.

2.5.1 Método de Precipitação

A precipitação química é um método amplamente utilizado para a síntese de materiais sólidos em solução. Utiliza uma reação em fase líquida para preparar compostos insolúveis que são precipitados na forma de sólidos cristalinos ou amorfos. A céria pode ser sintetizada por esse método. Normalmente, a preparação da céria é realizada por calcinação do hidróxido ou gel do oxalato precipitado, usando a reação da solução aquosa do sal inorgânico de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , CeSO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ com solução alcalina (NaOH , NH_4OH e $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) ou ácido oxálico.

Em um processo de precipitação típica, pós do óxido ou de seus precursores são obtidos pela adição de uma solução contendo cátions de metal diretamente a um precipitante. No entanto, ao adicionar a solução ao precipitante tem-se pouco controle do tamanho da

partícula e de sua morfologia, devido à rápida mudança na concentração da solução e à natureza descontínua de formação dos precipitados.

Na síntese de óxidos mistos, o método de co-precipitação é um dos processos mais utilizados. Sais dos vários metais são dissolvidos em solvente, por exemplo, a água que é a mais popularmente utilizada. Idealmente, uma precipitação quantitativa e simultânea de todos os cátions ocorre sem segregação dos constituintes particulares nos precipitados. Esta situação ideal é muito rara na maioria dos casos, especialmente quando mais de dois cátions estão envolvidos. Diferenças na solubilidade entre várias fases de precipitação afetam a precipitação cinética de cada componente. Na Tabela 2.9 são apresentadas as condições de síntese e área superficial BET de catalisadores de céria sintetizados pelo método de precipitação.

Tabela 2.9 - Condições de síntese e área superficial BET de catalisadores baseados em céria sintetizados pelo método de precipitação.

Amostra	Precursor	Precipitante	Temp. de Calcinação (K)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Ref.
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	NH ₄ OH	723	65	[73], [74]
			773	80	[75]
			873	22	[76]
			873	43	[77]
			923	18	[77]
			973	41	[78]
			973	49	[75]
			1173	6	[77]
			1373	1	[77]
Ce _{0,75} La _{0,25} O _{2-x}	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	NH ₄ OH	873	23	[76]
	La(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	NH ₄ OH+H ₂ O ₂	873	53	[76]

2.5.2 Método Hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é bem conhecida nos campos da mineralogia e geologia para o crescimento de minerais. Altas temperaturas e pressões da água podem ser usadas como um meio de transferência de calor, pressão e energia mecânica. O meio geralmente é constituído de um adsorbato que funciona como um catalisador, um solvente que dissolve ou re-precipita materiais sólidos e reagentes. Este método tem sido usado em processamento de materiais inorgânicos na preparação de monocristais e particularmente de pós finos nanométricos. Além da água, a amônia e alguns solventes orgânicos também são importantes meios de reação. Geralmente, estes processos são conhecidos como “método solvotérmico”. Na Tabela 2.10 são apresentadas as condições de síntese e o tamanho médio da partícula de catalisadores de céria sintetizados pelo método hidrotérmico, preparados por Hirano M. et al. [79-80] e Dikmen S. et al. [81].

Tabela 2.10 - Condições de síntese, tamanho médio da partícula de catalisadores baseados em céria, sintetizados pelo método hidrotérmico.

Amostra	Precursor	Solvente	Temp. de Calcinação (K)	Tamanho médio da partícula (nm)	Ref.
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	NH ₄ OH	453	17	[79]
	Ce(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	NH ₄ OH	453	3	[79]
	Ce(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Uréia, H ₂ O	453	12.5	[80]
Ce _{1-x} La _x O _{2-δ}	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	NH ₄ OH	533	28-44	[81]

Na preparação de partículas finas de óxidos de metais inorgânicos, o método hidrotérmico pode ser dividido em três rotas: síntese hidrotérmica, oxidação hidrotérmica e cristalização hidrotérmica. A síntese hidrotérmica é usada para sintetizar óxidos mistos a partir de seus componentes óxidos ou hidróxidos. As partículas obtidas são pequenas, na forma de cristalitos com tamanhos uniformes de 0,3-200µm e dispersos um dos outros. No método de oxidação hidrotérmica, partículas de óxidos finos podem ser preparados a partir de

metais, ligas e compostos intermetálicos por oxidação com alta temperatura e pressão do solvente [72].

A cristalização hidrotérmica é a mais popular técnica na preparação de nanopartículas baseadas em céria. A precipitação com soluções aquosas sob elevada temperatura e pressão estão envolvidos no processo. Normalmente, a cristalização hidrotérmica é realizada da seguinte forma: uma quantidade em excesso com relação aos valores estequiométricos de agente precipitante é adicionada à solução do sal de cério. Os géis precipitados são selados em autoclaves de teflon e tratados hidrotermicamente a 423-573K por várias horas. O pó cristalino resultante é lavado e seco. Através da Tabela 2.10 pode-se notar claramente que o tamanho das partículas depende da temperatura de reação e das matérias-primas utilizadas. Partículas menores podem ser obtidas através do aquecimento a baixa temperatura e com uso de soluções de sal de cério tetravalente [72].

2.5.3 Método Sol-Gel

O processo sol-gel é uma técnica importante que pode ser usada para sintetizar diversos materiais numa variedade de formas. Este método é especialmente adequado para a síntese e preparação de material de óxido a temperaturas relativamente baixas.

Um sol é uma dispersão coloidal estável de pequenas partículas em suspensão num líquido. As partículas são amorfas ou cristalinas e a agregação das partículas é evitada por repulsão electrostática. As partículas de soluções coloidais interagem para formar uma rede contínua de partículas ligadas chamada de gel, em vez de se agregarem para formar partículas maiores.

A secagem de um gel simplesmente por evaporação do líquido intersticial dá origem a forças capilares fazendo com que o gel encolha e causando a formação de fissuras como resultado do diferencial de tensões geradas. O gel seco resultante é conhecido como xerogel. Quando o gel úmido é seco sob condições supercríticas, a estrutura dos poros e da rede do gel mantem-se mesmo depois da secagem. O gel resultante, neste caso, é chamado aerogel. Estes materiais sol-gel são muitas vezes aplicados a catalisadores e suportes de catalisadores, por possuírem área de superfície elevada.

A síntese sol-gel de alguns óxidos de terras-raras foi realizada pela primeira vez em 1971. Para a preparação de óxidos à base de óxido de cério, isopropóxido de cério,

acetilacetonato de cério, nitrato de cério foram utilizadas como precursores [82]. Através da Tabela 2.11 pode-se notar que o tamanho médio das partículas depende da temperatura de reação e do tipo de precursores utilizados.

Tabela 2.11: Condições de síntese, tamanho de partícula, área superficial BET de materiais sintetizados pelo método sol gel.

Amostra	Precursor	Temp. de Calcinação (K)	Tamanho médio da partícula (nm)	Ref.
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	923	44.3	83
	Ce(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	775	5.9	84

2.5.4 Método de Impregnação

O método de impregnação é usado para preparar catalisadores que são depositados em suportes. Uma solução que contém o sal precursor do metal é impregnada nos poros do suporte; posteriormente o material é seco e o óxido é formado através da calcinação. Esse método é conveniente para dispersar uma pequena quantidade de partículas na superfície do suporte [82].

Métodos de precipitação e de impregnação para preparar Cr-Fe₃O₄ foram utilizados por Pereira et al. [85]. Eles concluíram que os catalisadores obtidos apresentaram diferentes propriedades texturais e desempenho catalítico ao serem testados na WGS. O cromo foi capaz de preservar as áreas específicas durante a reação e retardar a produção de ferro metálico, independentemente do método de preparação. Segundo eles, o cromo provocou uma diminuição da atividade catalítica, em função do método de preparação. Este fato pode ser atribuído à sua capacidade de dificultar a produção de espécies de Fe²⁺ tornando os sítios catalíticos menos ativos, porque o ciclo redox da reação se torna mais difícil. O catalisador mais ativo pode ser obtido por adição de cromo por impregnação, o que leva a uma grande quantidade deste no sólido e, em seguida, a um catalisador com uma área específica elevada.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Gases utilizados

Quadro 3.1.1 - Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Reagente	Fórmula química	Marca
Nitrato de cobre (II) 2.5-hidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker
Nitrato de cério(III) hexahidratado >99%	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Nitrato de lantânio hidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Amônia	NH_4OH (5mol/L)	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	Aldrich
Ácido Cítrico (95%)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec

Quadro 3.1.2 - Gases utilizados no tratamento, caracterizações e testes catalíticos das amostras.

Gás	Fórmula química	Marca
Ar Sintético	O_2/N_2	Linde
Hélio	He	Linde
Nitrogênio	N_2	Linde
Hidrogênio	H_2	Linde
Mistura 10% H_2/N_2	10% H_2/N_2	Linde
Óxido nitroso	N_2O	Linde
Monóxido de Carbono	10% CO/N_2 (mol/mol)	Linde

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Preparação dos suportes

Os suportes foram preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel. Nas sínteses dos suportes foram estabelecidas as seguintes razões molares de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ iguais a 2:1, 1:1 e 1:2.

3.2.1.1 Síntese dos suportes preparados pelo método hidrotérmico

Foi realizada a dissolução de 1,5 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e a mesma massa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (obedecendo a razão molar de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ acima) em 30 mL de água deionizada para a preparação dos suportes. Foi adicionado, de uma só vez, 20 mL de uma solução de NaOH 10% sob agitação. A solução permaneceu sob agitação durante 15 minutos. Essa solução foi transferida para a uma autoclave de 70 mL, sendo o seu volume completado em 80% com água deionizada. A autoclave foi aquecida durante 15h a 100°C. O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. O produto final foi coletado e lavado várias vezes com água deionizada. O material foi calcinado em fluxo de 100 mL/min em ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir 550°C, permanecendo nesta temperatura durante 5h.

3.2.1.2 Síntese dos suportes preparados pelo método de co-precipitação

Os nitratos foram dissolvidos em 200 mL de água deionizada, sob agitação vigorosa e levados ao ultrassom. As massas foram determinadas para que resultasse em 2 gramas de suporte. A mistura foi precipitada pela adição (gota a gota) de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (5 mol/L) durante um período até que a solução atingisse um pH aproximado de 8,5. O produto decantado foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada até que as impurezas fossem eliminadas. O precipitado foi seco a 120°C por 12 horas e calcinado nas mesmas condições que o método hidrotérmico.

3.2.1.3 Síntese dos suportes preparados pelo método sol-gel.

As soluções aquosas dos nitratos foram preparadas juntamente com 2,6 gramas de ácido cítrico em 50 mL de água deionizada a fim de resultar em 2 gramas de suporte. Essas soluções foram levadas ao ultrassom por 15 minutos e posteriormente foram gradualmente aquecidas a 40°C e mantidas nessa temperatura por 3 horas, em agitação constante. Após esse procedimento a solução se transformou em um gel viscoso límpido que em seguida foi seco a 110°C por 12 horas e calcinado nas mesmas condições aplicadas nos métodos hidrotérmico e co-precipitação.

3.2.2 Impregnação do metal nos suportes

O método utilizado para adicionar a fase ativa aos suportes foi a impregnação úmida, na qual uma quantidade determinada de sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ foi pesada para a obtenção de 8% em massa de cobre. O precursor do cobre foi transferido para um béquer que continha 30 mL de água deionizada, que foi agitado por aproximadamente 15 minutos e posteriormente levado ao ultrassom. Em seguida, a solução aquosa do sal foi impregnada aos suportes, já calcinados, até atingir a homogeneidade da amostra utilizando um rota-evaporador sob agitação constante em 70°C. Após a impregnação dos sais de cobre sobre os suportes, os materiais foram submetidos a uma secagem em estufa por 24 horas e em seguida foram calcinados sob fluxo de ar sintético, a uma vazão de 100 mL/min com taxa de aquecimento de 2°C/min até alcançarem a temperatura final de 400°C, na qual permaneceram durante 2 horas. Os seguintes catalisadores resultaram dos processos de preparação do suporte (hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel):

- ✓ 8% CuO/CeO_2
- ✓ 8% $\text{CuO}/2\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3$ (razão molar do suporte: 2:1)
- ✓ 8% $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3$ (razão molar do suporte: 1:1)
- ✓ 8% $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3$ (razão molar do suporte: 1:2)

3.3 Caracterização das amostras

As técnicas de caracterização utilizadas foram: Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Área Superficial Específica (BET), Redução a Temperatura Programada com H₂ (RTP-H₂), Medida da Dispersão e Área Metálica por Redução a Temperatura Programada de Superfícies Oxidadas (s-RTP), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Transmissão em Alta Resolução (HRTEM), Capacidade de Estocagem de Oxigênio (OSC), DRX *in situ* e Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção (XANES). Essas análises serviram para qualificar e quantificar as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

3.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma análise não destrutiva e rápida, se comparada com outros métodos utilizados. Além da análise qualitativa, também é realizada a análise quantitativa permitindo assim determinar a proporção de cada elemento presente na amostra. Em geral, essa análise é de precisão inferior à espectroscopia óptica na faixa de concentração abaixo de 1%. As amostras podem ser analisadas em pó, solução, etc. Alguns elementos das terras raras são difíceis de dissolver em ácidos, por isso a importância de se utilizar a técnica de FRX.

Essa técnica consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

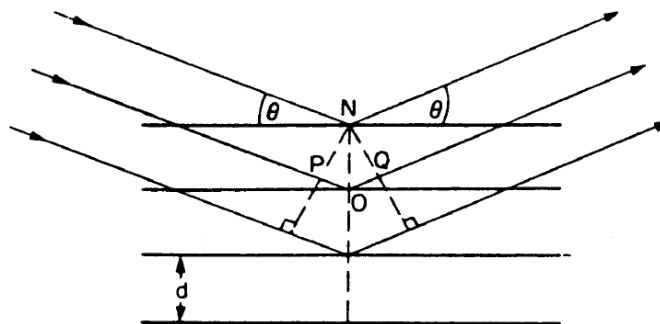
Uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) é aplicada para provocar a excitação dos átomos da substância analisada. A radiação gama emitida pela fonte é absorvida pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado. Com elevada probabilidade, os elétrons removidos dos átomos por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Quando o átomo sai do estado de excitação são emitidos fótons correspondentes às transições eletrônicas L→K, M→K ou M→L. O espectro de energia correspondente a estas transições é único de cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação [86].

Essa análise foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX 720.

A difração de raios X possibilita a determinação de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e observação de vários outros aspectos estruturais que tem importantes consequências no entendimento das ligações químicas. Se um feixe de Raios X com uma determinada frequência ou comprimento de onda incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios x em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente, ou seja, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Se os átomos encontram-se regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tiver comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

Na Figura 3.1 é mostrado um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Figura 3.1 - Difração de Raios X por um cristal [87].



Só ocorrerá reflexão (interferência construtiva), se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

A Equação 3.1 é conhecida como *lei de Bragg* e os ângulos θ nas quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Ao variar o ângulo θ ou $n\lambda$ é possível satisfazer a lei de Bragg [87].

As análises de DRX das amostras frescas foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex com varredura de 5° a 80° , a velocidade de varredura igual a $2^\circ.\text{min}^{-1}$, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, com filtro de níquel. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com base de dados do JCPDS (International Center of Diffraction Data, 2001).

O tamanho de cristalito foi calculado de acordo com a Equação 3.2 proposta por Scherrer [88]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{BA^2 - BS^2} \cdot \cos\theta} \quad (3.2)$$

onde:

D = diâmetro médio das partículas

θ = ângulo de Bragg

B = largura da meia altura do pico considerado em radianos (BA é a largura meia altura do pico da amostra e BS é a largura meia altura do padrão interno da SiO_2);

K = 0,94 (considerando a partícula como uma esfera)

$\lambda = 0,154056 \text{ nm}$

3.3.2 Área Superficial Específica

A análise empregando-se fisissorção de nitrogênio foi usada para determinação das áreas específicas das amostras sendo calculada através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ que foram realizadas no aparelho QuantaChrome Nova 1200. As amostras foram tratadas a 200°C, em nitrogênio, sob vácuo durante 2 horas e posteriormente resfriadas em nitrogênio líquido a temperatura de -196°C, para possibilitar a adsorção física desse gás, em diferentes valores de pressão parcial.

Para o cálculo da área superficial específica das amostras foi utilizado o método de Brunauer, Emmett e Teller.

3.3.3 Redução a temperatura programada com hidrogênio – RTP-H₂

A finalidade da realização dessa análise é determinar as espécies redutíveis presente na amostra, as temperaturas de redução, interações entre o metal e o suporte, entre outros.

A análise de RTP-H₂ foi realizada no aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232 equipado com detector de condutividade térmica.

Nessa análise foi utilizado 30 mg das amostras calcinadas. Essas foram reduzidas em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ de 10% H₂/N₂ e rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até atingir 1000°C.

3.3.4 Medida da dispersão e da área metálica por redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP)

A dispersão e a área metálica de cobre foram medidas pelo método de passivação por N₂O. O equipamento utilizado para essa análise foi o Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232 equipado com detector de condutividade térmica (mesmo aparelho utilizado na análise de RTP-H₂). Nesta análise, foi considerado que não ocorreu reação ou adsorção de N₂O em CeO₂. As amostras (0,03 g) foram tratadas sob fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹) a 100°C, por 1h. Em seguida, foram resfriadas até a temperatura ambiente e submetidas à redução com mistura de 10% H₂/N₂ sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ em uma rampa de

10°C.min⁻¹ até 450°C – RTP₁ (etapa de redução 1) e resfriadas com N₂. Após esse procedimento, as amostras foram tratadas com fluxo de 30 mL.min⁻¹ de N₂O a 60°C por 1 hora. Por fim, foi realizada outra redução com mistura de 5% H₂/N₂ sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ e rampa de 10°C.min⁻¹ até 600°C – RTP₂ (etapa de redução 2). A razão de consumo de hidrogênio antes e depois da oxidação com óxido nitroso determina a dispersão do cobre.

A quantidade de H₂ consumida foi utilizada para calcular por comparação a dispersão superficial do cobre utilizando-se da seguinte estequiometria: 2Cu/1H₂ considerando um total de 1,46x10¹⁹ átomos de Cu/m². Foi utilizada a seguinte equação para o cálculo da área metálica [89-90]:

$$SA_{Cu} = 6,4955 \times 10^{-2} * C * D \left[\frac{m^2}{g_{cat}} \right] \quad (3.3)$$

Onde:

C = teor de Cu no catalisador (%);

D= dispersão metálica (%).

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite análises, com grandes aumentos, de superfícies irregulares. É de suma importância para os estudos de síntese de novos materiais catalíticos, uma vez que permite observar a morfologia, a homogeneidade e o tamanho das partículas que formam os sólidos estudados [91].

As imagens de MEV dos suportes de CeO₂ foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Magelan 400 L junto ao laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar operando numa tensão de aceleração de 2 kV. As amostras foram dispersas em acetona e depositadas em portas amostras de alumínio.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (HRTEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é de fundamental importância para caracterização de microestruturas, possuindo grande poder de resolução e permitindo a observação e análise de detalhes da estrutura cristalina. Nesse trabalho, esta técnica foi utilizada com o intuito de avaliar as diferenças na morfologia, diâmetro médio e na cristalinidade das partículas.

As amostras frescas para a realização da microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas através da dispersão dos catalisadores em metanol para a formação de uma suspensão, que foram sonificadas por 1 hora. Esta suspensão foi então gotejada em um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade recoberta com ouro. As imagens de HRTEM foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20 HRTEM do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Materiais da UFSCar. Para o cálculo da distância interplanar foi utilizado o programa computacional GIMP.

3.3.7 Capacidade de Estocagem de Oxigênio

Para as análises de capacidade de armazenamento de oxigênio utilizou-se 200mg de amostra (suportes preparados pelo método hidrotérmico) que foi introduzida em um reator de quartzo, em uma linha de aquecimento acoplada a um Espectrômetro de massas quadrupolo da marca Pfeiffer e modelo QMS200. As amostras foram aquecidas até 400°C (rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹) sob um fluxo contínuo de hélio (50 mL.min⁻¹), a pressão atmosférica. Nessa temperatura, um fluxo de 10% O₂/He (correspondendo a 4 mL.min⁻¹ de O₂) foi introduzido, visando oxidar completamente a amostra, durante 10 minutos. Após esse procedimento, foi utilizado hélio (50 mL.min⁻¹) para remover o excesso de O₂ fracamente adsorvido na amostra. Em seguida, 10 pulsos de 10% CO/N₂ (8 mL.min⁻¹ de CO para cada pulso) foram injetados no reator e o CO₂ produzido na reação entre o CO injetado e o oxigênio incorporado ao sólido foi quantificado. Após cada pulso (duração de 3 min), foi adicionado hélio ao sistema durante 17 minutos para garantir que todo CO₂ fosse removido para dar início ao pulso subsequente. A OSC foi avaliada a partir do primeiro pulso de CO. A capacidade de estocagem de oxigênio completa (OSCC) foi calculada através da quantidade

de oxigênio reativo representada pela quantidade total de monóxido de carbono convertido em CO₂ em um total de 10 pulsos.

3.3.8 Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção (XANES)

Foram efetuadas medidas de absorção na borda K do Cu (8979 eV) e na borda L_{III} do cério (5724 eV). As medidas de XANES *in situ* foram obtidas durante RTP-H₂ sob fluxo de 5% H₂/He, iniciando a partir da temperatura ambiente até 300°C, em uma vazão de 30 mL.min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 350°C e foi introduzida a mistura reacional para início da reação. Os catalisadores foram expostos a uma mistura de CO:H₂O igual 1:5. Os espectros coletados foram obtidos na Linha D06-DXAS no LNLS em Campinas-SP, Brasil.

Esta linha de absorção de raios X opera com uma ótica dispersiva na qual o monocromador de silício curvo seleciona uma banda passante de energia suficiente para realizar todo um espectro simultaneamente. Assim, o feixe é focalizado na amostra, divergindo após atravessá-la, e a intensidade de cada energia é medida por um detector sensível. Como cada espectro pode ser obtido em segundos ou fração de segundos, esta linha de luz é altamente recomendada para experimentos que necessitem de acompanhamento e monitoramento de reações *in situ*. Os corpos de prova foram preparados sob a forma de pastilhas (massa total de 100mg) contendo 30mg da amostra diluída em nitreto de boro e colocados em um forno tubular de quartzo selado com janelas refrigeradas de KAPTON para as medidas em modo transmissão. O modelo de ajuste combinatório linear usando o software Athena para tratamento de dados de XAS ajustou a posição da energia de borda dos espectros referências de CeO₂ e CeOHCO₃ em função do estado de oxidação do Ce.

3.3.9 Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*)

Nessa análise foram escolhidas as amostras preparadas pelo método hidrotérmico para monitoramento das condições de ativação e reação. Os difratogramas foram registrados *in situ* na linha de luz síncrotron XPD-D10B do LNLS (Campinas, Brasil). As medidas foram

realizadas no modo de reflexão, em 2θ de 20° a 80° , com velocidade angular igual a $0,02$ grau/s e comprimento de onda de raios-X igual a $1,54987 \text{ \AA}$.

As amostras oxidadas foram aquecidas, *in situ*, sob H_2 de 25 a 300°C a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantidos a 300°C durante 30 minutos; após a temperatura foi aumentada até 350 sob fluxo de N_2 . A reação foi ajustada utilizando uma razão molar de alimentação $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ igual a $1:5$ a 350°C , utilizando as mesmas condições de vazão das reações real (alimentação no reator: CO_2 , H_2 , CO , H_2O e N_2) e ideal (alimentação no reator: CO , H_2O e N_2) realizadas nos testes catalíticos.

3.4 ENSAIOS CATALÍTICOS

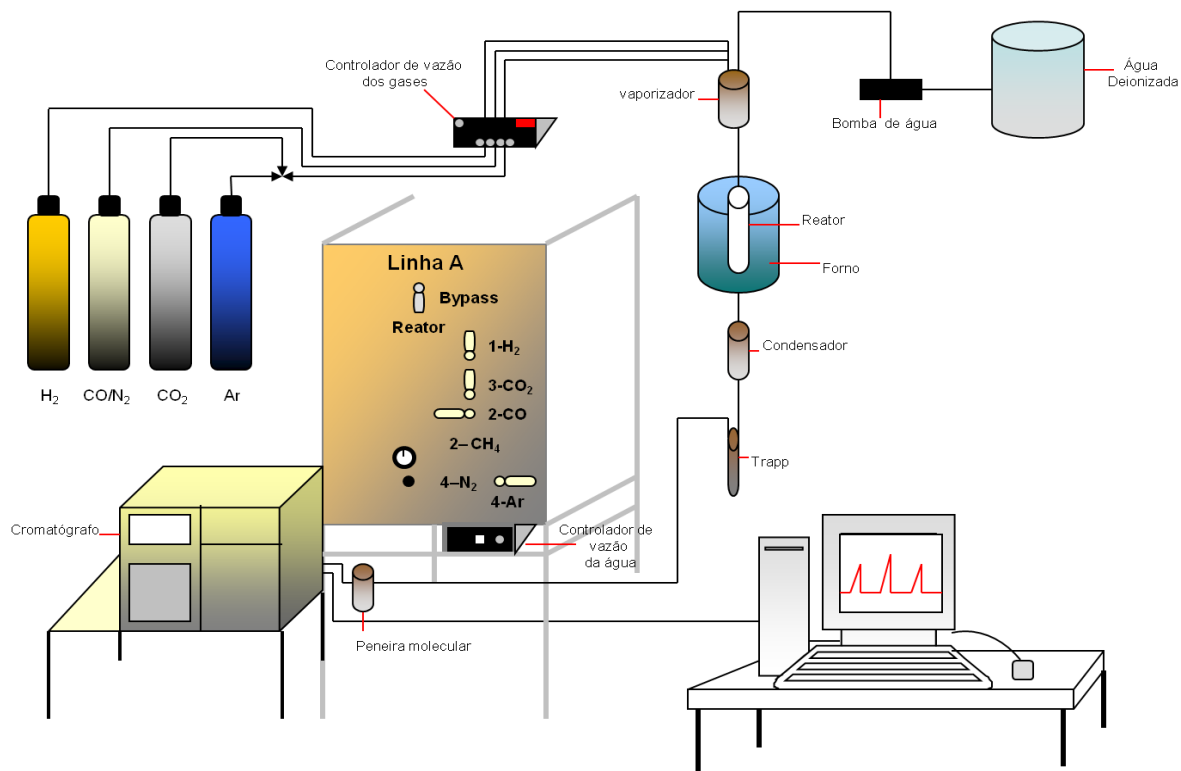
As amostras foram submetidas a testes catalíticos a fim de verificar o comportamento quanto à atividade e estabilidade para a reação de deslocamento gás-água.

Todos os testes catalíticos foram realizados na mesma montagem experimental que está esquematizada na Figura 3.2. Os ensaios foram executados com alimentação de monóxido de carbono, nitrogênio (gás de arraste) e vapor d' água para a reação ideal. Para a reação real, além desses reagentes, também foram adicionados ao sistema de alimentação CO_2 e H_2 para ser o mais próximo do que ocorre no processo industrial.

A análise dos efluentes da reação foi realizada através do método de cromatografia para análise de gases em um cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, sendo o hélio e nitrogênio os gases de arraste.

A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247 com 4 canais). A água líquida foi alimentada por uma bomba de alta pressão e controle digital de vazão. Para obter vapor d' água foi utilizado um vaporizador mantido a 300°C .

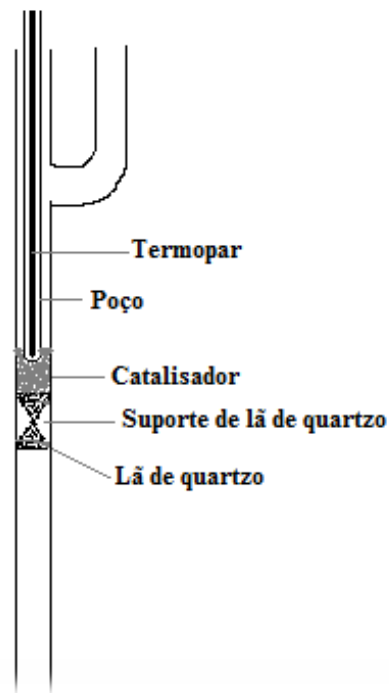
Figura 3.2 - Esquema da linha de reação



Nos os ensaios catalíticos (reação de *Shift* ideal) a temperatura foi variada em patamares com intervalos de 50°C, sendo a temperatura inicial e final, respectivamente iguais a 350°C e 150°C. Também foram realizados testes de estabilidade de alguns catalisadores (os mais ativos de cada método na temperatura de 350°C) durante 24 horas na reação ideal da *Shift*. Na reação real foi realizado o teste de estabilidade dos dois catalisadores mais ativos em 350°C, nos quais o suporte foi preparado pelo método hidrotérmico, durante 24 horas.

As reações foram realizadas em um reator de quartzo. Esse reator foi montado conforme a Figura 3.3. Sobre a lâ de quartzo foram depositadas 180mg de amostra para a reação ideal e 311mg de amostra para a reação real. A massa da amostra para a reação real foi aumentada com o objetivo de manter o valor de W/F para posterior comparação.

Figura 3.3 - Montagem do reator para os ensaios catalíticos



Todos os catalisadores foram reduzidos em fluxo de 30mL/min de hidrogênio puro sob aquecimento a 10°C/min até o patamar de 300°C, permanecendo nessa temperatura por 1h.

3.4.1 Estudo da reação de *Shift*

Os testes da *Shift* foram realizados com alimentação de mistura de CO/N₂ (10% mol/mol) a uma vazão de CO igual a 5 mL.min⁻¹ (medido a 25°C e 1 atm), correspondente a 2x10⁻⁴ mol.min⁻¹. A razão molar de CO:H₂O utilizada foi igual a 1:5. O tempo espacial (W/F) total foi igual a 150 g.min.mol⁻¹. As vazões foram controladas por controlador mássico, sendo que os set-point dos controladores foram mantidos constantes em todos os sistemas reacionais.

Os catalisadores, após redução com hidrogênio, foram submetidos a um aumento de temperatura até 350°C numa rampa de aquecimento igual a 10°C/min. Atingida esta

temperatura, iniciava-se o bombeamento de água e aguardava-se que o vapor chegasse ao leito catalítico. Após a chegada do vapor d'água ao leito, iniciou-se a alimentação da mistura CO/N₂ observando um aumento da temperatura (reação levemente exotérmica) que indicava o início da reação. Após a estabilização da temperatura, resfriava-se o reator até 350°C tendo início a coleta e análise de composição dos gases efluentes.

Na primeira etapa, a temperatura da reação foi variada no sentido decrescente, desde 350°C até 150°C, em intervalos de 50°C. Em cada temperatura, foram realizadas 4 injeções no cromatógrafo, após aguardar o tempo necessário para o sistema reacional se estabilizar. Esses testes foram realizados com todos os doze catalisadores.

Foram também realizados testes de estabilidade na reação de *shift* ideal (alimentação no reator com CO e H₂O) e real (alimentação no reator com CO, H₂O, H₂ e CO₂), a fim de verificar a atividade dos catalisadores numa situação mais próxima da real. A razão molar CO:H₂O de alimentação do reator nos testes de estabilidade foi mantida igual a 1:5. A temperatura do reator, após redução com hidrogênio, foi levada a 350°C, com rampa de aquecimento igual a 10°C/min. A temperatura da reação permaneceu nesse valor durante 24 horas.

O cálculo de conversão do monóxido de carbono em produtos foi baseado no balanço de carbono no reator, no qual todo o carbono admitido ao sistema como monóxido de carbono (CO^o), dele saía como dióxido de carbono ou monóxido de carbono não reagido (CO^s). A conversão foi calculada pela Equação 3.4.

$$X\% = \frac{CO^o - CO^s}{CO^o} \times 100\% \quad (3.4)$$

Na qual:

X% é a conversão, em porcentagem;

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

Para a determinação do monóxido de carbono admitido no reator (CO^o) foram realizadas 5 injeções no sistema bypass.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4 O efeito da adição do La_2O_3 nos catalisadores de Cu/CeO_2 : caracterizações e testes catalíticos.

O principal objetivo deste capítulo é investigar as características físico-químicas e o desempenho dos catalisadores de cobre suportados em CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, nos quais os suportes foram preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel, para a WGSR.

4.1 Caracterização e Avaliação Catalítica dos catalisadores de Cu suportados em CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores de cobre, cério e lantânio foram determinados por FRX. Os valores nominais e experimentais são apresentados na Tabela 4.1. Os resultados mostram que as porcentagens mássicas indicam boa concordância entre os valores nominais e os obtidos experimentalmente. Deve-se destacar que esta técnica de análise não determina oxigênio.

Tabela 4.1 - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Cu, Ce e La) presentes nos catalisadores estudados.

Amostras	% m/m de Cu nominal	% m/m Cu Experimental	% m/m Ce nominal	% m/m Ce Experimental	% m/m La nominal	% m/m La Experimental
CuO/CeO₂(H)	9,8	11,5	90,2	88,5	-	-
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(H)	9,6	10,9	45,4	47,9	45,0	41,3
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H)	9,5	10,2	30,2	33,0	60,3	56,2
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(H)	9,5	9,8	18,2	24,1	72,3	66,1
CuO/CeO₂(CP)	9,8	11,1	90,2	88,9	-	-
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(CP)	9,6	9,7	45,4	48,4	45,0	41,9
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(CP)	9,5	12,8	30,2	29,7	60,3	57,6
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP)	9,5	10,9	18,3	22,1	72,3	66,8
CuO/CeO₂(SG)	9,8	9,3	90,2	90,7	-	-
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(SG)	9,6	10,2	45,4	49,8	45,0	40,0
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(SG)	9,5	9,2	30,2	38,3	60,3	52,5
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG)	9,5	9,8	18,3	27,2	72,3	62,9

4.1.2 Medida da Área Superficial Específica

Os resultados de medida de área específica, obtidos por intermédio das análises por fisissorção de N₂ dos suportes e catalisadores, após calcinação, são apresentados na Tabela 4.2. Os suportes preparados pelo método hidrotérmico apresentaram maiores áreas específicas em comparação com os preparados por co-precipitação e sol-gel. Também nota-se que as amostras contendo óxidos de lantânio em sua composição, de um modo geral, apresentam menores valores de área superficial específica [92].

Tabela 4.2 - Medida de Área específica pelo método BET.

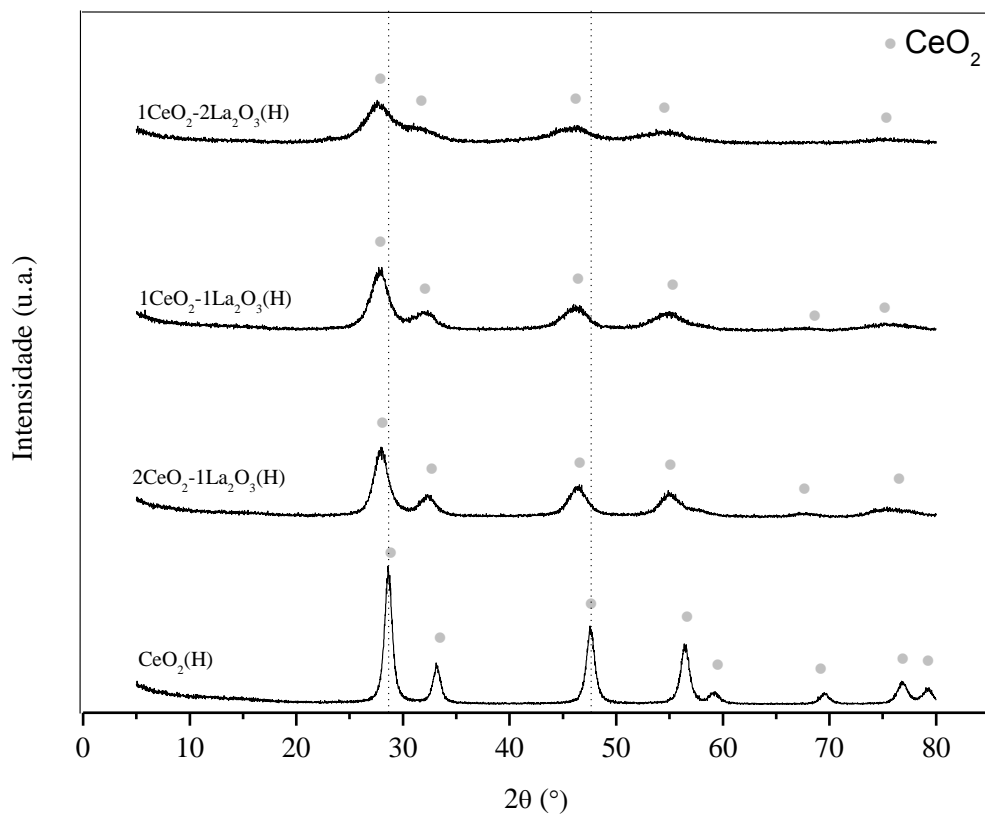
Amostras suporte/catalisador	S_{BET} (m².g⁻¹) suporte/catalisador
CeO ₂ (H)/CuO/CeO ₂ (H)	107/90
2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (H)/CuO/2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (H)	90/86
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)/CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	78/57
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)/CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	80/23
CeO ₂ (CP)/CuO/CeO ₂ (CP)	56/54
2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (CP)/CuO/2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (CP)	19/10
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)/CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	17/12
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)/CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)	25/9
CeO ₂ (SG)/CuO/CeO ₂ (SG)	52/41
2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (SG)/CuO/2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (SG)	32/40
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)/CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	24/11
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)/CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)	10/5

A análise dos resultados da Tabela 4.2 mostra que, ao impregnar o óxido de cobre sobre os suportes, ocorreu um decréscimo na área superficial das amostras. Esse pode ser devido ao recobrimento dos poros do suporte pelo óxido de cobre e também devido à baixa área desse óxido, proporcionando a diminuição da área superficial do catalisador [93]. Não ocorreram grandes modificações na área específica BET com a adição de CuO nas amostras, exceto para o catalisador CuO/1CeO₂.2La₂O₃(H) que apresentou uma diminuição em torno de 58 m².g⁻¹. Provavelmente o aumento do teor de La, nesse método, facilitou a aglomeração das partículas de CuO.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas dos suportes preparados pelo método hidrotérmico. A identificação de todas as fases cristalinas foi realizada por comparação com dados da literatura e do JCPDS (2001).

Figura 4.1 - Difratogramas dos suportes preparados pelo método hidrotérmico.



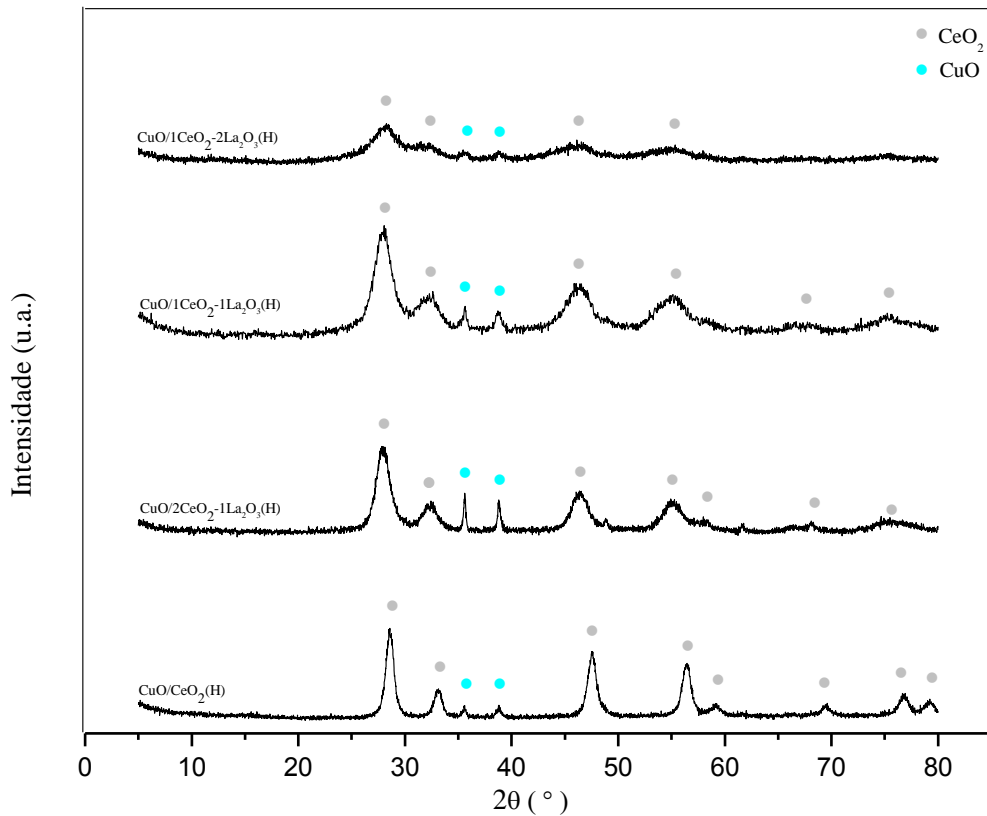
A amostra CeO₂(H) apresenta picos referentes à fase cúbica de CeO₂ do tipo fluorita ($2\theta = 28,6^\circ, 33,2^\circ, 47,5^\circ, 56,4^\circ, 59,2^\circ, 69,5^\circ, 76,9^\circ$ e $79,3^\circ$). Apenas picos de difração referentes a esta fase podem ser identificados nos suportes CeO₂-La₂O₃. A ausência de sinais de difração referentes a espécies de lantânio (espécies não-estequiométricas (LaO_x), La(OH)₃, etc) indica que não há segregação das fases nestas amostras [1]. Por outro lado, nota-se que com a adição do La₂O₃ há deslocamento dos picos de difração do CeO₂ para menores ângulos 2θ , diminuição da intensidade e também um alargamento desses picos, indicando que a presença deste composto ocasiona mudanças na estrutura cristalina da céria. De acordo com a

literatura, esse fato ocorre devido à entrada de espécies de lantânio na rede da céria [1]. Esse deslocamento dos picos de difração da estrutura cúbica da céria na faixa de $28,6 - 27,7^\circ$, indica a formação de soluções sólidas do tipo LaCeO_x [60, 94]. Conforme relatado na referência [94], o raio iônico de La^{3+} (0,106 nm), é maior do que a de Ce^{4+} (0,094nm) e a incorporação de La^{3+} na rede da céria resulta no aumento do valor do parâmetro de rede.

É importante ressaltar que pode ocorrer grande absorção de raios X pelos átomos de lantânio, ocasionando a diminuição da intensidade nos picos de difração [95], ou seja, o aumento do teor de La nas amostras faz com que o material aparentasse ser menos cristalino. Somente os picos mais intensos da estrutura da céria são perceptíveis.

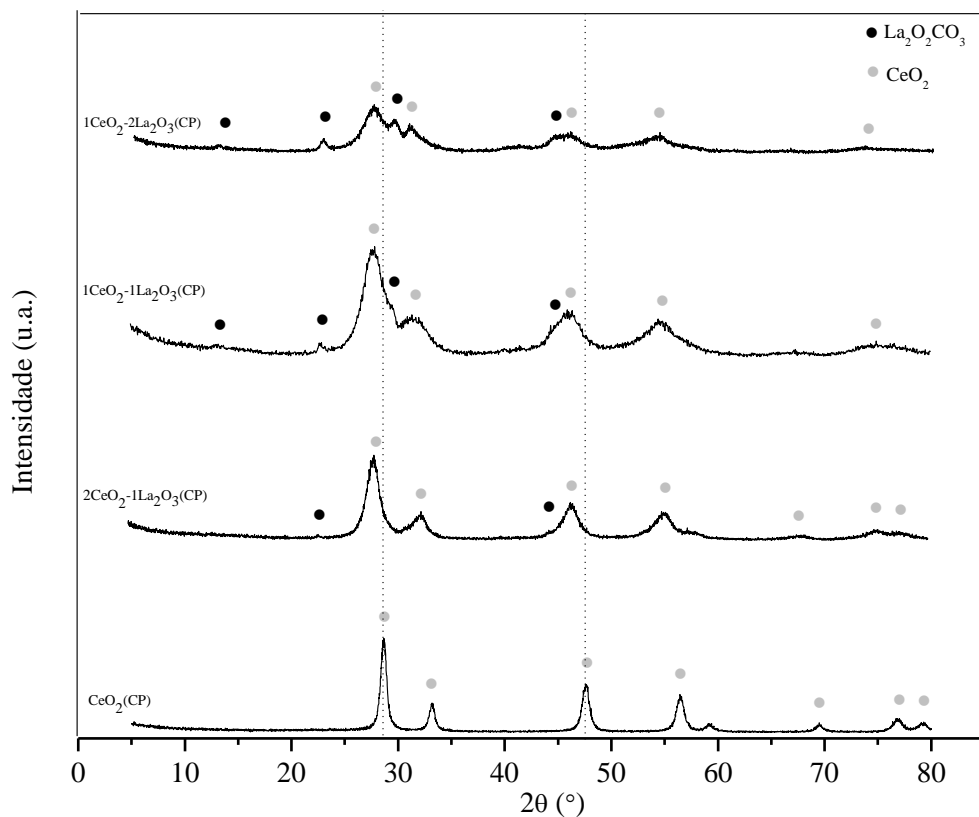
A Figura 4.2 apresenta os difratogramas dos catalisadores antes da reação. Pode-se notar que todos apresentam picos de difração referentes ao composto CuO ($2\theta=35,6^\circ$ e $38,8^\circ$), além dos picos referentes ao CeO_2 do tipo fluorita. As amostras que contêm lantânio continuam apresentando deslocamento dos picos de difração relativos ao CeO_2 .

Figura 4.2 - Difratogramas das amostras preparadas pelo método hidrotérmico.

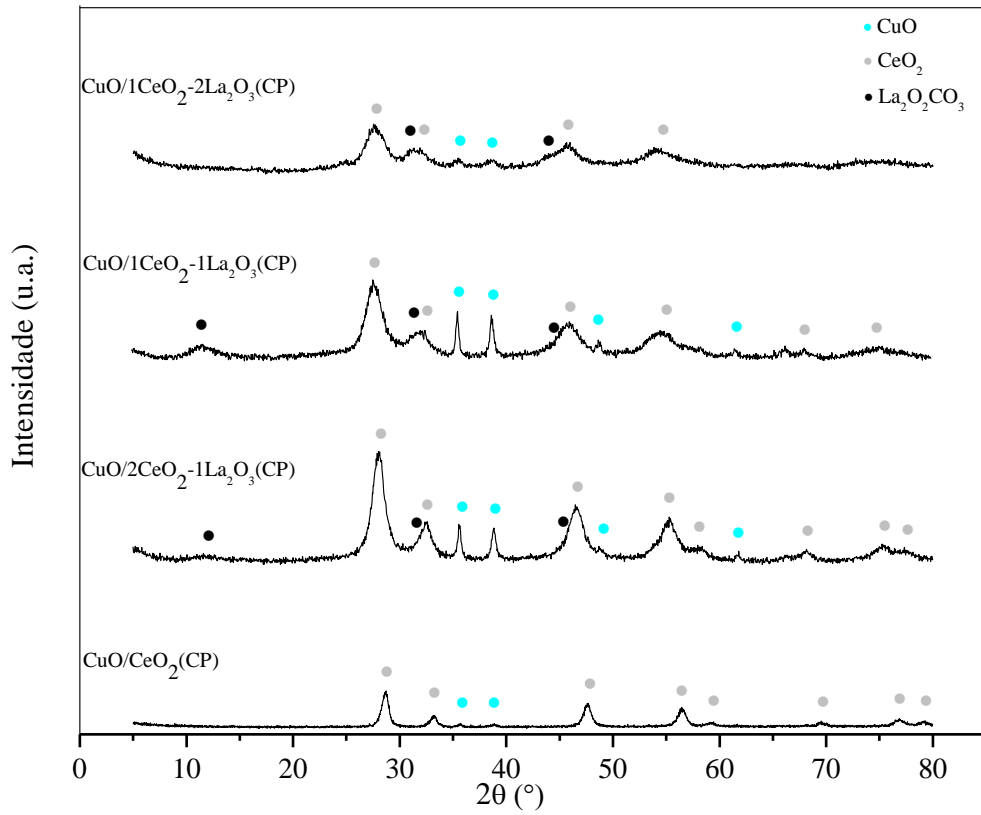


Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas dos suportes preparados pelo método de co-precipitação. Além dos picos referentes ao CeO_2 do tipo fluorita, também foram identificados picos referentes à fase do $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($2\theta = 13,2^\circ, 22,9^\circ, 29,5^\circ, 31,3^\circ, \text{ e } 44,6^\circ$). Não foram encontrados picos de difração do La_2O_3 ou de outras espécies que apresentam lantânio em sua estrutura. Segundo Fleming et. al. [96], a presença de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ é produto da exposição do La_2O_3 ao ar ambiente.

Figura 4.3 - Difratogramas dos suportes preparados pelo método de co-precipitação.

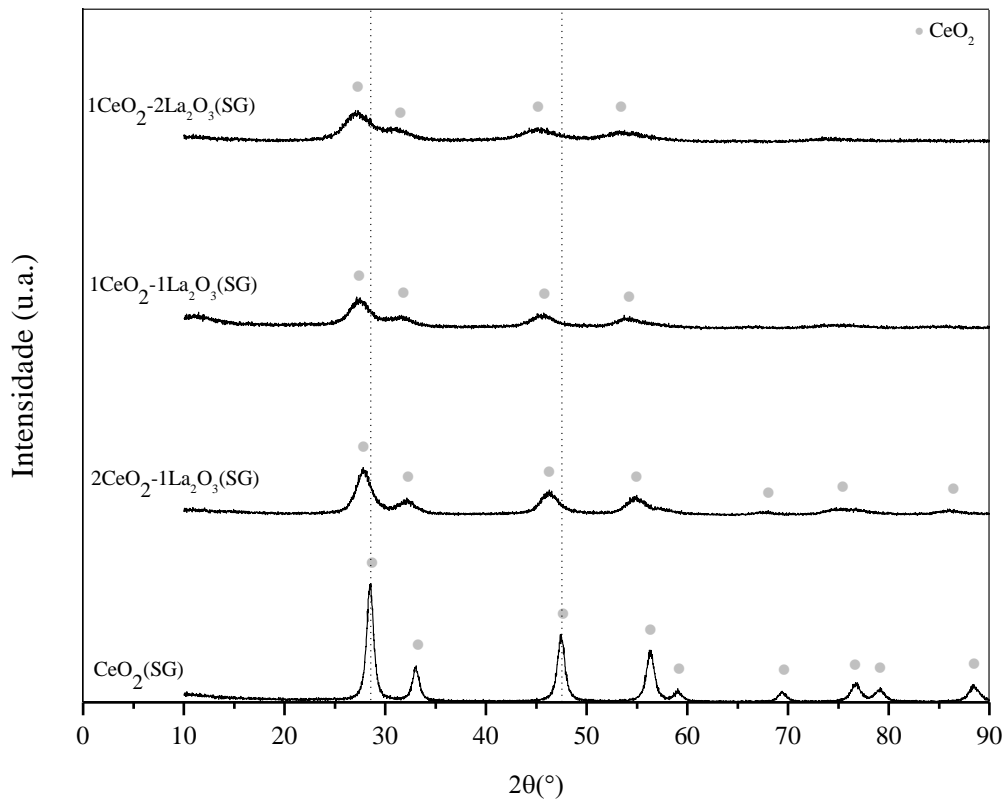


A Figura 4.4 apresenta os difratogramas dos catalisadores suportados, obtidos antes da reação. Pode-se notar que todos também apresentam picos de difração referentes ao CuO ($2\theta = 35,6^\circ$ e $38,8^\circ$) além daqueles referentes ao CeO_2 do tipo fluorita e do $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Figura 4.4 - Difratoformas das amostras preparadas pelo método de co-precipitação.

Na Figura 4.5 são apresentados os difratogramas dos suportes preparados pelo método sol-gel.

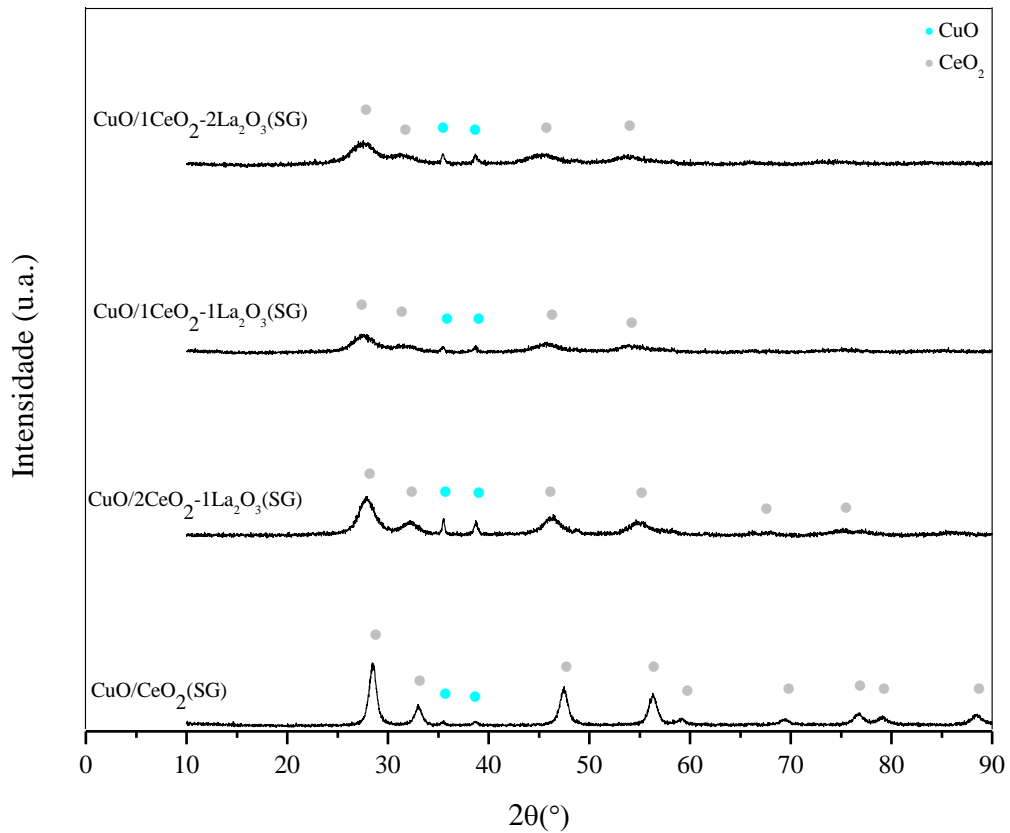
Figura 4.5 - Difratogramas dos suportes preparados pelo método sol-gel.



Na Figura 4.5, observa-se que todos os suportes apresentaram picos referentes à fase cúbica da céria. Esse mesmo comportamento foi notado nos suportes preparados pelo método hidrotérmico. Nenhuma outra fase foi identificada, possivelmente por não estarem presentes ou mesmo devido à alta dispersão de espécies de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que foram identificadas nos suportes preparados pelo método de co-precipitação. Nota-se também que ao adicionar lantânio ao suporte de CeO_2 os picos apresentaram-se mais alargados, indicando menor cristalinidade.

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas dos catalisadores preparados pelo método sol-gel.

Figura 4.6 - Difratogramas das amostras preparadas pelo método de sol-gel.



Como observado nos difratogramas apresentados na Figura 4.6, todas as amostras apresentam apenas picos de difração referentes a CuO ($2\theta = 35,6^\circ$ e $38,8^\circ$) e CeO₂.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de tamanho aparente de cristalito de CeO₂ e de CuO, calculados por meio da equação de Scherrer (estimados a partir do pico em $2\theta=28,6^\circ$ nos catalisadores CuO/CeO₂, em $2\theta=27,7^\circ$ nos catalisadores CuO/CeO₂-La₂O₃ e em $2\theta=35,6^\circ$ para o óxido de cobre) de todas as amostras. É possível notar que a presença de La ocasionou a diminuição no tamanho do cristal de CeO₂ nos catalisadores obtidos por ambos os métodos de preparação do suporte. Essa diminuição pode ser consequência da formação de uma estrutura menos cristalina, portanto com picos mais alargados, induzida pela presença de lantânio. Nota-se ainda que ao aumentar o teor molar desta em relação ao de CeO₂ o tamanho aparente de cristalito da céria diminuiu nas amostras nas quais os suportes foram preparados pelos três métodos de preparação [1]. A formação de solução sólida entre os óxidos de cério e lantânio retarda o crescimento do cristalito, o que leva à estabilização do material, dificultando a significativa diminuição da área específica, pois evita o crescimento das

partículas de CeO₂ [52]. Ao comparar os suportes sem lantânio, nota-se que a amostra que apresentou maior área específica foi a de menor tamanho de cristalito de CeO₂. Já entre os catalisadores de CuO/CeO₂ preparados pelos três métodos o CuO/CeO₂(CP) é o que apresenta o menor tamanho médio da partícula de CuO. Este efeito provavelmente é resultado da maior dispersão do CuO sobre esse suporte.

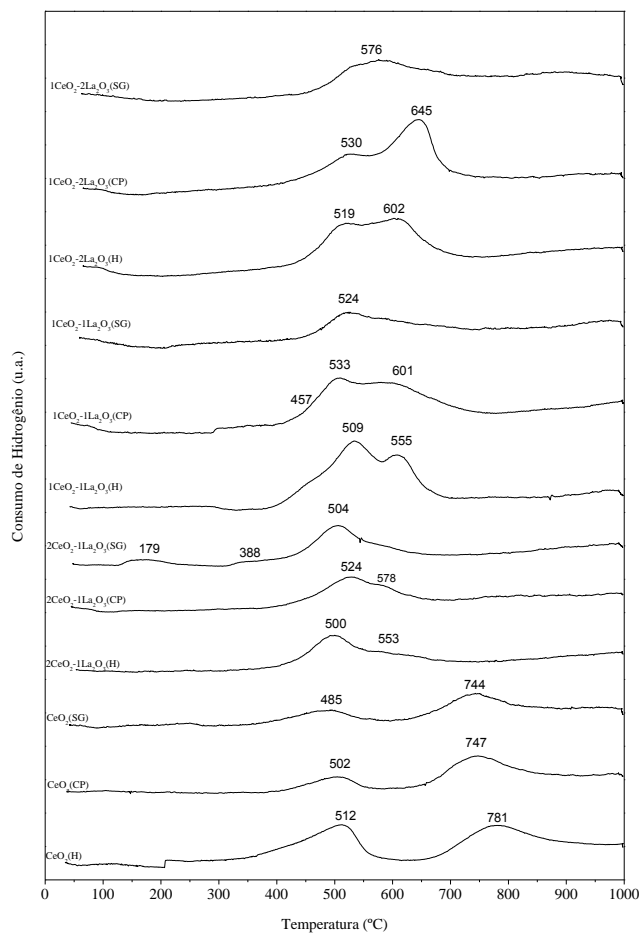
Tabela 4.3 - Tamanho aparente de cristalito das amostras calcinadas.

Amostras	D _{CeO₂} (nm)	D _{CuO} (nm)
CeO ₂ (H)	9,4	-
2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	5,0	-
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	3,9	-
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	2,7	-
CuO/CeO ₂ (H)	6,6	9,9
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	4,8	13,9
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	3,9	10,3
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	2,8	7,0
CeO ₂ (CP)	11,7	-
2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	4,9	-
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	2,9	-
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)	4,6	-
CuO/CeO ₂ (CP)	10,4	5,7
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	5,2	18,5
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	3,7	20,2
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)	3,4	8,5
CeO ₂ (SG)	9,8	-
2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	4,0	-
1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	3,1	-
1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)	2,6	-
CuO/CeO ₂ (SG)	8,5	9,4
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	3,8	14,3
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	3,1	7,7
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)	2,2	16,0

4.1.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Na Figura 4.7 são apresentados os perfis de redução dos suportes obtidos preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel, calcinados a 550°C. De acordo com a literatura, a céria só começa a sofrer redução com hidrogênio acima de 350°C. Todos os suportes apresentam reduções acima dessa temperatura, sendo que os picos na faixa de 350-580°C, podem ser atribuídos à redução, na superfície, de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Picos em torno de 740-780°C são atribuídos à redução da céria *bulk* [1].

Figura 4.7 - RTP dos suportes preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol gel.



Katta et al. [61] estudaram suporte de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de co-precipitação e calcinados a 500°C . Observaram que as amostras $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ apresentaram picos centrados a baixa temperatura que são difíceis de diferenciar se são devidos a espécies superficiais ou se estas estão localizadas no *bulk*. Segundo estes autores, a facilitação da redução ao adicionar La é devido a modificações estruturais induzidas na rede da céria quando os cátions Ce^{+4} são substituídos pelos cátions La^{+3} , favorecendo a difusão de ânions O^{-2} na rede.

Ao comparar os perfis de RTP- H_2 dos suportes CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados pelos 3 métodos é possível observar o deslocamento de alguns picos de redução da céria (acima de 500°C) para temperaturas mais altas nos catalisadores que contêm La exceto nas amostras $2\text{CeO}_2\text{-1La}_2\text{O}_3$ (menor teor de lantânio dentre as outros). De acordo com Zhang et al. [60], espécies de Ce podem entrar na rede do La_2O_3 sendo reduzida a temperaturas mais altas. Como é conhecido, o La_2O_3 é dificilmente reduzido sob condições experimentais e não apresenta espécies de oxigênio na superfície [97, 98]. Fleys et al. [99] sugere que a redução de La_2O_3 a 710°C pode ser causada por espécies hidroxilo ou carbonatos. Hoang et al. [100] atribuem pico de redução semelhante a este às espécies carbonatadas sobre a superfície do La_2O_3 .

Zhang et al. [60] verificaram que ao aumentar a temperatura de calcinação da amostra $\text{Ce}(0,05)\text{-La-O}$ de 550 a 800°C a intensidade dos picos a 600°C e 725°C sofrem grande decréscimo. Através da análise de DRX não foi possível identificar picos de $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nesse catalisador, na condição de calcinação utilizada. Eles atribuíram a redução de solução de $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ à remoção de H_2O e CO_2 a partir destes compostos de lantânio. Portanto, de acordo com a Figura 4.7 pode-se dizer que os picos de redução acima de 600°C , nas amostras que apresentam La, referem-se principalmente à redução de alguns tipos de carbonatos e/ou hidróxidos formados, principalmente o de lantânio.

Na Tabela 4.4, são apresentados os resultados quantitativos referentes à redução dos suportes. Os picos acima de 600°C (para as amostras de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$) não foram contabilizados no valor total de consumo de H_2 , pois esses estão relacionados a compostos carbonatados e/ou hidróxidos. Através desses resultados é possível observar que a amostra de CeO_2 preparada pelo método hidrotérmico apresentou um maior consumo de H_2 em relação às amostras CeO_2 (CP) e CeO_2 (SG). Este resultado guarda relação com os valores de área específica, com a amostra que apresenta maior área apresentando também maior grau de redução, indicando que o consumo de H_2 depende da disponibilidade de ânions de oxigênio na superfície da céria. Alguns pesquisadores relatam que o consumo de hidrogênio aumenta

significativamente com a concentração de La. Segundo Zhang et al. [60] isso ocorre porque o La promove a formação de CeO_{2-x} não estequiométrica. Eles concluíram que quando o teor de La foi aumentado em 60% ou mais, espécies de Ce^{4+} foram rodeados por La^{3+} , que é mais eletronegativo, e a redução de CeO_{2-x} não estequiométrica desloca-se para temperatura mais elevada, devido aos processos de transferência de elétrons “ $\text{La} \leftarrow \text{O}$ ”. Como resultado, a intensidade do pico de redução de CeO_{2-x} não estequiométrico diminui significativamente e a estrutura do tipo fluorita é transformada gradualmente na estrutura típica de lantânio.

Os maiores consumos de hidrogênio de cada método em ordem crescente advêm das amostras $1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$, $2\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$ e $1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$, sendo que as que apresentam as maiores áreas superficiais são as que contêm La. Além disso, os valores das áreas superficiais apresentam-se em ordem crescente com relação os três catalisadores citados, indicando que o maior consumo está relacionado à área superficial. Também esse maior consumo está relacionado à facilitação da redução do Ce ao adicionar La, favorecendo a difusão de ânions O^{2-} na rede da céria.

Tabela 4.4 - Análise quantitativa do consumo de hidrogênio dos suportes calcinados.

Amostras	Primeiro Pico de Redução		Segundo Pico de Redução		Terceiro Pico de Redução		Consumo Total de H_2 de Ce ($\mu\text{mol}/\text{gcat}$)
	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{gcat}$)	Pico de Redução ($^\circ\text{C}$)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{gcat}$)	Pico de Redução ($^\circ\text{C}$)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{gcat}$)	Pico de Redução ($^\circ\text{C}$)	
$\text{CeO}_2(\text{H})$	166	512	110	781	-	-	276
$2\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	184	500	79,7	553	-	-	264
$1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	160	509	177	555	-	-	337
$1\text{CeO}_2-2\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	200	519	264	602*	-	-	200
$\text{CeO}_2(\text{CP})$	62,9	502	142	747	-	-	204,9
$2\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	81	529	42	578	-	-	123
$1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	74	457	200	533	117	601*	274
$1\text{CeO}_2-2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	164	530	274	645*	-	-	164
$\text{CeO}_2(\text{SG})$	50,4	485	95,8	744	-	-	146,2
$2\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	46,9	179	19,2	388	248	504	314
$1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	74,5	524	-	-	-	-	74,5
$1\text{CeO}_2-2\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	110	576	-	-	-	-	110

*Redução de espécies de lantânio.

A Figura 4.8 mostra os perfis de RTP dos catalisadores de cobre suportados em CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados pelo método hidrotérmico. Estes resultados mostram que a presença de cobre nas amostras leva a um aumento no consumo de hidrogênio quando comparadas aos suportes. Zou et. al. [101], investigaram a redutibilidade do CuO puro e observaram pico de redução máximo em torno de 310°C . Todos os catalisadores suportados apresentaram picos de CuO em temperaturas menores, indicando que há influência de interação dessas partículas com os suportes CeO_2 ou $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

No catalisador $\text{CuO/CeO}_2(\text{H})$ é possível observar 3 picos de redução. O terceiro pico em 740°C é atribuído à redução da céria *bulk*. Os dois primeiros (162 e 174°C) indicam a existência de duas espécies de CuO na superfície da céria. O primeiro é relacionado a pequenas partículas de CuO que encontram-se dispersas e interagidas com a céria, enquanto o segundo pico deve-se à redução de partículas maiores de CuO *bulk* [102-103].

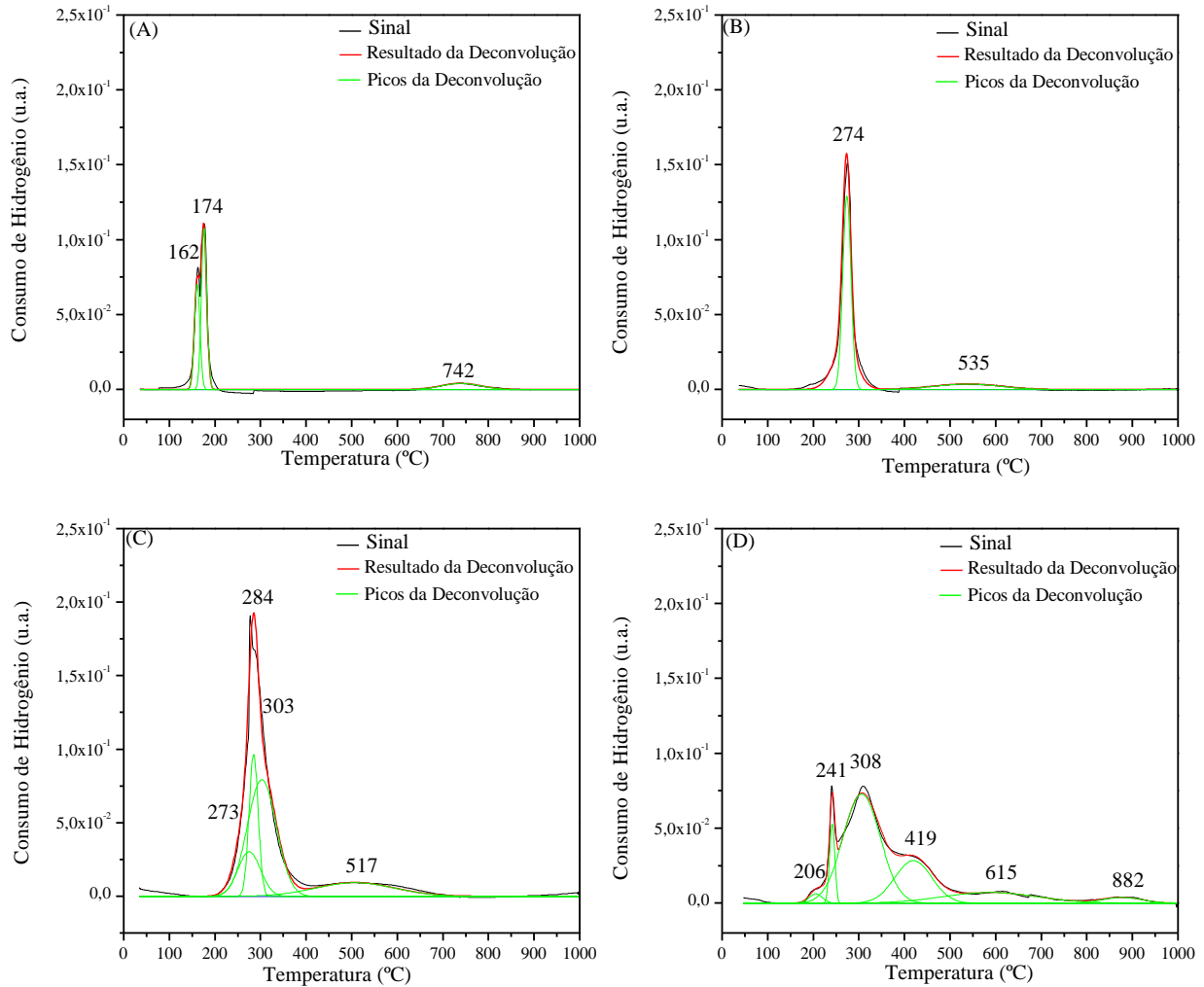
Nos catalisadores promovidos com lantânio, em temperaturas abaixo de 308°C , há redução de CuO que apresenta diferentes interações com o suporte. Acima dessa temperatura e até 600°C , ocorre a redução simultânea de CuO e/ou CeO_2 intimamente ligados [23]. O perfil de RTP do catalisador $\text{CuO/1CeO}_2\text{-2La}_2\text{O}_3(\text{H})$ apresenta, além dos picos relacionados à redução de CuO e/ou CeO_2 intimamente ligados, também redução de espécies carbonato, provavelmente $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, pois de acordo com os resultados de DRX nota-se a presença desse composto.

Nota-se que ao adicionar La ao catalisador CuO/CeO_2 ocorre deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais elevadas, indicando uma maior interação do CuO com o suporte. Além disso, também é possível identificar um maior consumo de hidrogênio ao adicionar lantânio.

Ao comparar os catalisadores que contêm La, percebe-se que o número de picos de redução aumenta à medida que o teor de La aumenta, indicando espécies com diferentes interações com o suporte.

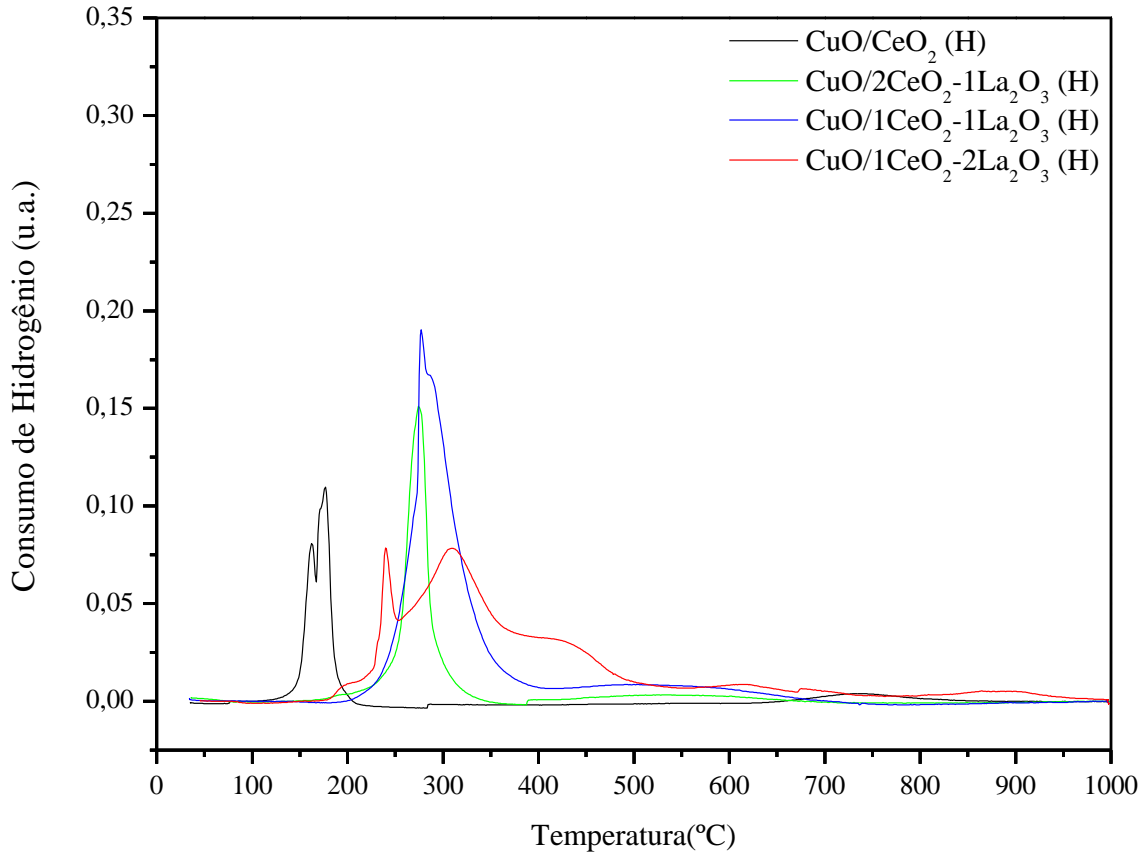
Apenas o catalisador com maior concentração de La apresentou picos de redução referentes ao $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (615°C) [60] e céria *bulk* (882°C) [1].

Figura 4.8 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico: (A) CuO/CeO₂(H), (B) CuO/2CeO₂-1La₂O₃(H), (C) CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H), (D) CuO/1CeO₂-2La₂O₃(H).



Na Figura 4.9 são representados, na mesma escala para melhor visualização, todos os perfis de RTP dos catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico. É importante notar que ao adicionar óxido de lantânio na estrutura da céria, o pico com maior concentração de espécies redutíveis desloca-se para maiores valores de temperatura. Isso quer dizer que ao aumentar o teor molar do óxido de lantânio a interação entre o CuO e o suporte aumenta.

Figura 4.9 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método hidrotérmico.

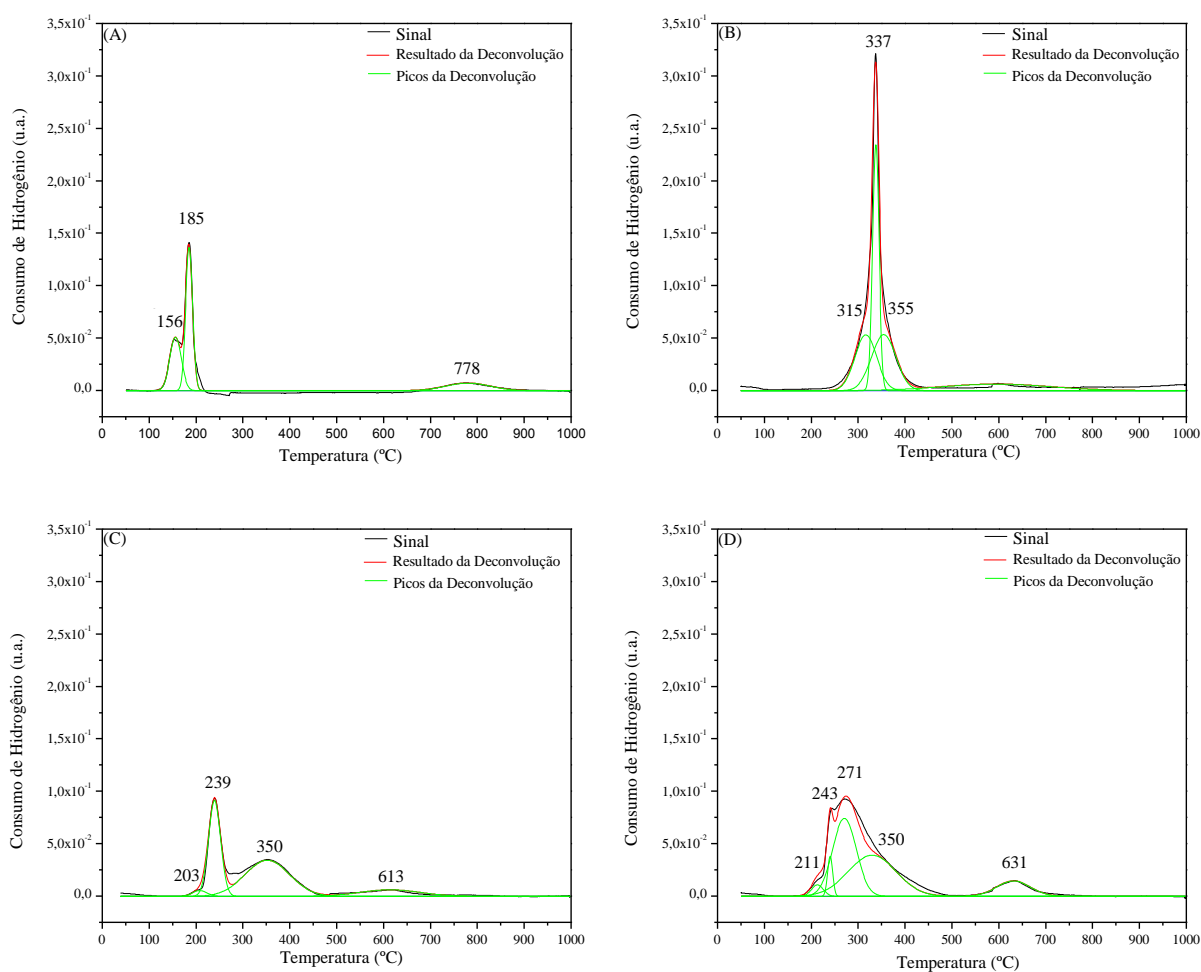


Na Figura 4.10 são representados os perfis de RTP dos catalisadores de cobre suportados em CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados pelo método co-precipitação. Os picos de redução em 156-337°C são atribuídos à redução de espécies de CuO superficiais. Os picos em 350 e 355°C são atribuídos à redução simultânea de CuO e/ou CeO_2 [1,23]. Apenas os catalisadores com maiores teores de La apresentaram picos referentes ao $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e/ou $\text{La}(\text{OH})_3$ em 613°C para $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-1La}_2\text{O}_3(\text{CP})$ e 631°C para $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-2La}_2\text{O}_3(\text{CP})$ [60].

Ao adicionar óxido de lantânio na estrutura da céria, o pico com maior concentração de espécies redutíveis também é deslocado para maiores valores de temperatura, porém não segue o mesmo comportamento dos catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico. No último método, quanto maior a quantidade de óxido de lantânio mais deslocado é esse pico. Essa tendência não ocorre com os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação.

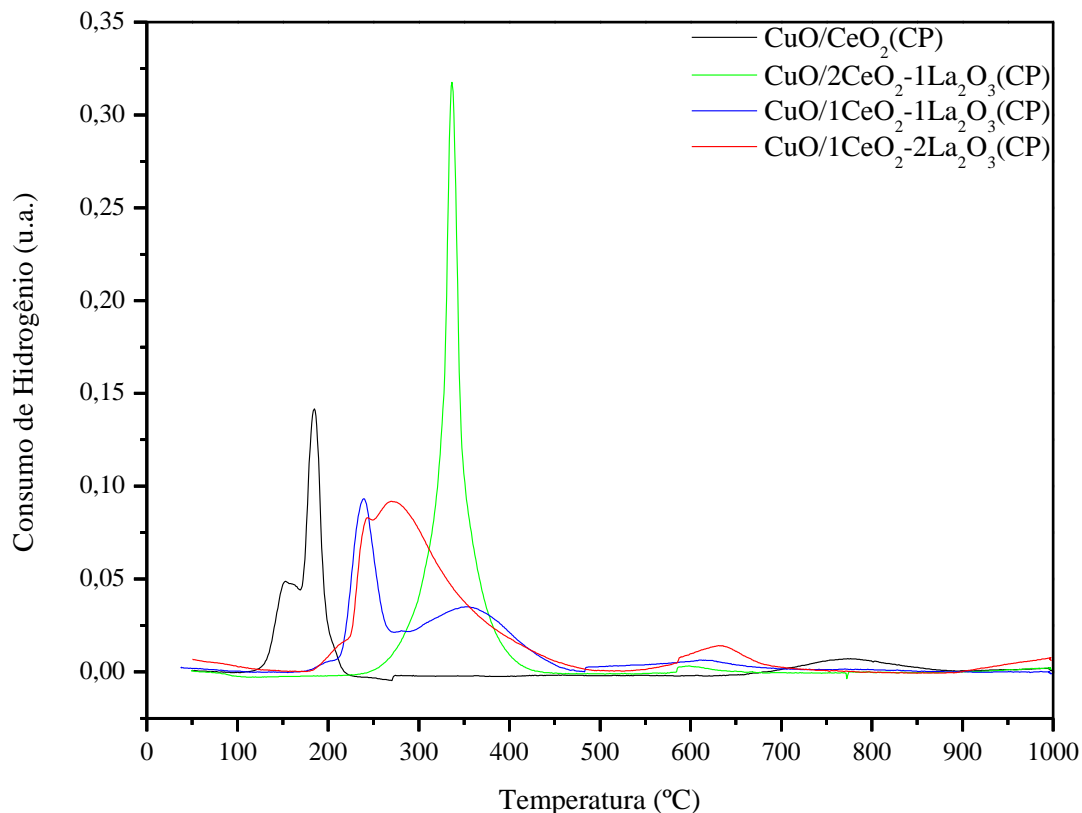
Pode-se também notar que os catalisadores que contêm La apresentam aumento de picos de redução conforme se aumenta o teor de La, indicando espécies com diferentes interações com o suporte.

Figura 4.10 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação: (A) CuO/CeO₂(CP), (B) CuO/2CeO₂-1La₂O₃(CP), (C) CuO/1CeO₂-1La₂O₃(CP), (D) CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP).



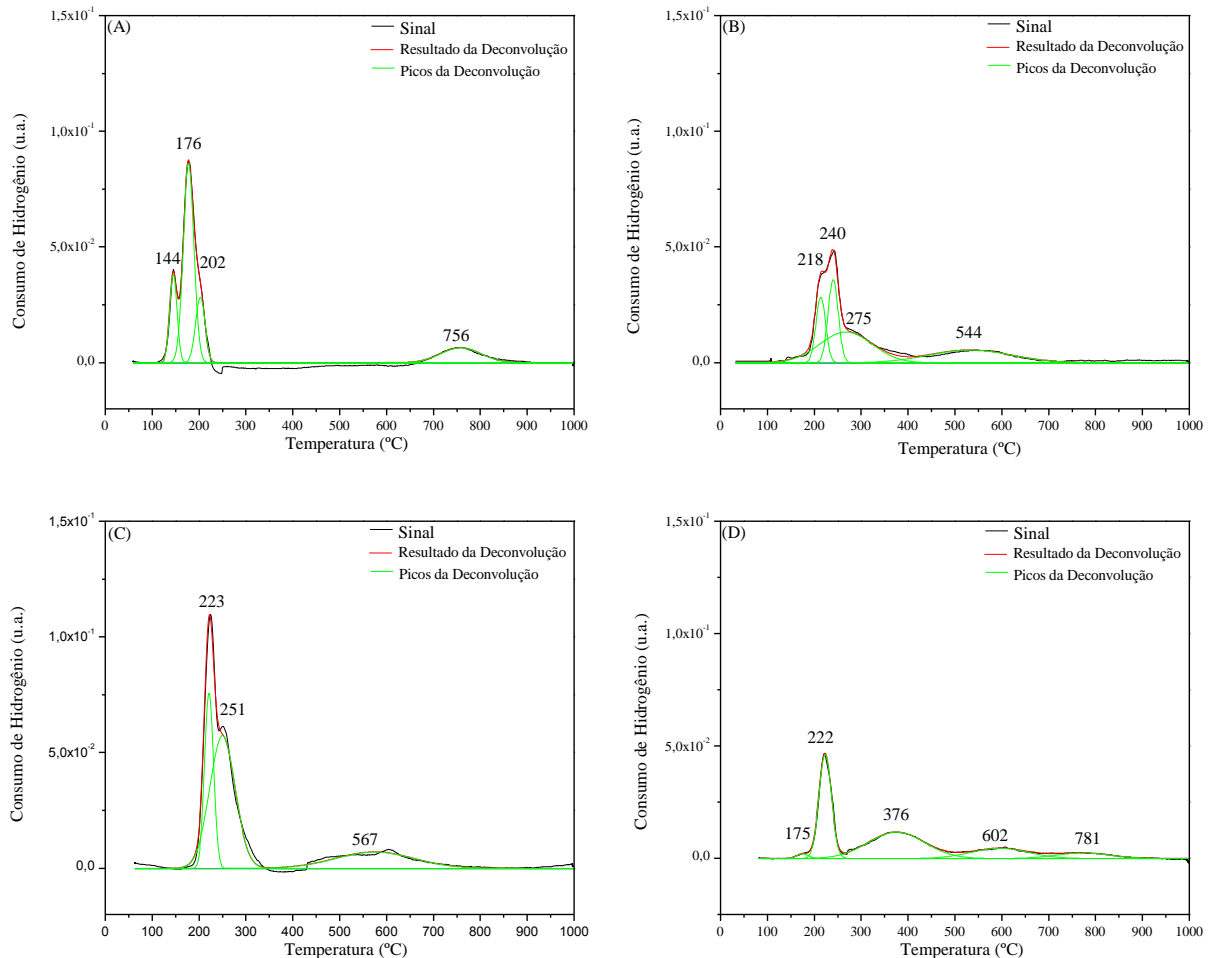
Na Figura 4.11 são representados, na mesma escala para melhor visualização, todos os perfis de RTP dos catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo co-precipitação.

Figura 4.11 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método de co-precipitação.



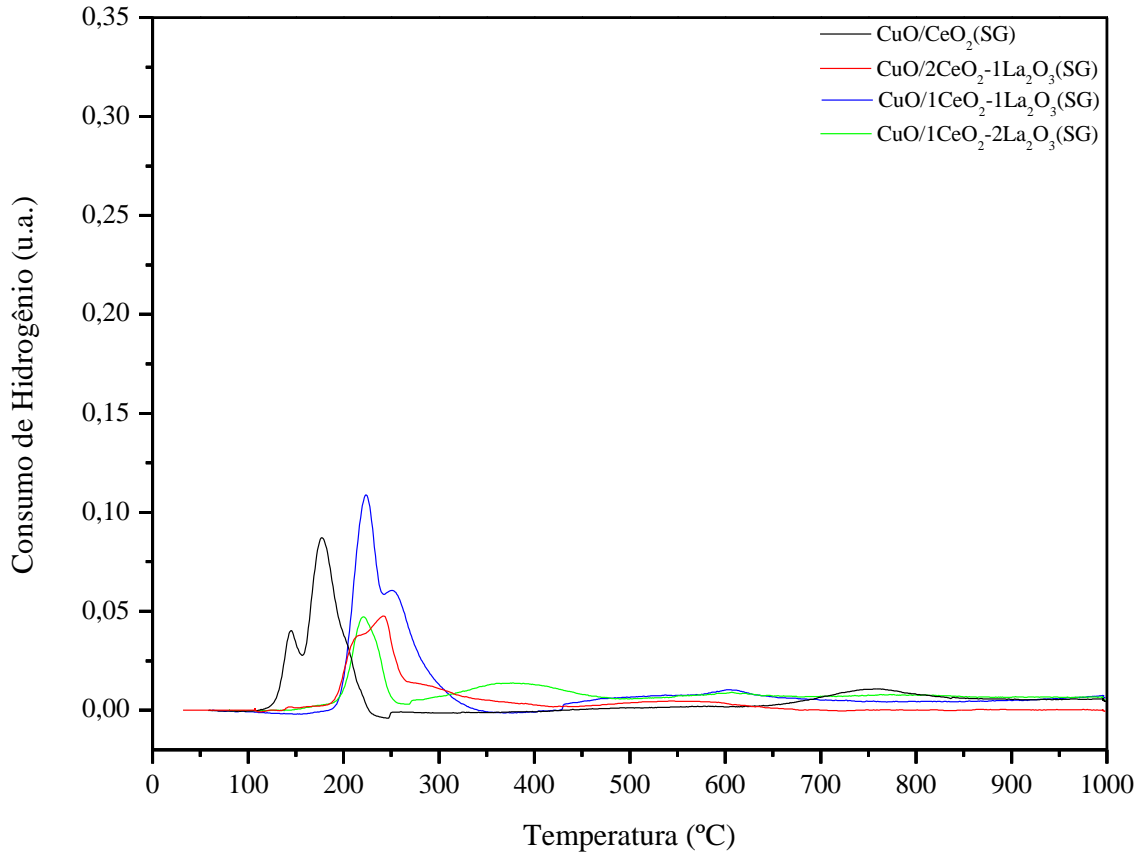
Na Figura 4.12 são representados os perfis de RTP dos catalisadores de cobre suportados em CeO₂ e CeO₂-La₂O₃ preparados pelo método sol-gel. Os picos de redução em 144-275°C são atribuídos à redução de espécies de CuO superficiais com diferentes interações do CuO com o suporte. O pico em 376°C corresponde à redução simultânea de CuO e/ou CeO₂ [1,23]. Apenas os catalisador CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG) (maior teor de La) apresentou pico referente ao La₂O₂CO₃ e/ou La(OH)₃ em 602°C [60]. Esse mesmo catalisador apresentou redução de céria *bulk* em torno de 781°C.

Figura 4.12 - RTP dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método de sol-gel: (A) CuO/CeO₂(SG), (B) CuO/2CeO₂-1La₂O₃(SG), (C) CuO/1CeO₂-1La₂O₃(SG), (D) CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG).



Na Figura 4.13 são representados, na mesma escala para melhor visualização, todos os perfis de RTP dos catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo sol-gel. A temperatura de redução dos catalisadores CuO/CeO₂(H), CuO/CeO₂(CP) e CuO/CeO₂(SG) são próximos. Os dois primeiros picos do catalisador CuO/CeO₂(SG) estão deslocados para menores valores de temperatura, fato este que pode ser atribuído à maior facilidade de redução desse em relação aos compostos CuO/CeO₂ preparados pelos outros dois métodos. De acordo com as Figuras 4.8, 4.10 e 4.12 também pôde ser observado que o catalisador Cu/CeO₂(SG), dentre os outros dois não promovidos com La, apresenta um pico de redução a mais, indicando que o cobre encontra-se distribuído de forma mais homogênea na superfície dos outros dois.

Figura 4.13 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores com suportes preparados pelo método sol-gel.



Na Tabela 4.5 são apresentados os valores do grau de redução dos catalisadores. O objetivo deste cálculo é saber o quanto foi reduzido de cada catalisador, tomando-se como referência o consumo de hidrogênio teórico necessário para reduzir 100% do catalisador suportado. O cálculo do grau de redução foi realizado com auxílio de curva de calibração do equipamento utilizado. Como já foi dito, o suporte CeO_2 é um material que é reduzido parcialmente ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) com certa facilidade, por isso alguns catalisadores apresentaram grau de redução acima de 100%. Para o cálculo, foram descontados os consumos de hidrogênio advindos da liberação de CO_2 e H_2O resultantes da decomposição de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e/ou $\text{La}(\text{OH})_3$ para assegurar que o cálculo apresentado representa somente o consumo relativo à redução de CuO e de CeO_2 . Os valores obtidos de grau de redução de catalisadores preparados pelos diferentes métodos apresentam resultados distintos.

Nos catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico, o consumo de hidrogênio é maior quando se promove a redução de compostos contendo

lantânio. Além disso, nota-se que ao aumentar o teor de lantânio, aumenta o consumo de hidrogênio, sendo o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ o que apresenta a maior quantidade de H_2 consumido. Esta amostra também apresenta a mais baixa área superficial dentre as que contêm lantânio e foram preparados pelo método hidrotérmico. Esse catalisador apresentou o menor tamanho médio de partícula de CeO_2 (2,8 nm) indicando uma maior redutibilidade desse óxido perante os outros. É perceptível que o grau de redução desses catalisadores guarda relação com o tamanho de partícula de CeO_2 . Quanto menor o tamanho desse óxido, maior é a redutibilidade do catalisador.

Já os catalisadores co-precipitados não apresentaram a mesma tendência dos preparados pela via hidrotérmica. O composto com maior teor de lantânio ($\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$) também apresentou o maior consumo de hidrogênio, enquanto o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$ apresentou menor consumo de H_2 em relação ao $\text{CuO}/2\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$. Provavelmente, esse comportamento deve-se ao maior tamanho médio de partícula de CuO (20,2 nm) desse catalisador em comparação aos que contêm La que foram obtidos pelo mesmo método.

Entre os catalisadores preparados pelo método sol-gel, os maiores valores de consumo de H_2 foram observados com $\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{SG})$ e $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$. Provavelmente, nesses compostos as partículas de CuO estão mais dispersas e são de menor tamanho em relação aos outros oriundos do mesmo método de preparação. Esse resultado está de acordo com o cálculo de tamanho médio de partícula de CuO .

Reduções acima de 100% foram observadas em catalisadores que contêm lantânio. Isso indica que a introdução de La^{3+} pode aumentar a capacidade de armazenamento de oxigênio, principalmente através da criação de defeitos na estrutura da céria. Vários autores constataram que a temperatura de redução deste óxido depende do método de preparação e do tamanho de partícula [16, 104-105].

Na maioria dos catalisadores aqui estudados, nota-se que a adição de La aumenta a redutibilidade, principalmente devido ao menor tamanho de cristalito de CeO_2 , sendo maior a extensão de oxigênio lábeis que podem ser utilizados para a oxidação do CO, por exemplo. No entanto, os catalisadores $\text{CuO}/2\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$ e $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$ apresentaram menores valores de grau de redução em comparação aos catalisadores em geral. Provavelmente deve-se ao maior tamanho de partícula de CuO que bloqueia a estrutura da céria, dificultando a mobilidade de armazenamento e liberação de oxigênio.

Tabela 4.5 - Grau de redução dos catalisadores calcinados.

Amostras	Grau de Redução (%)
CuO/CeO ₂ (H)	75,08
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	99,95
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	141,52
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	145,07
CuO/CeO ₂ (CP)	82,80
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	128,02
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	92,02
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)	149,13
CuO/CeO ₂ (SG)	76,05
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	27,02
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	86,50
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)	57,05

4.1.5 Medida da dispersão e área metálica por redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP)

Os resultados de dispersão e área metálica do cobre são listados na Tabela 4.6. A presença de La nas amostras CuO/CeO₂ provoca diminuição da dispersão e da área metálica, independente do método utilizado para o preparo do suporte. O catalisador CuO/CeO₂(CP) apresentou melhores valores de dispersão e área metálica em relação aos outros catalisadores estudados. A capacidade do lantânio em dispersar os metais foi estudada por vários pesquisadores. Como discutido anteriormente, a adição de La₂O₃ pode reduzir o tamanho das partículas e aumentar a atividade catalítica e a estabilidade, porém a dispersão metálica não é favorecida devido à mais pobre dispersão do La₂O₃ quando presente em altos teores. Esses resultados mostram que a baixa área metálica dos catalisadores que contêm lantânio deve-se à sua baixa área superficial, que leva a uma menor dispersão do CuO. O catalisador CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG) foi o que apresentou a menor área superficial (5 m²/g), alto valor de tamanho de cristalito (16 nm) e, por consequência, a menor área metálica (1,2 m²/g_{cat}). Já os

catalisadores $\text{CuO}/2\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ e $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ são os que apresentam as maiores áreas específica e metálica entre os que contêm La. A via hidrotérmica levou à maior dispersão de CuO (exceto no catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 2\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$) entre os métodos aqui aplicados. Esses dados também são consistentes com os de RTP- H_2 , pois os catalisadores que contêm lantânio apresentam forte interação de CuO com o suporte, sendo reduzidos em temperaturas mais altas e apresentando menores valores de área metálica em comparação aos catalisadores CuO/CeO_2 .

Ao comparar os catalisadores CuO/CeO_2 nota-se que os resultados de s-RTP estão de acordo com os valores de tamanho médio de partículas, pois a amostra CuO/CeO_2 (CP) apresentou partículas menores e, conseqüentemente, maior dispersão de CuO.

Nota-se, através da Tabela 4.6, que cada método leva a valores ótimos em relação à de dispersão e área metálica diferentes nos catalisadores que apresentam lantânio em sua estrutura.

Tabela 4.6 - Dispersão e área específica metálica do cobre dos catalisadores estudados.

Catalisadores	Dispersão (%)	Área metálica ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
$\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{H})$	28,6	14,8
$\text{CuO}/2\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	18,5	9,6
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	21,2	10,9
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 2\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$	10,2	5,3
$\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{CP})$	39,6	20,4
$\text{CuO}/2\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	6,4	3,3
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	4,2	2,2
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$	10,8	5,6
$\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{SG})$	36,4	18,8
$\text{CuO}/2\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	12,0	6,2
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 1\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	14,9	7,7
$\text{CuO}/1\text{CeO}_2\cdot 2\text{La}_2\text{O}_3(\text{SG})$	2,3	1,2

4.1.6 Microscopia de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV dos suportes do CeO_2 calcinados antes da reação e sintetizados pelos métodos: hidrotérmico, co-precipitação e sol gel são apresentados nas Figuras 4.14 a 4.16.

Nas micrografias das Figuras 4.14 a 4.16 observa-se que os suportes apresentam morfologias muito diferentes. O suporte $\text{CeO}_2(\text{CP})$ apresenta estrutura mais homogênea, em relação aos outros dois suportes, com a maioria das partículas em formato esférico. Já o suporte $\text{CeO}_2(\text{SG})$ apresentou partículas aglomeradas sem tamanho definido, com aspecto de gel e com morfologia sem forma definida. Nota-se através dessa técnica que $\text{CeO}_2(\text{H})$ apresenta uma maior área superficial e tamanho de partícula, seguida de $\text{CeO}_2(\text{CP})$ e $\text{CeO}_2(\text{SG})$. Esse resultado está de acordo com os resultados de DRX e S_{BET} . O cálculo do tamanho de partículas de CeO_2 não foi possível ser determinado devido a morfologia não ter forma definida. De acordo com essa análise foi possível constatar que o método de preparação do suporte influencia na morfologia do material.

Figura 4.14 – Imagem obtida por MEV do suporte $\text{CeO}_2(\text{H})$.

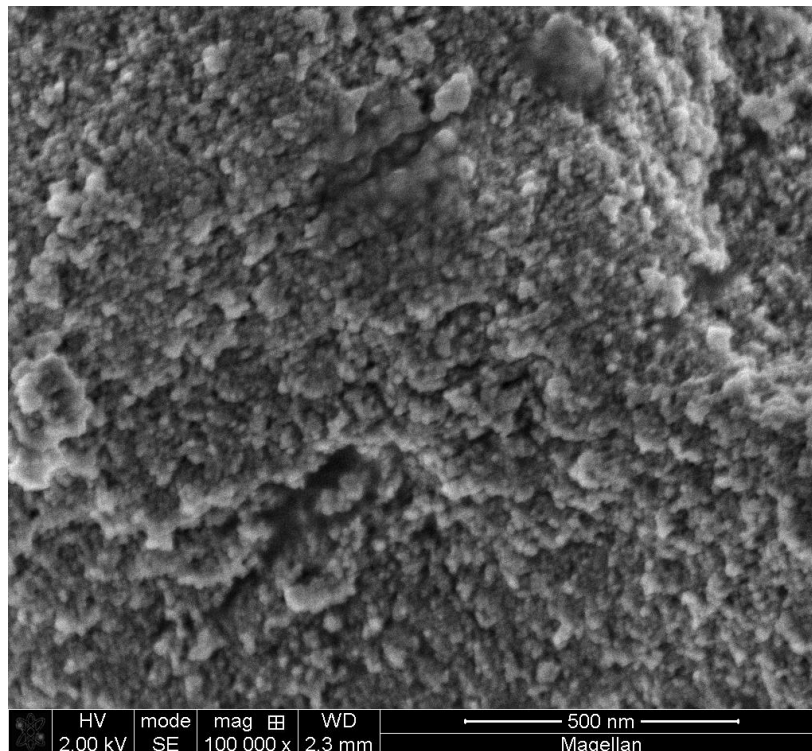


Figura 4.15 – Imagem obtida por MEV do suporte $\text{CeO}_2(\text{CP})$.

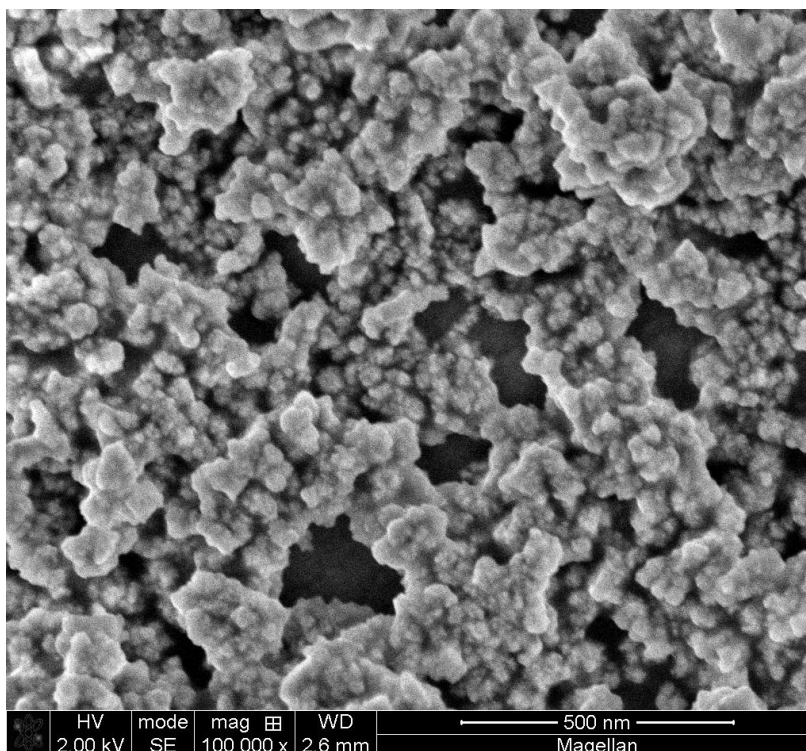
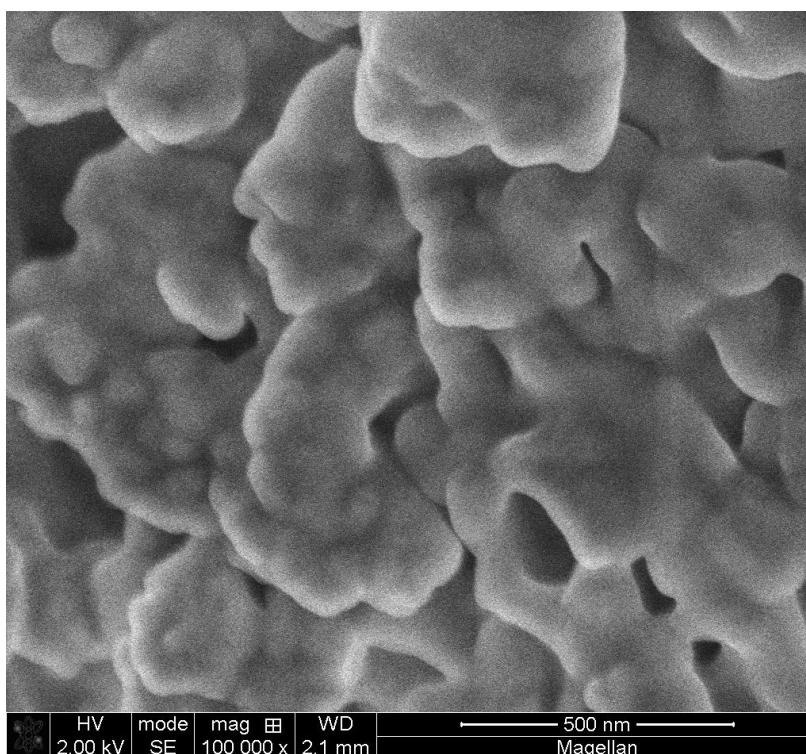


Figura 4.16 – Imagem obtida por MEV do suporte $\text{CeO}_2(\text{SG})$.



4.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores de CuO/CeO₂, preparados pelos métodos hidrotérmico, co-precipitação e sol-gel antes da redução, são apresentados nas Figuras 4.17 a 4.19.

Figura 4.17 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de CuO/CeO₂(H) calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.

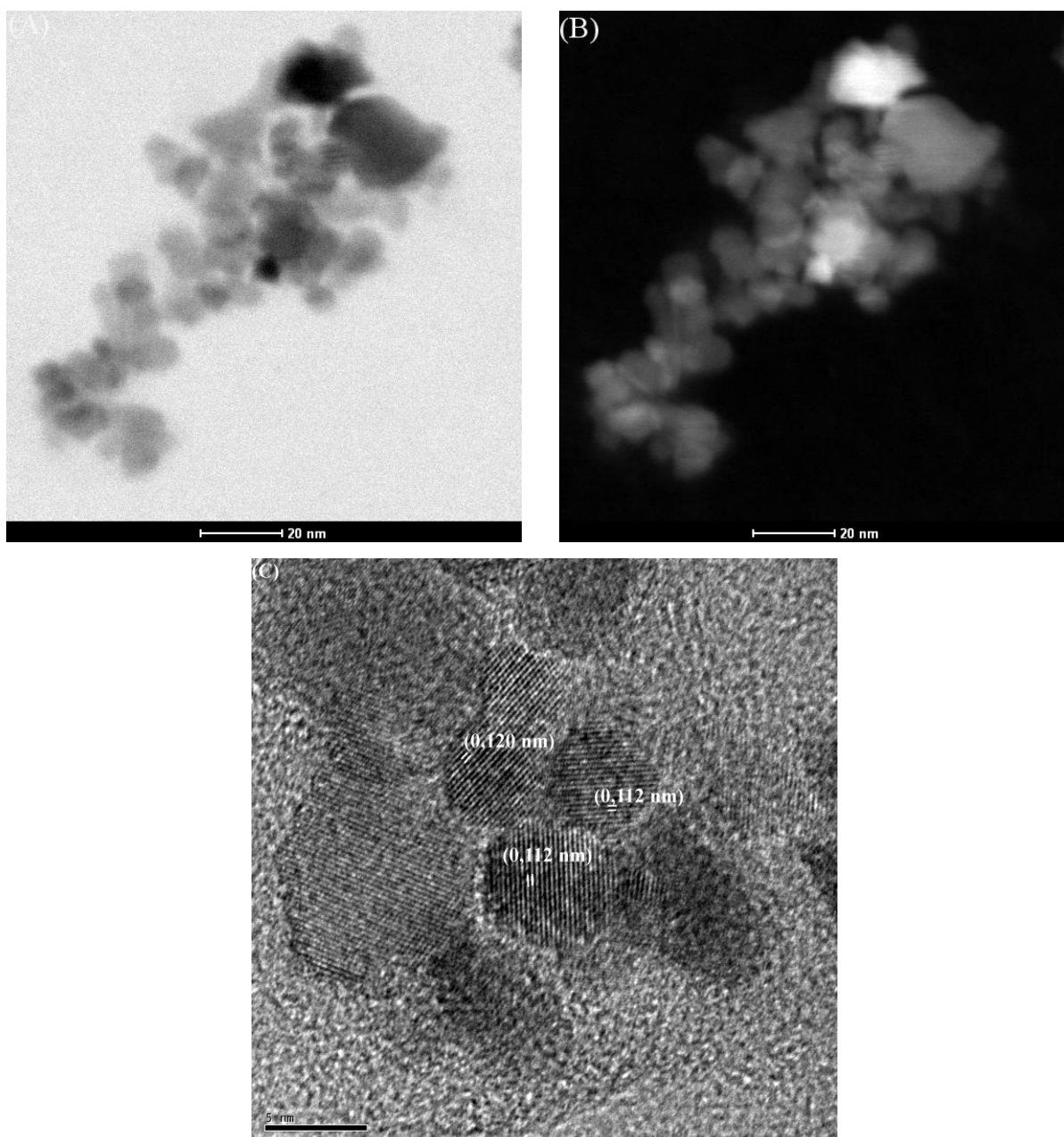


Figura 4.18 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de $\text{CuO/CeO}_2(\text{CP})$ calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.

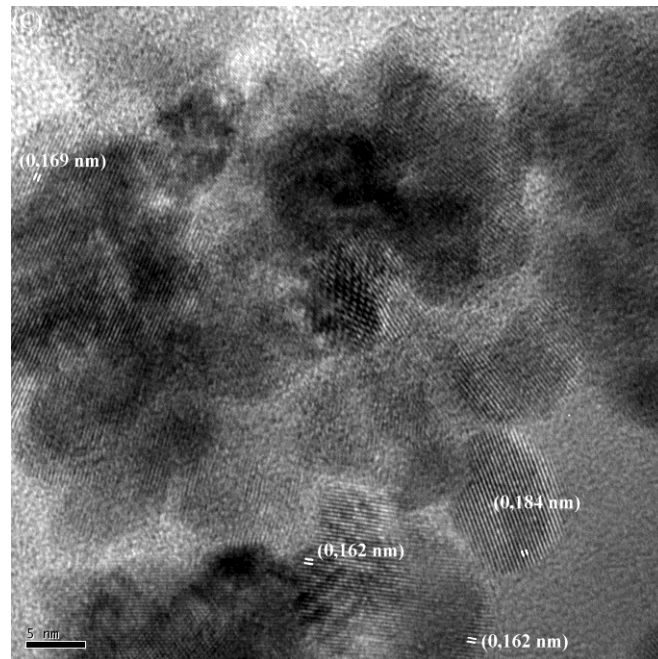
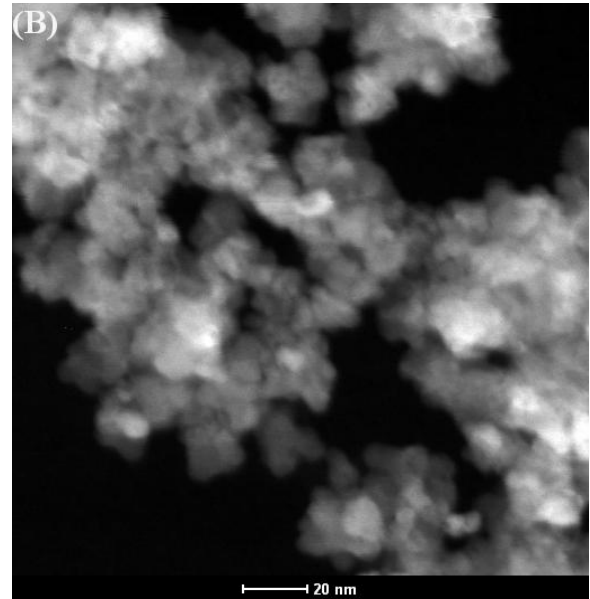
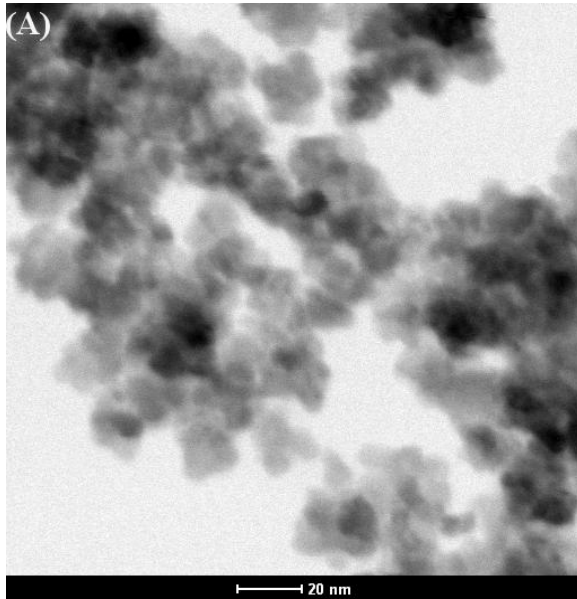
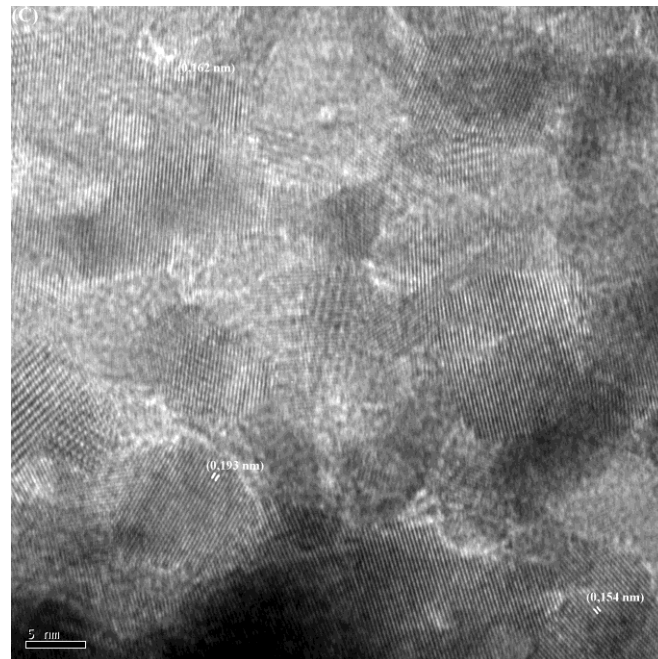
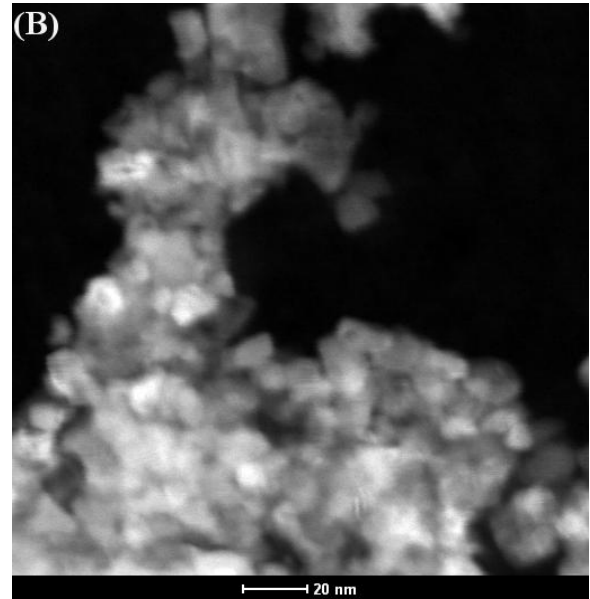
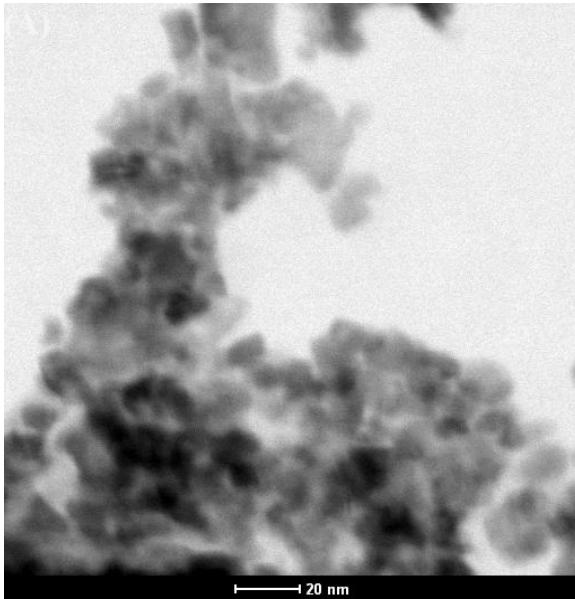


Figura 4.19- Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de $\text{CuO/CeO}_2(\text{SG})$ calcinada. (A) MET com resolução de 20 nm (campo claro); (B) MET com resolução de 20 nm (campo escuro); (C) MET com resolução de 5 nm.



Não foi possível realizar o cálculo de distribuição de tamanho de partículas para os catalisadores devido à sobreposição das partículas de CuO e/ou CeO₂. A obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão é um desafio grande quando se trata de suportes à base de cério, lantânio e zircônio. Por se tratarem de matrizes pesadas, o contraste nas imagens é bastante prejudicado. Os grãos maiores observados podem ser resultantes de aglomeração de partículas, que aparecem mais escuras nas imagens devido ao contraste de massa-espessura. Além disso, a diferença de contraste observada entre as partículas menores está relacionada com a orientação das mesmas, ou seja, quanto mais orientada com o feixe mais escura esta aparecerá (contraste de difração).

Nas Figuras 4.17 C, 4.18 C e 4.19 C, observamos imagens de MET de várias nanopartículas das amostras de CuO/CeO₂. Para a amostra CuO/CeO₂(H) as distâncias interplanares calculadas (0,112 e 0,120 nm) indicam a formação da fase cúbica de CeO₂. Para a amostra CuO/CeO₂(CP), além da fase cúbica da CeO₂ também foram encontradas partículas relacionadas à fase monoclinica do CuO. As distâncias interplanares da amostra CuO/CeO₂(CP) são iguais a 0,162 nm na amostra CeO₂ e 0,169 e 0,184 nm para a na monoclinica do CuO. Na amostra CuO/CeO₂(SG) foram encontradas apenas partículas de CeO₂ do tipo fluorita. Esses resultados estão de acordo com os de DRX. Por meio da observação da Figura 4.19 C pode-se verificar que as partículas de CuO encontram-se parcialmente envolvidas pelo suporte.

Através dessa análise pode observar que a geometria das amostras nas quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico e co-precipitação apresentam partículas esféricas e que as preparadas pelo método sol-gel não apresenta forma definida, apresentando partículas bastante aglomeradas. Esses resultados estão de acordo com os de MEV.

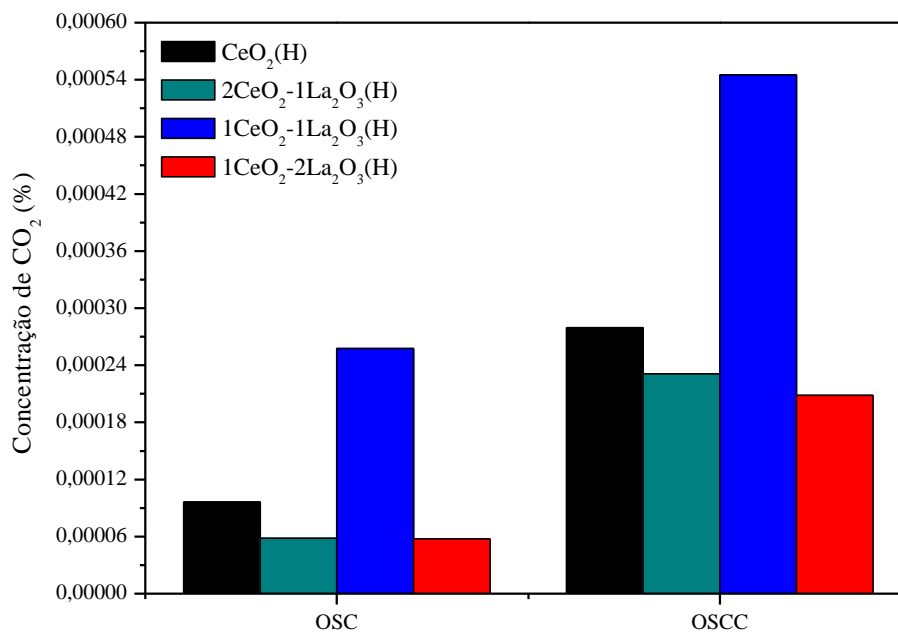
4.1.8 Capacidade de Estocagem de Oxigênio (OSC).

Na Figura 4.20 são apresentados os valores da capacidade de estocagem de oxigênio do primeiro pulso de CO (OSC) e da soma dos 10 pulsos totais (OSCC).

O óxido de cério é conhecido pela sua alta capacidade de trocar oxigênio. Assim, este composto apresenta-se como uma boa alternativa para o uso como suporte em catálise. A adição de La em catalisadores suportados em CeO_2 leva à formação de vacâncias na rede desta que, por sua vez, aumenta a mobilidade do oxigênio.

Os resultados das medidas de capacidade de estocagem de oxigênio indicam que os suportes $\text{CeO}_2(\text{H})$ e $1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ são os que apresentam os maiores valores, tanto para a OSC quanto para OSCC, sendo os catalisadores suportados nestes compostos os mais ativos na reação da *Shift*. Esse resultado mostra que a presença de lantânio no suporte $1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ elevou a capacidade de estocagem de oxigênio, efeito este associado à geração de vacâncias.

Figura 4.20: Valores de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC).



4.1.9 Avaliação dos catalisadores na Reação de deslocamento gás-água:

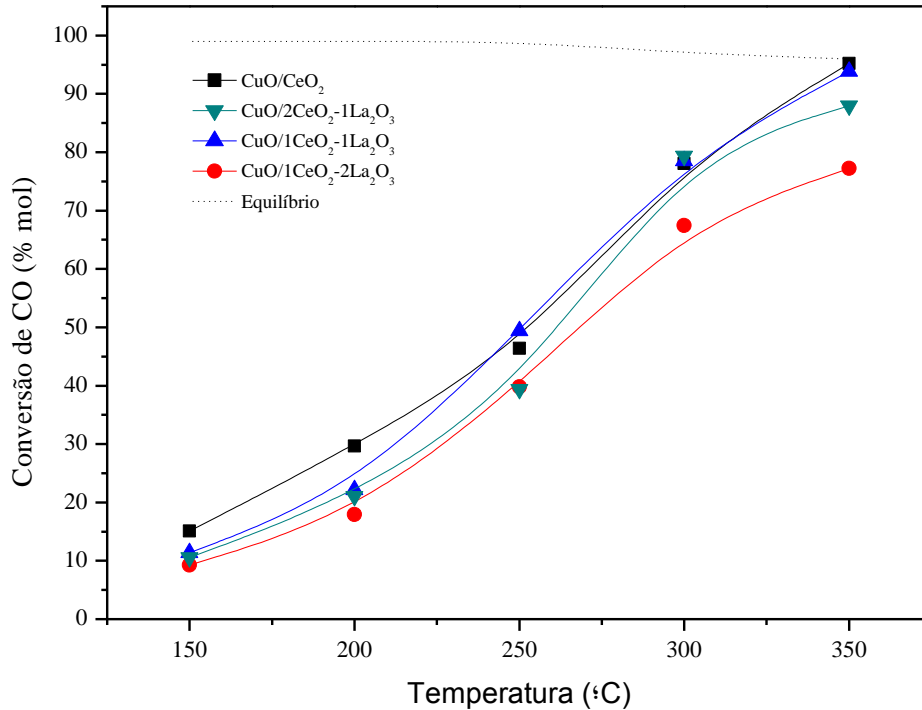
É de suma importância a realização de testes nas condições ideais e reais para verificar a diferença de comportamento dos catalisadores em ambas as condições. Por isso, nesse trabalho as duas situações foram abordadas.

4.1.9.1 Reação ideal da *Shift*

Como apresentado na seção 3, os testes catalíticos foram realizados sob a razão molar de reagentes na alimentação do reator (CO:H₂O igual a 1:5) mantendo-se constante a vazão de CO (5 ml/min). É importante salientar que a reação ideal é aquela onde só os reagentes que participam da reação de *shift* estão presentes, ou seja, os gases que saem do reformador como metano e hidrogênio, entre outros, não são adicionados na alimentação do reator. Neste teste, avalia-se o catalisador para a reação de *shift* sem interferência de outros gases, evitando reações paralelas ou consecutivas.

Na Figura 4.21 são apresentadas as conversões de CO em função da temperatura, utilizando catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico.

Figura 4.21 - Reação ideal da *Shift* sobre catalisadores que os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico.



Através da Figura 4.21 pode-se observar que o comportamento dos catalisadores na reação ideal de *Shift* está de acordo com os resultados da análise de s-RTP, indicando que a atividade catalítica pode ser relacionada à área metálica e à dispersão. Nota-se que abaixo de 250°C e em 350°C o catalisador mais ativo foi o CuO/CeO₂(H) e na faixa de temperatura de 250-350°C o catalisador mais ativo foi o CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H). As conversões de monóxido de carbono sobre o catalisador Cu/1CeO₂-2La₂O₃(H), em todas as temperaturas, são menores em relação aos outros catalisadores. Isso pode estar relacionado às baixas áreas metálica e superficial apresentada por este sólido. Além disso, nota-se que os catalisadores CuO/2CeO₂-1La₂O₃(H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) apresentaram bom desempenho catalítico, acima de 250°C, que pode ser atribuído também a alta redutibilidade desses catalisadores que foram constatados na análise de RTP-H₂ através do cálculo do grau de redução.

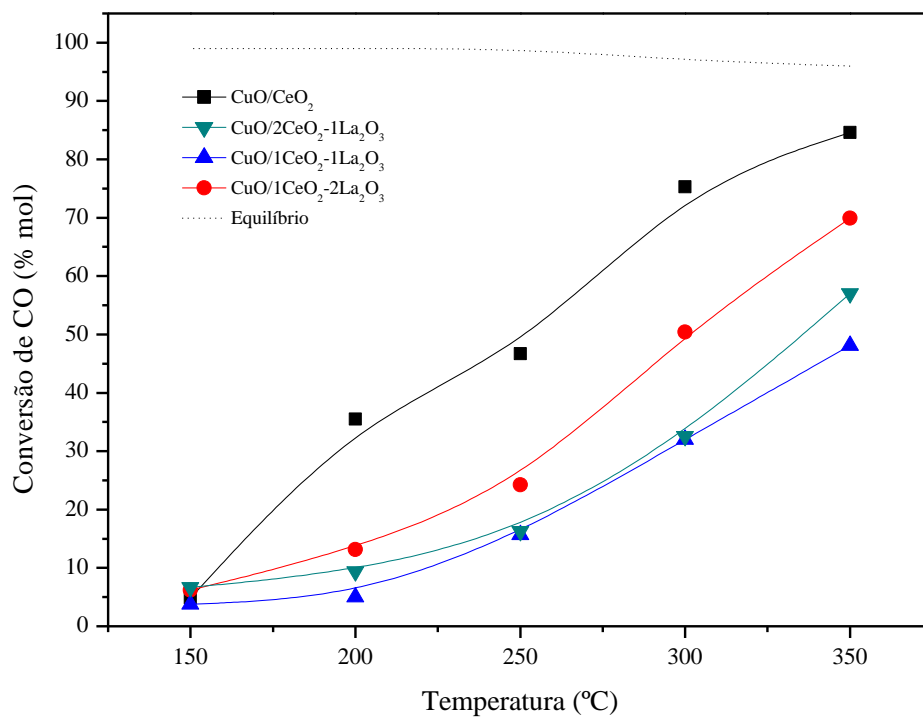
Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados da conversão de CO em função da temperatura dos catalisadores estudados, para melhor comparação.

Tabela 4.7- Conversão de CO para a reação ideal da *Shift* para os catalisadores nos quais o suporte foram preparados pelo método hidrotérmico em função da temperatura.

Catalisadores	Conversão de CO (% molar)				
	350°C	300°C	250°C	200°C	150°C
CuO/CeO ₂ (H)	95	78	46	30	15
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	88	79	39	21	11
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	94	79	49	22	11
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	77	67	40	18	9

Na Figura 4.22 são apresentadas as conversões de CO em função da temperatura para os catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação, testados nas mesmas condições dos catalisadores cujos suportes foram preparados pelo método hidrotérmico.

Figura 4.22- Reação ideal da *Shift* dos catalisadores que o suporte foram preparados pelo método de co-precipitação.



Através desses resultados percebe-se, que acima de 200°C, o desempenho dos catalisadores pode estar relacionado à área metálica, dispersão e tamanho médio de partícula de CuO. Quanto maior a área metálica maiores são as conversões de CO, a uma determinada temperatura. O catalisador CuO/CeO₂(CP) apresentou o melhor desempenho catalítico sendo o que apresentou maiores valores de área metálica e dispersão e menor tamanho médio de partícula de CuO. Sun et. al. [3] perceberam em seus estudos, que ao utilizar um excesso de lantânio (maior do que a razão estequiométrica para a formação da solução sólida), que a formação de compostos contendo lantânio (La(OH)₃, La₂O₂CO₃) podem reduzir a área metálica e dispersão do cobre, diminuindo a atividade do catalisador. Como foi verificado, através da análise de DRX, os catalisadores que contêm lantânio preparados por co-precipitação apresentaram em sua composição o composto La₂O₂CO₃ que possivelmente pode estar contribuindo para a diminuição da área metálica e dispersão. Esse composto pode estar recobrando os sítios ativos do cobre, diminuindo a atividade catalítica. Além disso, o tamanho médio de partículas de CuO provavelmente está influenciando na atividade do sistema catalítico sendo os dois catalisadores mais ativos foram os que apresentam menores valores.

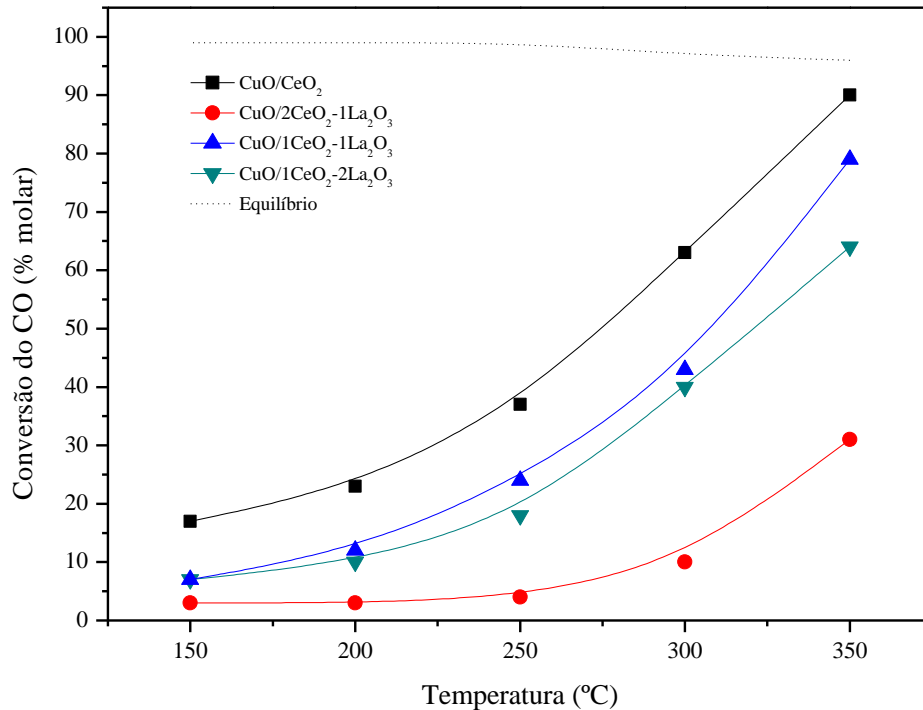
Na Tabela 4.8 são apresentadas as conversões de CO em função da temperatura, para os catalisadores que os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação, para melhor visualização.

Tabela 4.8 - Conversão de CO para a reação ideal da *Shift* para os catalisadores nos quais o suporte foram preparados pelo método de co-precipitação em função da temperatura.

Catalisadores	Conversão de CO (% molar)				
	350°C	300°C	250°C	200°C	150°C
CuO/CeO ₂ (CP)	85	75	47	36	5
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	57	33	16	9	7
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (CP)	48	32	16	5	4
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (CP)	70	50	24	13	6

Na Figura 4.23 são apresentadas as conversões de CO em função da temperatura para os catalisadores que os suportes foram preparados pelo método sol gel, nas mesmas condições testadas para os outros catalisadores.

Figura 4.23 - Reação ideal da *Shift* dos catalisadores que o suporte foram preparados pelo método sol gel.



Todos os catalisadores que contêm La, em toda faixa de temperatura, apresentaram menor atividade catalítica em comparação ao catalisador não promovido. O catalisador CuO/CeO₂(SG) apresenta as melhores atividades catalíticas, pois apresenta maiores valores de área metálica e dispersão. Além desses fatores, que contribuem para o desempenho catalítico, o tamanho médio de partícula de CuO pode contribuir para a maior atividade catalítica, pois os catalisadores mais ativos (CuO/CeO₂(SG) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(SG)) foram os que apresentaram os maiores valores.

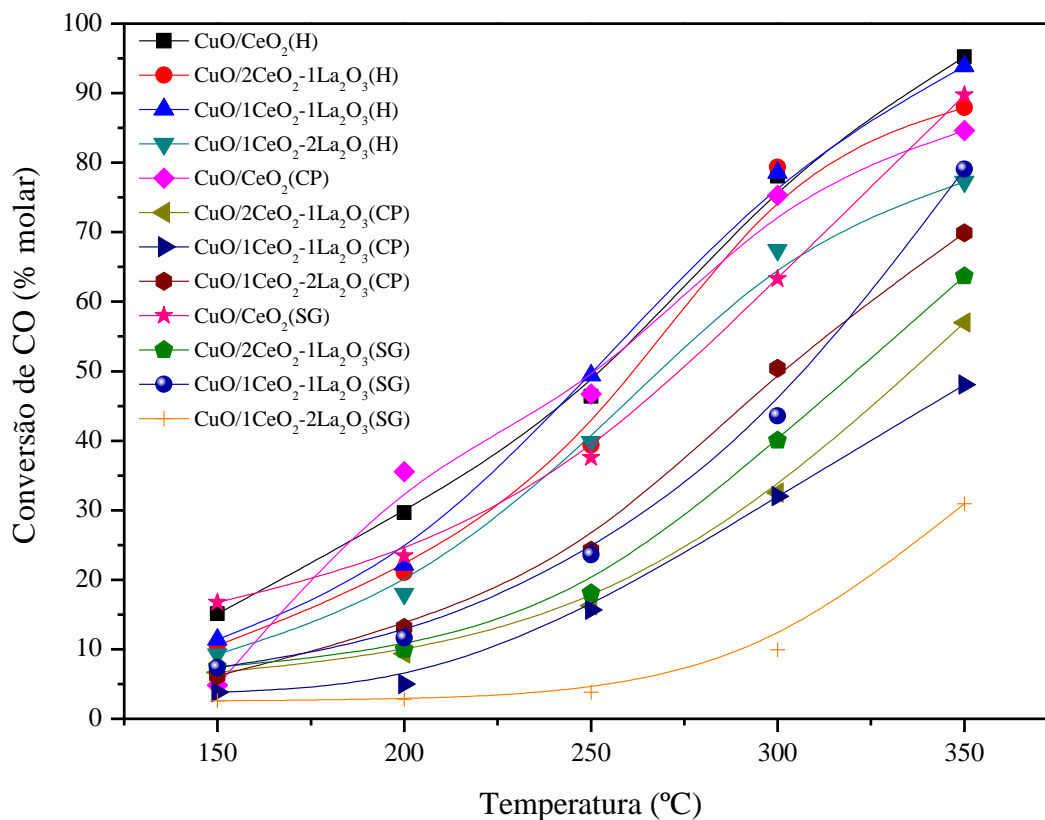
Na Tabela 4.9 são apresentadas as conversões de CO em função da temperatura, para os catalisadores que os suportes foram preparados pelo método sol-gel, para melhor comparação.

Tabela 4.9 - Conversão de CO para a reação ideal da *Shift* para os catalisadores nos quais o suporte foram preparados pelo método de sol-gel em função da temperatura.

Catalisadores	Conversão de CO (% molar)				
	350°C	300°C	250°C	200°C	150°C
CuO/CeO ₂ (SG)	90	63	37	23	17
CuO/2CeO ₂ .1La ₂ O ₃ (SG)	64	40	18	10	7
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (SG)	79	43	24	12	7
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (SG)	31	10	4	3	3

Na Figura 4.24 são apresentados os resultados de conversão de CO de todos os catalisadores, para melhor visualização do desempenho catalítico. Pode-se observar que os preparados pelo método hidrotérmico são mais ativos em toda faixa de temperatura. Além disso, os catalisadores que não contêm La, dos três métodos de preparação do suporte, apresentaram os maiores desempenhos catalíticos. Assim, nota-se que não apenas um, mas vários fatores têm influência simultânea na atividade catalítica. Fica evidente que a área específica é um dos fatores importantes para um bom desempenho catalítico. Os catalisadores cujos suportes foram preparados pelo método hidrotérmico apresentaram maiores valores de área específica, sendo os mais ativos para a reação ideal da *Shift*. Provavelmente esses são mais resistentes à ocorrência de sinterização das partículas de cobre durante o processo reacional. Outro fator que exerce influência na atividade catalítica é a área metálica. Todos os três catalisadores CuO/CeO₂ apresentam os mais altos valores de área, contribuindo assim para o melhor desempenho catalítico. Por outro lado, o catalisador CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG) foi o que apresentou o pior desempenho. Isso pode ser relacionado com os menores valores de área específica e área metálica apresentados por este catalisador dentre os outros. Estes resultados confirmam resultados semelhantes obtidos por pesquisadores que relatam que os processos de preparação afetam algumas propriedades de materiais baseados em céria, tais como atividade catalítica, área superficial, tamanho de partícula, fase formada, capacidade de liberação e estocagem de oxigênio (OSC) [6, 47, 66].

Figura 4.24 - Conversão de CO em função da temperatura para a reação ideal de deslocamento gás-água para todos os catalisadores estudados.



A Figura 4.25 apresenta a razão molar H_2/CO durante a WGS ideal em função da temperatura, para todos os catalisadores. A razão molar H_2/CO diminui com a redução da temperatura de reação. Esse comportamento já era esperado, pois a conversão de CO na WGS é menor em baixas temperaturas. Nota-se que o catalisador $CuO/1CeO_2-1La_2O_3(H)$ foi o que apresentou maior razão molar H_2/CO , pois foi o que apresentou maior produção de hidrogênio na temperatura de 350°C.

Também foram realizados ensaios reacionais de WGS ideal com os suportes dos dois catalisadores mais ativos, acima de 200°C, de cada método de preparação. As curvas de conversão de CO, apresentados na Figura 4.26, indicam baixas atividades catalíticas, sempre inferiores a 4%. Nota-se também que os suportes CeO_2 exibem desempenho um pouco superiores aos promovidos com lantânio. Destes resultados constata-se que o suporte é praticamente inativo, mas promove substancialmente a atividade do cobre como observado através da Figura 4.24.

Figura 4.25 - Razão molar H_2/CO dos catalisadores testados na WGS ideal em função da temperatura. (A) $CuO/CeO_2(H)$; (B) $CuO/2CeO_2-1La_2O_3(H)$; (C) $CuO/1CeO_2-1La_2O_3(H)$; (D) $CuO/1CeO_2-2La_2O_3(H)$; (E) $CuO/CeO_2(CP)$; (F) $CuO/2CeO_2-1La_2O_3(CP)$; (G) $CuO/1CeO_2-1La_2O_3(CP)$; (H) $CuO/1CeO_2-2La_2O_3(CP)$; (I) $CuO/CeO_2(SG)$; (J) $CuO/2CeO_2-1La_2O_3(SG)$; (K) $CuO/1CeO_2-1La_2O_3(SG)$; (L) $CuO/1CeO_2-2La_2O_3(SG)$.

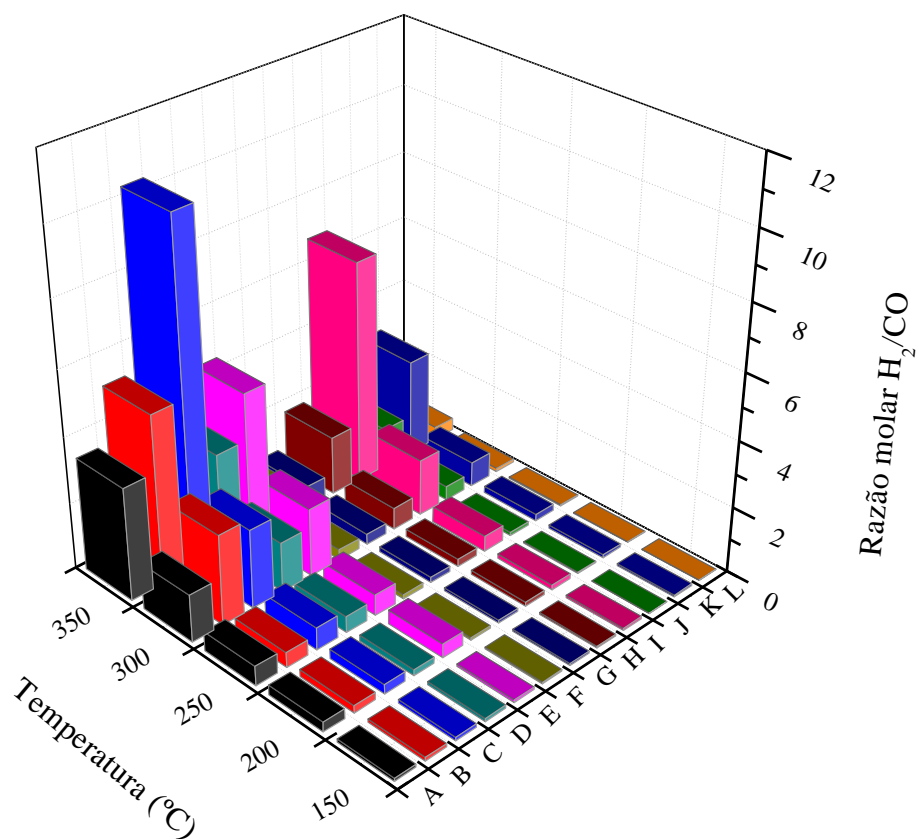
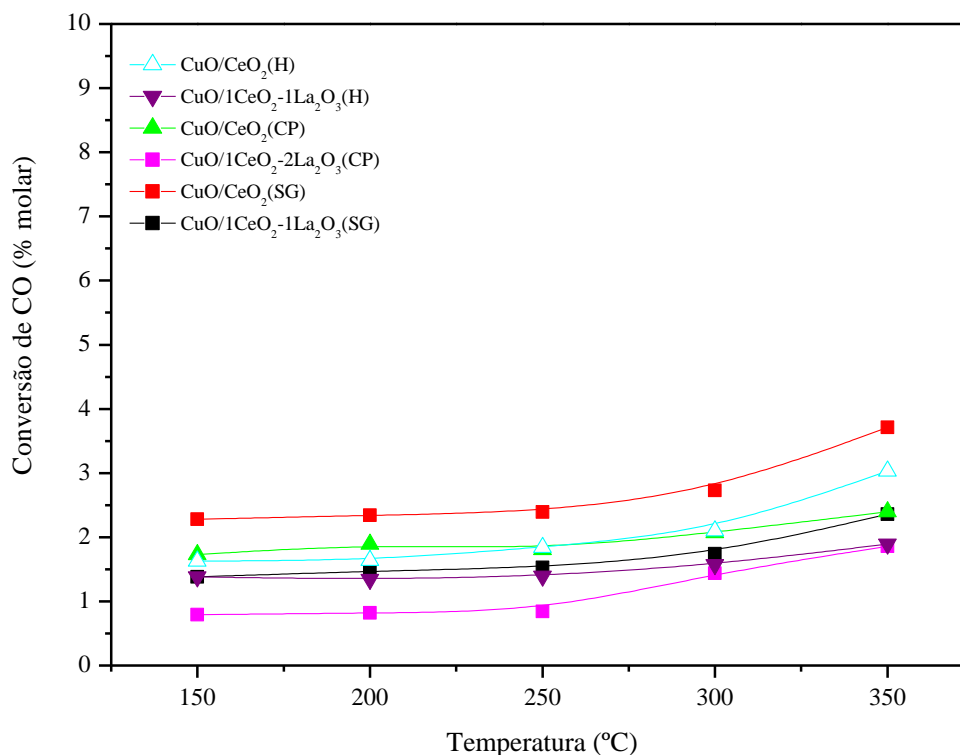
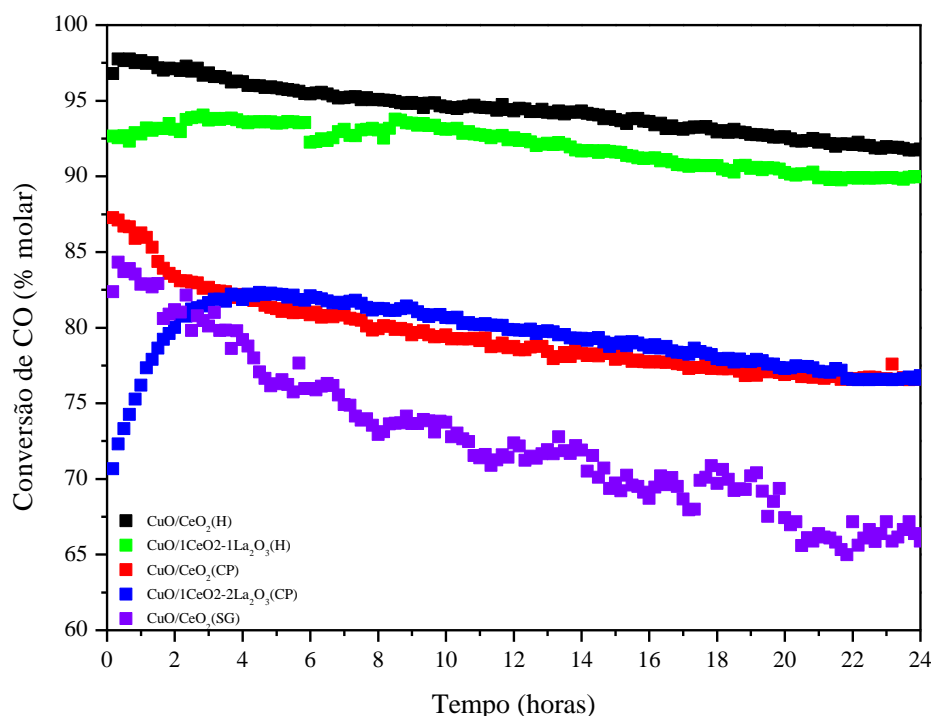


Figura 4.26 - Conversão de CO em função da temperatura para a reação com razão molar CO:H₂O da alimentação igual a 1:5 para os suportes calcinados.



Para realização de testes de estabilidade na situação de WGS ideal, foram escolhidos os catalisadores CuO/CeO₂ obtidos através dos três métodos de preparação e os catalisadores que com lantânio obtidos através dos métodos hidrotérmico e co-precipitação que se mostraram mais ativos. Assim, foram testados os catalisadores CuO/CeO₂(H), CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H), CuO/CeO₂(CP) e CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP) e CuO/CeO₂(SG). Os resultados são apresentados na Figura 4.27. As condições utilizadas para essa reação foram: razão molar CO:H₂O igual a 1:5, temperatura de 350°C e tempo de reação de 24 horas.

Figura 4.27 - Conversão de CO versus tempo de reação a 350°C. Condições de Reação de *Shift* Ideal: razão molar CO:H₂O igual à 1:5; temperatura de reação: 350°C; duração 24 horas.

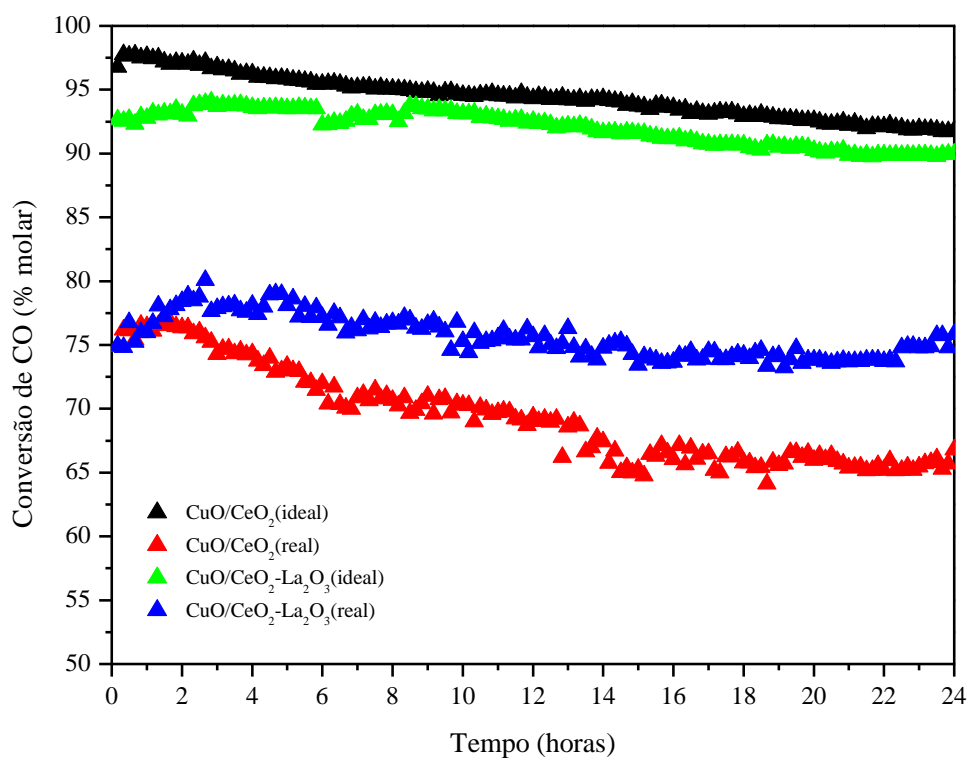


Confirmando os resultados anteriores, os catalisadores preparados pelo método hidrotérmico foram os que apresentaram maiores atividades catalíticas durante as 24 horas de reação. Durante esse período, os catalisadores CuO/CeO₂(H), CuO/CeO₂(CP), CuO/CeO₂(SG) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) apresentaram queda de conversão de CO respectivamente de 4,9%, 10,5%, 16,5% e 2,6%. Já o catalisador CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP) inicialmente apresentou aumento de conversão de CO igual a 6,1% (5 primeiras horas de reação), seguido de uma queda de aproximadamente 5,5%. Nota-se que os catalisadores nos quais os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico sofreram menos com desativação durante toda a reação. É importante observar a contribuição do lantânio em catalisadores de céria. Tanto no método de co-precipitação quanto no hidrotérmico, pois a adição de La levou a melhoras na estabilidade do catalisador. A desativação observada dos catalisadores de CuO/CeO₂ provavelmente se deve à sinterização do cobre na temperatura testada (350°C), pois esta pode começar a ocorrer em temperaturas acima de 300°C.

4.1.9.2 Comparação entre as reações de *shift* real e ideal

Além dos testes catalíticos com a WGSR ideal, também foram realizados testes com a WGSR real utilizando os catalisadores CuO/CeO₂ (H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃ (H), que foram os mais ativos na reação de estabilidade da WGSR ideal. Estes resultados são apresentados na Figura 4.28.

Figura 4.28 - Conversão de CO versus tempo de reação a 350°C. Condições de Reação de *Shift* Real: razão molar CO:H₂O igual à 1:5; alimentação no reator: 10% CO, 12% CO₂, 60% H₂ e N₂-balanço, temperatura de reação: 350°C; duração 24h.



A presença de CO_2 e H_2 na alimentação foi negativa na conversão de CO , em todo o período de reação. Uma queda já era esperada, pois a adição de produtos na alimentação provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido da reação inversa. Segundo vários autores, o CO_2 pode provocar a formação de espécies de carbonato na superfície da céria, as quais bloqueiam os sítios ativos na interface CuO-CeO_2 . A perda de atividade também pode estar relacionada à maior sinterização do catalisador na presença de maior concentração de CO_2 [16].

O catalisador $\text{CuO/CeO}_2(\text{H})$ apresentou queda de atividade na reação real igual a 8,12%, maior que na reação ideal, na qual a queda foi de 4,97% durante as 24 horas de reação). O CO_2 pode estar competindo pelos sítios ativos com o CO , diminuindo a conversão deste reagente [16].

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores de área específica dos catalisadores testados após a WGSR ideal (em função da temperatura e estabilidade) e WGSR real (estabilidade).

Tabela 4.10 - Áreas específicas dos catalisadores testados após as reações ideal e real durante 24 horas.

Amostras	S_{BET}^* ($m^2 g_{cat}^{-1}$)	S_{BET}^{ideal} ($m^2 g_{cat}^{-1}$)	S_{BET}^{real} ($m^2 g_{cat}^{-1}$)
CuO/CeO₂(H)	60	50	56
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(H)	68	-	-
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H)	55	55	55
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(H)	18	-	-
CuO/CeO₂(CP)	48	64	-
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(CP)	9	-	-
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(CP)	9	-	-
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(CP)	8	13	-
CuO/CeO₂(SG)	36	ND	-
CuO/2CeO₂-1La₂O₃(SG)	ND	-	-
CuO/1CeO₂-1La₂O₃(SG)	ND	-	-
CuO/1CeO₂-2La₂O₃(SG)	ND	-	-

S_{BET}^* = área específica BET dos catalisadores após reação ideal em função da temperatura.

S_{BET}^{ideal} = área específica BET dos catalisadores após reação ideal durante 24 horas.

S_{BET}^{real} = área específica BET dos catalisadores após reação real durante 24 horas.

ND = Não determinado

Ao comparar os resultados da área específica da Tabela 4.2 com a Tabela 4.10 nota-se a diminuição da área específica de todos os catalisadores após a reação ideal em função da temperatura. No caso dos catalisadores que os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico, o catalisador que não contém La apresentou a maior queda em relação aos catalisadores promovidos, em torno de $30 m^2 g_{cat}^{-1}$. Já o catalisador CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) apresentou menor queda (em torno de $2 m^2 g_{cat}^{-1}$) indicando que esse catalisador apresentou o menor processo de sinterização das partículas metálicas do cobre e do suporte. Esse processo leva à desativação pela diminuição de área de sítios catalíticos expostos. Além disso, esse catalisador também apresentou baixa perda de área específica após a reação de estabilidade

ideal e real em torno de $2 \text{ m}^2_{\text{gcat}}^{-1}$ para ambas as reações. Isso indica que para esse catalisador praticamente não ocorre o processo de sinterização mesmo quando os gases CO_2 e H_2 são adicionados na corrente de alimentação. Portanto pode se dizer que esse catalisador é o mais resistente à sinterização em comparação aos catalisadores em que os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico durante toda reação em função da temperatura e também para as reações de estabilidade (real e ideal).

Já os catalisadores que os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação apresentaram menor queda de área específica após reação em relação aos catalisadores hidrotérmicos na WGS ideal em função da temperatura. Além disso, a adição de La no catalisador $\text{CuO/CeO}_2(\text{CP})$ evitou a sinterização dos sítios ativos sendo o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$ o que apresentou menor perda ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior atividade em comparação aos que contêm lantânio. Os sítios ativos dos catalisadores mais ativos ($\text{CuO/CeO}_2(\text{CP})$ e $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$) estão mais dispersos em relação aos outros catalisadores que os suportes foram preparados pelo método de co-precipitação. Esse resultado pode ser confirmado através dos resultados de s-RTP. Já para os testes de estabilidade ideal dos catalisadores preparados por esse método foi possível identificar um aumento da área específica dos catalisadores tanto no catalisador $\text{CuO/CeO}_2(\text{CP})$ de $10\text{m}^2_{\text{gcat}}^{-1}$ quanto no catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3(\text{CP})$ de $4\text{m}^2_{\text{gcat}}^{-1}$. Esse aumento pode ser devido à aglomeração das espécies de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ durante a reação ideal de estabilidade aumentando assim a área específica desses catalisadores.

4.1.10 Experimentos *in situ*

A técnica espectroscópica (XAS) e cristalográfica (DRX) aplicados a experimentos *in situ* são métodos que fornecem importantes informações a respeito de composição eletrônica (estado de oxidação), de fase e de estrutura (distâncias interatômicas) em tempo real durante uma reação, as quais não podem ser cobertas por técnicas estáticas [106].

4.1.10.1 Difração de Raios X *in situ* durante a RTP-H₂ e WGSR (ideal e real)

Nas Figuras 4.29 a 4.32 são apresentados os resultados de DRX em tempo real durante a RTP-H₂ e durante a WGSR (ideal e real) dos catalisadores no qual os suportes foram preparados pelo método hidrotérmico. Através dessa análise foi possível verificar a presença da fase cúbica de CeO₂ do tipo fluorita em todos os catalisadores e em diferentes temperaturas testadas indicando que a céria é estável nas condições de reação WGS.

Figura 4.29- XPD *in situ* para o catalisador CuO/CeO₂(H); (A) ativação com H₂ a 300°C; (B) WGS ideal a 350°C; (C) WGS real a 350°C. (◊ CeO₂; ◆ CuO; ● Cu⁰).

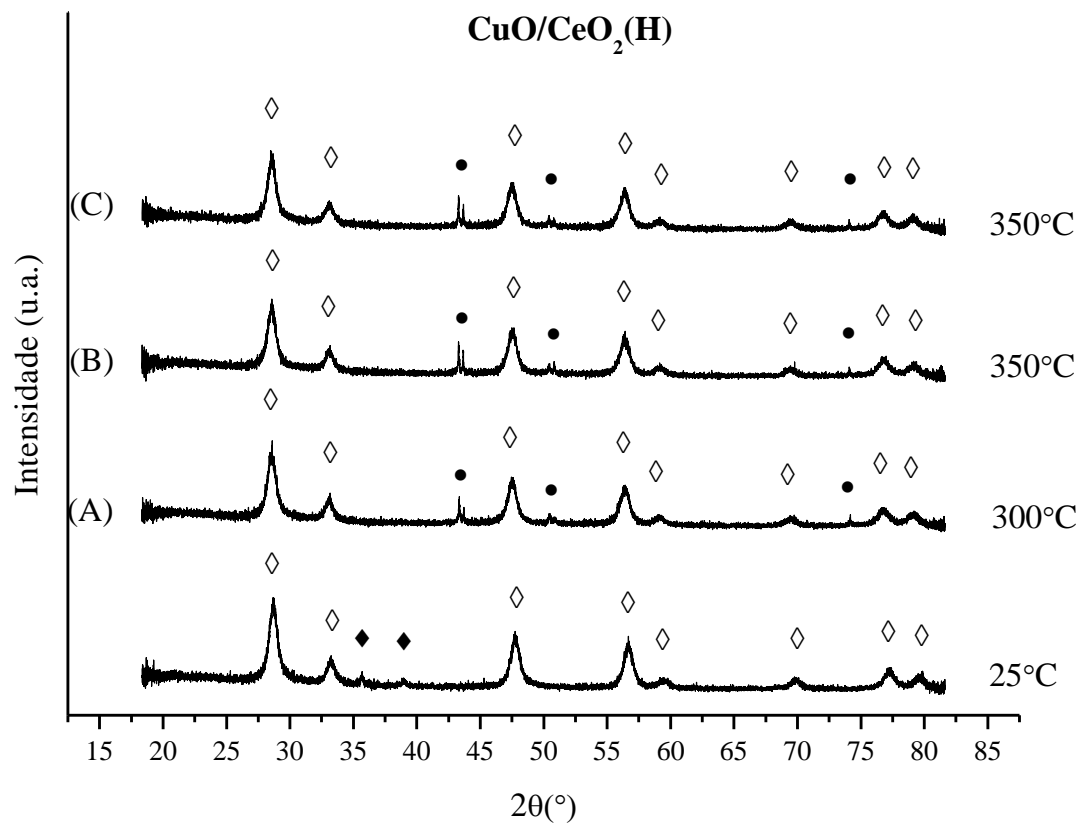


Figura 4.30 - XPD *in situ* para o catalisador $\text{CuO}/2\text{CeO}_2\text{-1La}_2\text{O}_3(\text{H})$; (A) ativação com H_2 a 300°C ; (B) WGSR ideal a 350°C ; (C) WGSR real a 350°C . (\diamond CeO_2 ; \blacklozenge CuO ; \bullet Cu^0 ; Δ La_2O_3 ; \circ $\text{La}(\text{OH})_3$).

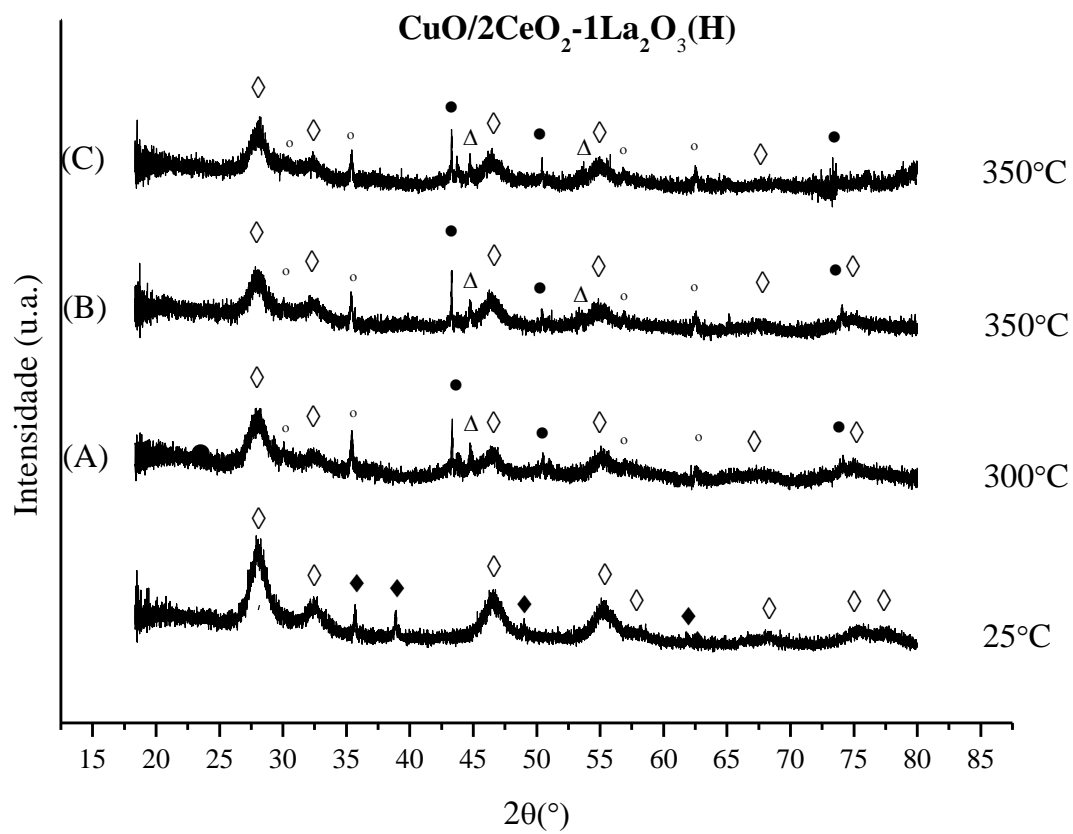


Figura 4.31: XPD *in situ* para o catalisador CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H); (A) ativação com H₂ a 300°C; (B) WGS ideal a 350°C; (C) WGS real a 350°C. (◊ CeO₂; ◆ CuO; ● Cu⁰; △ La₂O₃; ° La(OH)₃).

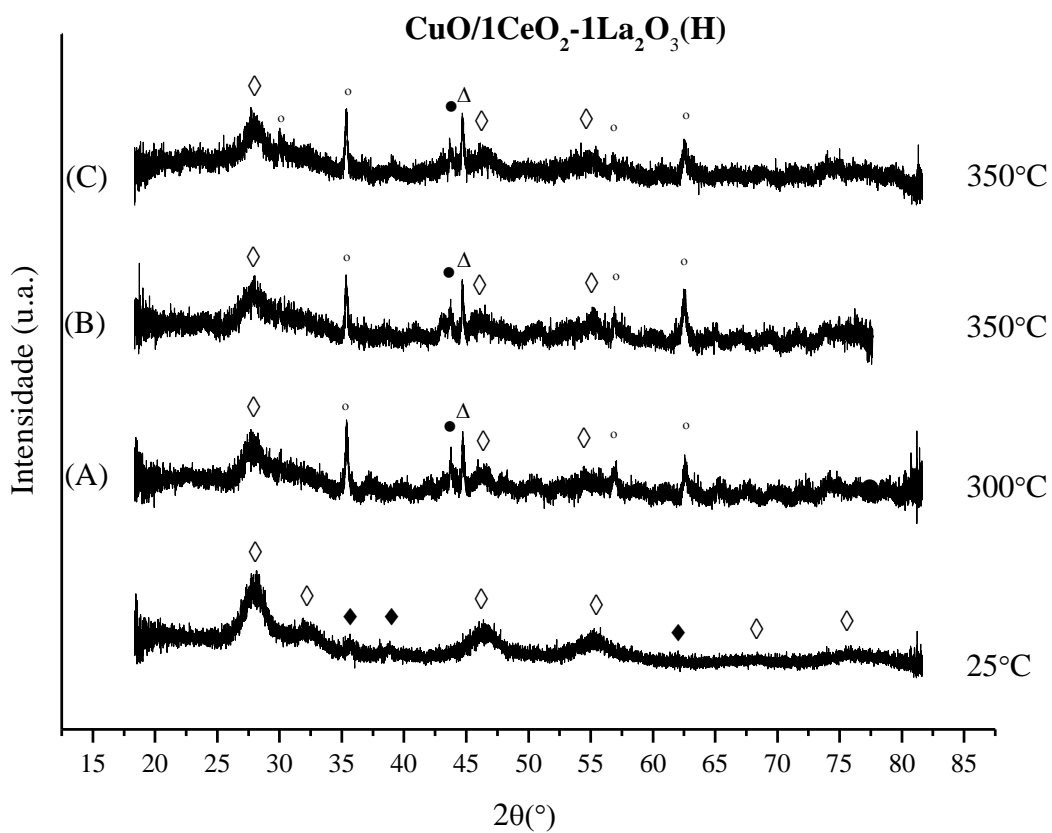
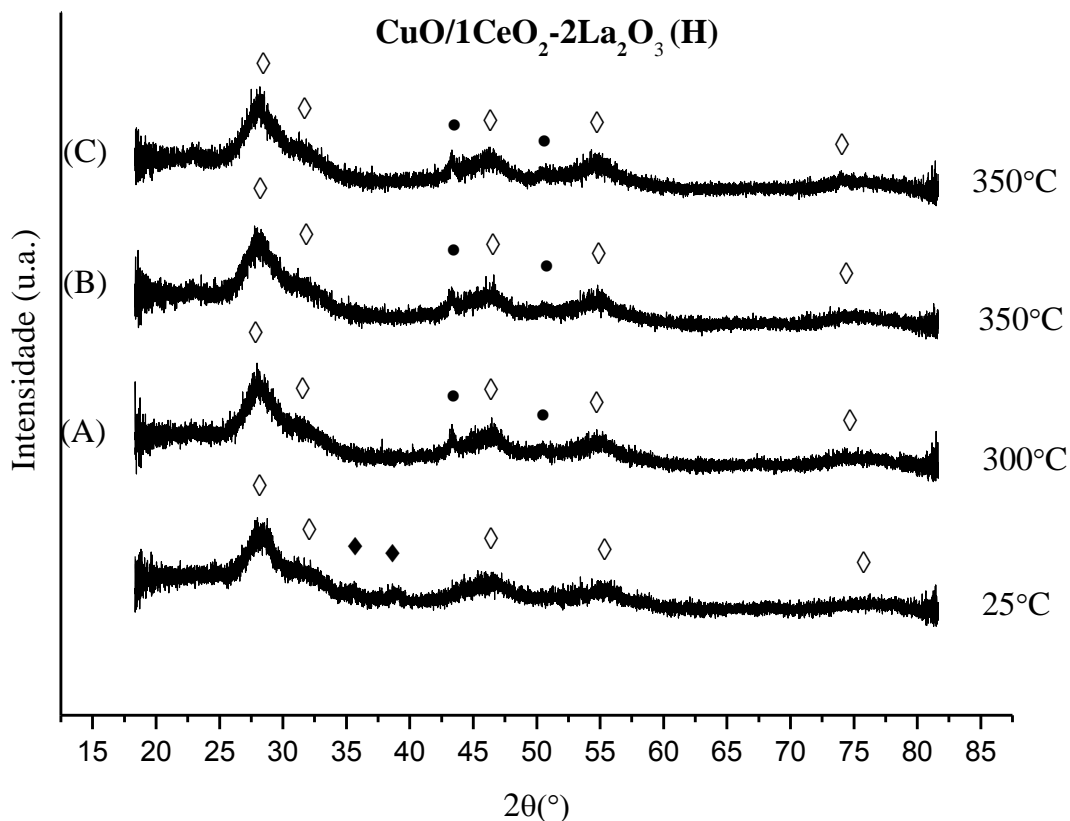


Figura 4.32: XPD *in situ* para o catalisador CuO/1CeO₂-2La₂O₃(H); (A) ativação com H₂ a 300°C; (B) WGSR ideal a 350°C; (C) WGSR real a 350°C. (◇ CeO₂; ◆ CuO; ● Cu⁰).



O catalisador CuO/CeO₂(H) (Figura 4.29) apresenta estrutura mais cristalina que os que contêm La em sua composição, indicando que o óxido de lantânio modifica a estrutura da céria. A 25°C, todos os catalisadores apresentaram picos de difração em $2\theta = 35,6^\circ$ e $38,8^\circ$, típicos da fase tenorita monoclinica do CuO. Em nenhum catalisador foi possível verificar a presença de Cu₂O, indicando que houve transformação direta $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$. Rodriguez et. al. [107] reportaram comportamento semelhante de redução de CuO puro na inexistência de um suporte óxido. Durante a RTP-H₂ e testes reacionais, foi possível identificar cobre metálico na fase cristalina cúbica de face centrada, apresentando picos de difração nos ângulos $2\theta = 43,3^\circ$ e $50,5^\circ$ em todos os catalisadores. A estabilização de Cu é possível, mesmo sob condições ricas em hidrogênio nos catalisadores de Cu/Ce(La)O_x [108]. A presença de cobre metálico nos difratogramas indica ocorrência de sinterização do cobre durante a redução e também sob as condições da WGS (real e ideal), como mostrado. Os resultados dos testes catalíticos mostram que quanto maior a temperatura de reação, maiores são as atividades de todos os

catalisadores com a presença de cobre metálico. Portanto, os resultados de DRX *in situ* confirmam a importância do cobre metálico na WGSR [109].

Após redução com H₂ puro, os catalisadores não apresentaram picos característicos de CuO, indicando que ocorreu total redução e/ou a alta dispersão deste. Apenas os catalisadores promovidos com lantânio CuO/1CeO₂-1La₂O₃ e CuO/2CeO₂-1La₂O₃ apresentaram picos referentes à fase hexagonal do La₂O₃. Esses picos apareceram somente após redução, indicando a possível segregação dessa estrutura. Possivelmente, a estrutura La(OH)₃ foi formada durante a preparação. O catalisador promovido Cu/1CeO₂-2La₂O₃ não apresentou nenhuma dessas estruturas, indicando ausência ou alta dispersão desses compostos sobre esse catalisador.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de tamanho de cristalito de Cu⁰ observados durante as condições de ativação e de reação (ideal e real) através da análise de DRX *in situ*. Nota-se que os dois catalisadores com maiores teores de La foram os que apresentaram menores valores de tamanho de cristalito de Cu⁰, indicando que o La favorece a dispersão deste. Esse resultado está de acordo com os de área específica após reação (Tabela 4.10) no qual esses catalisadores apresentaram menor queda de área após o uso.

Tabela 4.11 - Tamanho de cristalito do cobre metálico para os catalisadores hidrotérmicos (nm).

Amostras	A	B	C
CuO/CeO ₂ (H)	26	39	52
CuO/2CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	46	40	53
CuO/1CeO ₂ -1La ₂ O ₃ (H)	19	12	15
CuO/1CeO ₂ -2La ₂ O ₃ (H)	12	11	10

A → Tamanho de cristalito do Cu⁰ a 300°C durante a redução *in situ*.
 B → Tamanho de cristalito do Cu⁰ a 350°C durante a reação ideal *in situ*
 C → Tamanho de cristalito do Cu⁰ a 350°C durante a reação real *in situ*.

4.1.10.2 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) *in situ*

A sensibilidade da técnica XAS é estruturalmente local, portanto, não necessita que a amostra apresente cristalinidade [106] Essa análise é específica de cada elemento químico, permitindo a análise de amostras com baixas concentrações do elemento a ser investigado. Uma visão mais detalhada com relação aos processos de redução e reação dos catalisadores pode ser acompanhada pelos espectros de XAS na região de XANES.

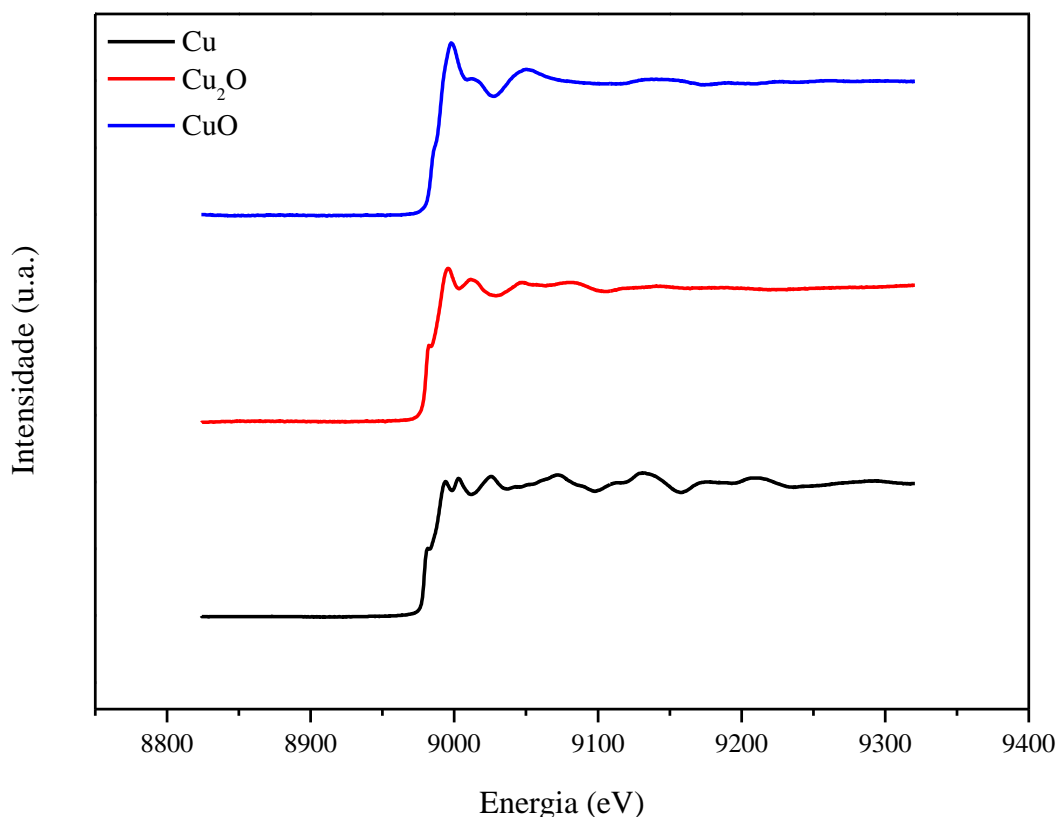
4.1.10.2.1 XANES – RTP-H₂ e reação na borda Cu K para os catalisadores CuO/CeO₂(H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) .

Uma análise utilizando parte do espectro de XANES mostra o comportamento do cobre quanto a mudanças de estado de oxidação ocorridas no decorrer dos experimentos de redução e durante a reação. A posição da pré-borda e a intensidade da linha branca são as principais características utilizadas para acompanhar a redução das espécies de cobre, por exemplo. Assim, com o intuito de verificar se ocorreram mudanças no estado de oxidação do cobre durante os experimentos de redução e reação de *shift*, espectros de absorção de raios X foram coletados *in situ* na região próxima da banda K do cobre (8979 eV).

Antes do início das medidas, foram coletados espectros de Cu⁰, Cu₂O e CuO, que são mostradas na Figura 4.33. Os espectros XANES foram normalizados e deslocados verticalmente para facilitar a identificação das diferenças de um padrão com o outro.

Como mostrado na Figura 4.33, o espectro de CuO é caracterizado por um pico fraco de pré-absorção (pré-banda) em torno de 8985eV, atribuído à transição 1s-3d, e um pico de absorção mais forte a 8997eV, devido às transições dipolares permitidas 1s-4p do Cu⁺², que ocorre nesta banda de absorção e é geralmente chamada de linha branca [110]. Pelo contrário, espectro de XANES coletado com folha de cobre exibe uma banda de absorção a 8981,8eV, com um *doublet* bem resolvido na região de pós borda. A borda de absorção para o Cu₂O, devido à transição eletrônica 1s→4p_{xy}, aparece a 8982eV. Os valores de referência para a borda de absorção dos padrões estão de acordo com os encontrados na literatura [110-111].

Figura 4.33 - Espectro de XANES dos materiais de referência: Cu^0 , Cu_2O e CuO .



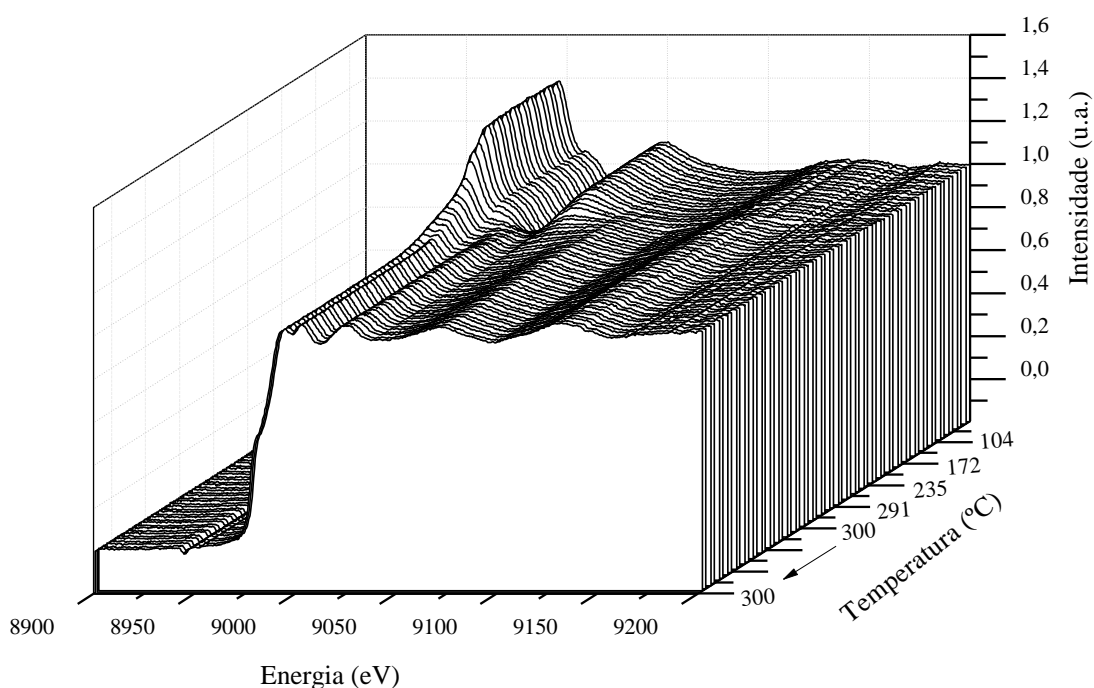
As Figuras 4.34 (A e B) e 4.35 (A e B) apresentam os perfis de redução e reação dos catalisadores $\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{H})$ e $\text{CuO}/1\text{CeO}_2-1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ realizados na borda do Cu. Estes foram reduzidos desde a temperatura ambiente até 300°C . O composto foi mantido nessa temperatura durante 30 minutos, em atmosfera de hidrogênio. Após redução, a temperatura do forno foi elevada a 350°C . Ao chegar a 350°C , o reator passou a ser alimentado com os reagentes da reação de deslocamento gás-água nas mesmas condições de reação ideal. Nota-se que o espectro, a temperatura ambiente, assemelha-se ao do CuO (Figura 4.33), apresentando um pico de absorção intenso em 8997eV . Com o aumento da temperatura, a partir da ambiente, em condição redutora (Figura 4.34 A), as intensidades das linhas brancas diminuem, assumindo um perfil similar ao de cobre metálico, devido à mudança do estado de oxidação de Cu^{2+} para Cu^0 a partir de aproximadamente 180°C , sendo esta temperatura de redução próxima à obtida na análise de RTP- H_2 . O deslocamento da banda de absorção para menores energias é observado ao longo da redução e reação (Figura 4.34 B), de modo que no final ela continua assumindo as características do cobre metálico.

Através dessa análise pode-se concluir que, neste catalisador, as espécies de cobre são reduzidas em uma única etapa ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$), ou seja, não há formação do intermediário Cu^{+1} . Portanto, esse resultado está de acordo com os de RTP- H_2 que evidenciam a presença de espécies CuO que interagem diferentemente com o suporte.

O comportamento do catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ durante redução (Figura 4.35 A) e ensaio reacional (Figura 4.35 B) foi também investigado pela análise de XANES. Observa-se comportamento semelhante ao apresentado pelo composto $\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{H})$, porém o processo de redução inicia-se em torno de 240°C , estando de acordo com os resultados de RTP- H_2 deste catalisador.

Figura 4.34 - Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda do Cu durante os tratamentos de redução (A) e reação WGS (B) do catalisador $\text{CuO}/\text{CeO}_2(\text{H})$.

(A)



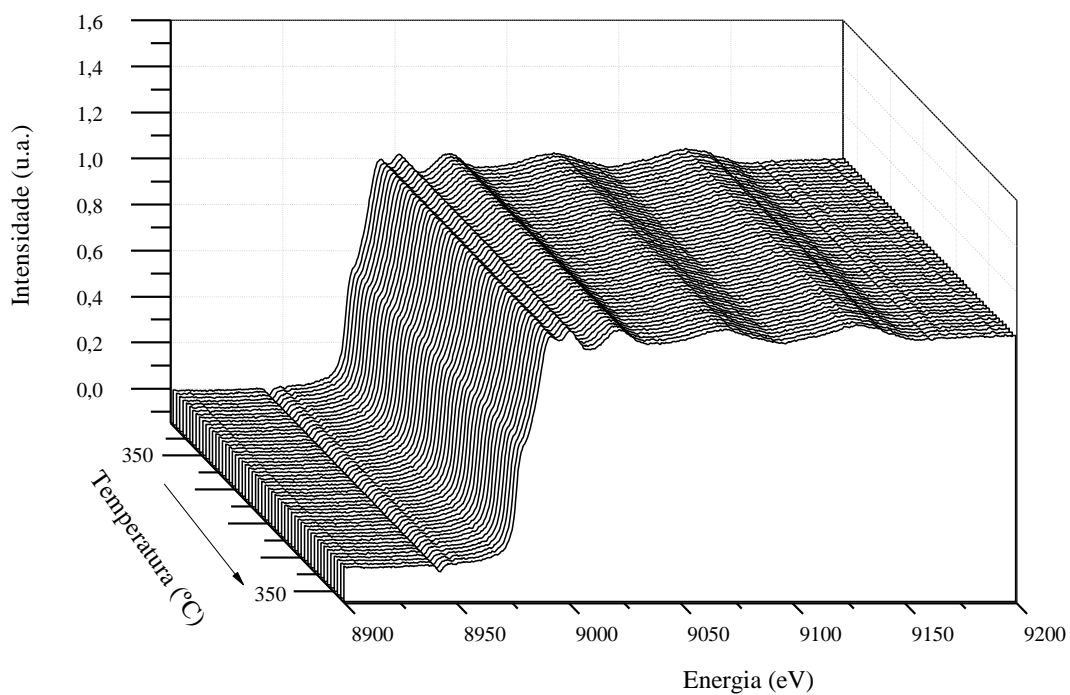
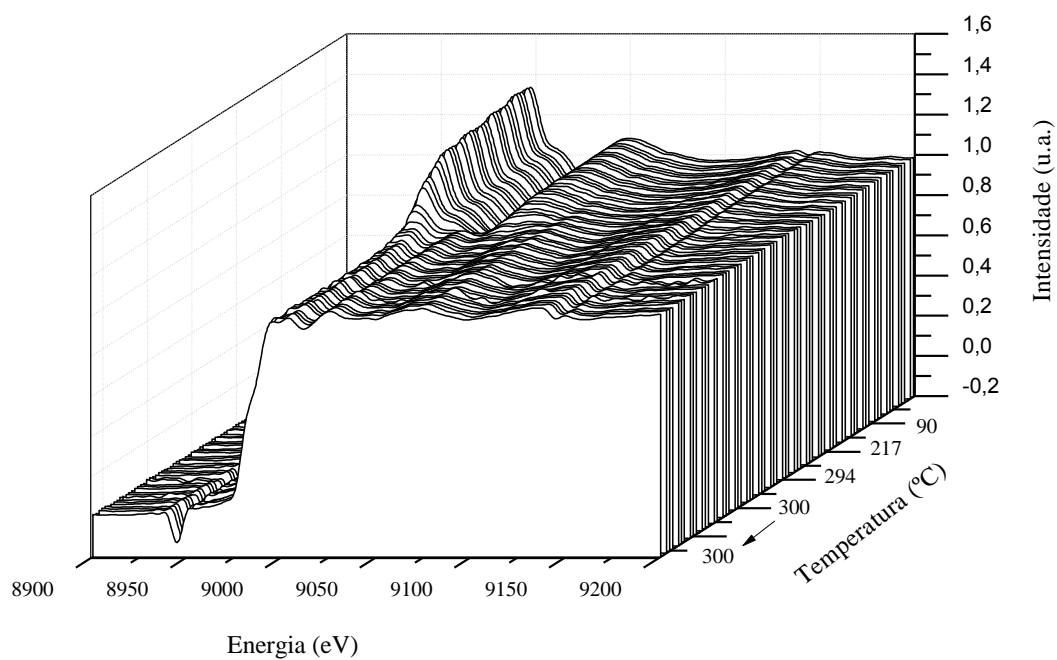
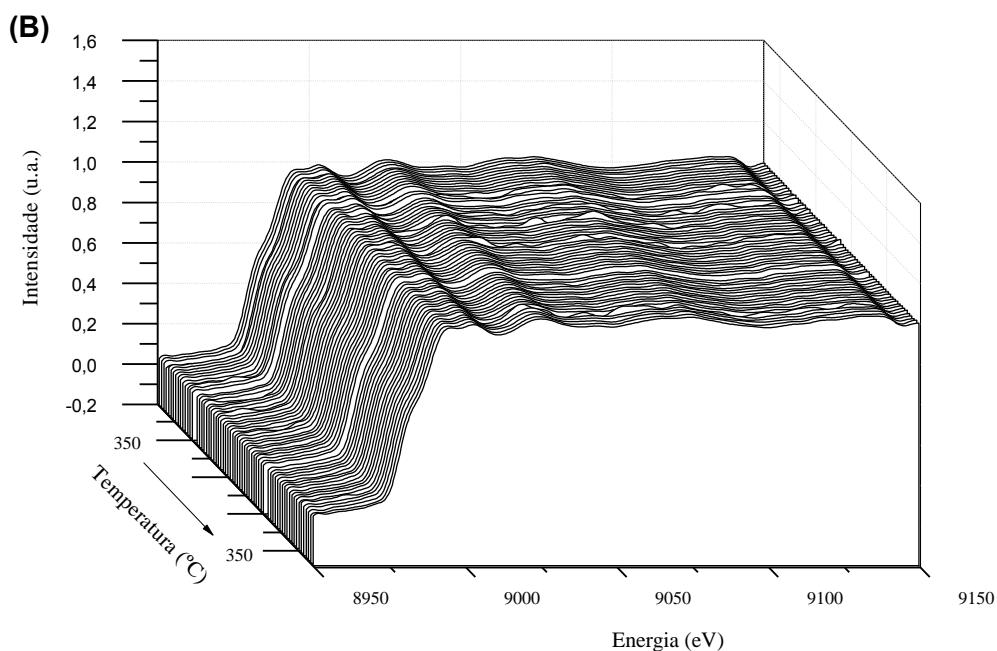
(B)

Figura 4.35 - Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda do Cu durante os tratamentos de redução (A) e reação WGS (B) do catalisador CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H).

(A)



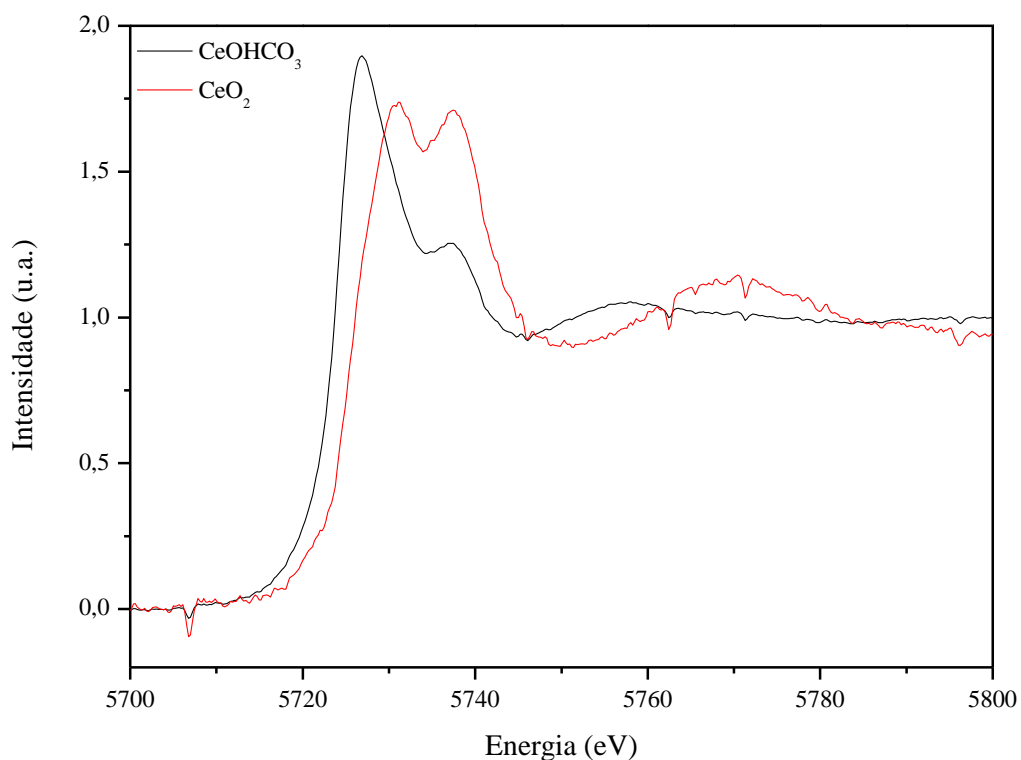
Como citado anteriormente, a adição de lantânio ao catalisador CuO/CeO₂ ocasionou forte interação do CuO com o suporte, dificultando assim sua redução. Nota-se também que o perfil XANES a temperatura ambiente assemelha-se ao do CuO, com um pico de absorção intenso em 8997eV. Ao aumentar a temperatura, as intensidades das linhas brancas diminuem, assumindo um perfil similar ao de Cu⁰ e mantendo as características do cobre metálico até o final da reação.

Em resumo, não houve re-oxidação das espécies de cobre nestas condições reacionais. Todos os espectros coletados apresentaram perfis similares aos de CuO e Cu⁰ durante a redução e reação. Em todo esse processo não foi possível identificar a presença de espécies Cu¹⁺. Esses resultados também estão de acordo com os de DRX *in situ*.

4.1.10.2.2 XANES – RTP-H₂ e reação na borda Ce L_{III} para os catalisadores CuO/CeO₂(H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H) .

Visando um melhor entendimento da variação dos estados de oxidação do Ce nas amostras, foram realizadas medidas de XANES *in situ* na borda L_{III} do Ce durante o tratamento de redução e em situação de reação, com as amostras CuO/CeO₂(H) e CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H). Na Figura 4.36 estão representados espectros de XANES dos padrões Ce(III) e Ce(IV).

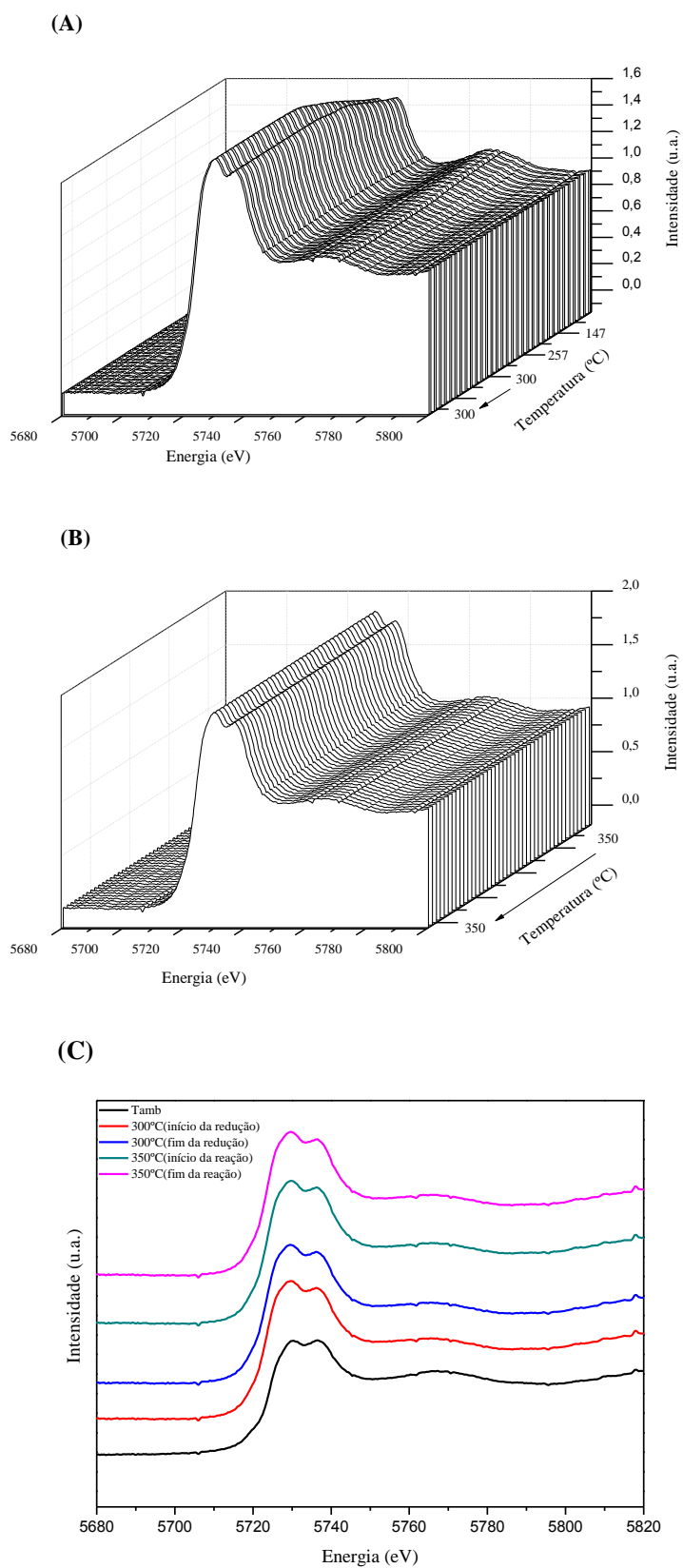
Figura 4.36 - Espectros de XANES na borda L_{III} do Ce do padrão de carbonato de cério (Ce(III)) e óxido de cério (Ce(IV)).



De acordo com a Figura 4.36, o espectro de XANES na borda LIII do Ce do composto CeOHCO_3 exibe uma única banda a 5725 eV, que está relacionada ao estado de oxidação do Ce(III) [112]. No espectro de XANES do padrão CeO_2 existem 3 bandas, uma em 5727 eV (visível como um ombro) e outras duas em 5729 eV e 5736 eV [112-113]. Segundo a literatura, essas bandas são associadas a transições $L4f^0 5d^1$ e $L4f^1 5d^1$. O nível L está relacionado a um elétron 2p de um ligante oxigênio sendo transferido para o nível 4f do átomo de Ce e $5d^1$ corresponde a um elétron excitado em um nível 5d não ocupado [114].

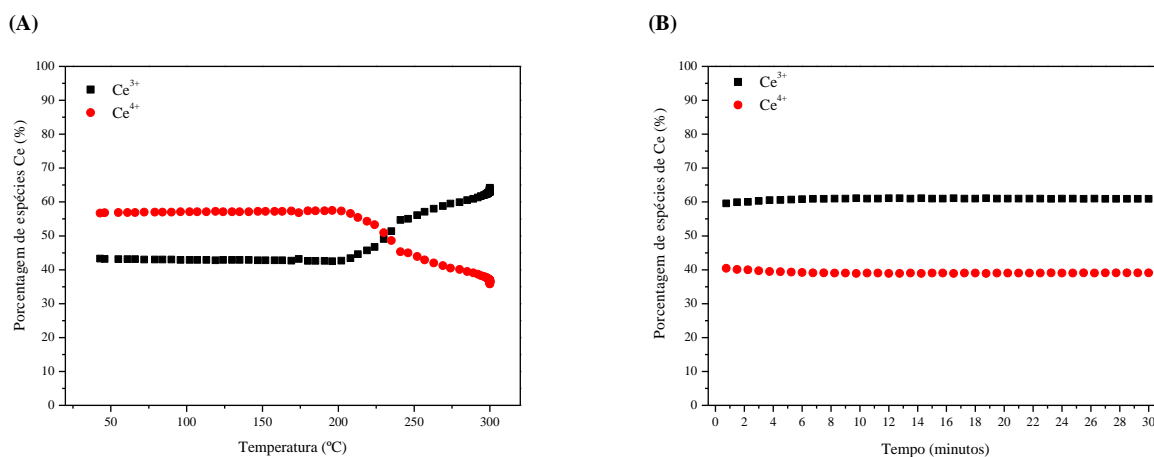
A Figura 4.37 A-C e 4.39 A-C apresenta os perfis de redução (A) e reação (B) dos catalisadores $\text{CuO/CeO}_2(\text{H})$ e $\text{CuO/1CeO}_2\text{-1La}_2\text{O}_3(\text{H})$. Os dois sofreram processos de redução desde a temperatura ambiente até 300°C. A atmosfera com hidrogênio foi mantida, nessa temperatura, durante 30 minutos. Após redução, o forno foi aquecido até 350°C. Ao chegar a 350°C, o reator foi alimentado com os reagentes da reação de deslocamento gás-água nas mesmas condições de reação ideal aplicada nos testes catalíticos.

Figura 4.37 - Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda do Ce para o catalisador CuO/CeO₂(H). Tratamentos de redução (A), reação WGS (B) e determinados espectros (C)



Na Figura 4.37 é possível observar que o catalisador CuO/CeO₂(H) apresentou pequena redução de céria, tanto em ambiente redutor quanto durante a reação de WGS. Para melhor visualização e discussão dos perfis de XANES na borda da Ce, foi realizado a quantificação de espécies Ce³⁺ e Ce⁴⁺ através de uma combinação linear entre os espectros das amostras durante redução e reação. Vale lembrar que esse tipo de análise apresenta erro de aproximadamente 10%. Na Figura 4.38 são apresentados os resultados dessa quantificação para o processo de redução (A) e reação (B).

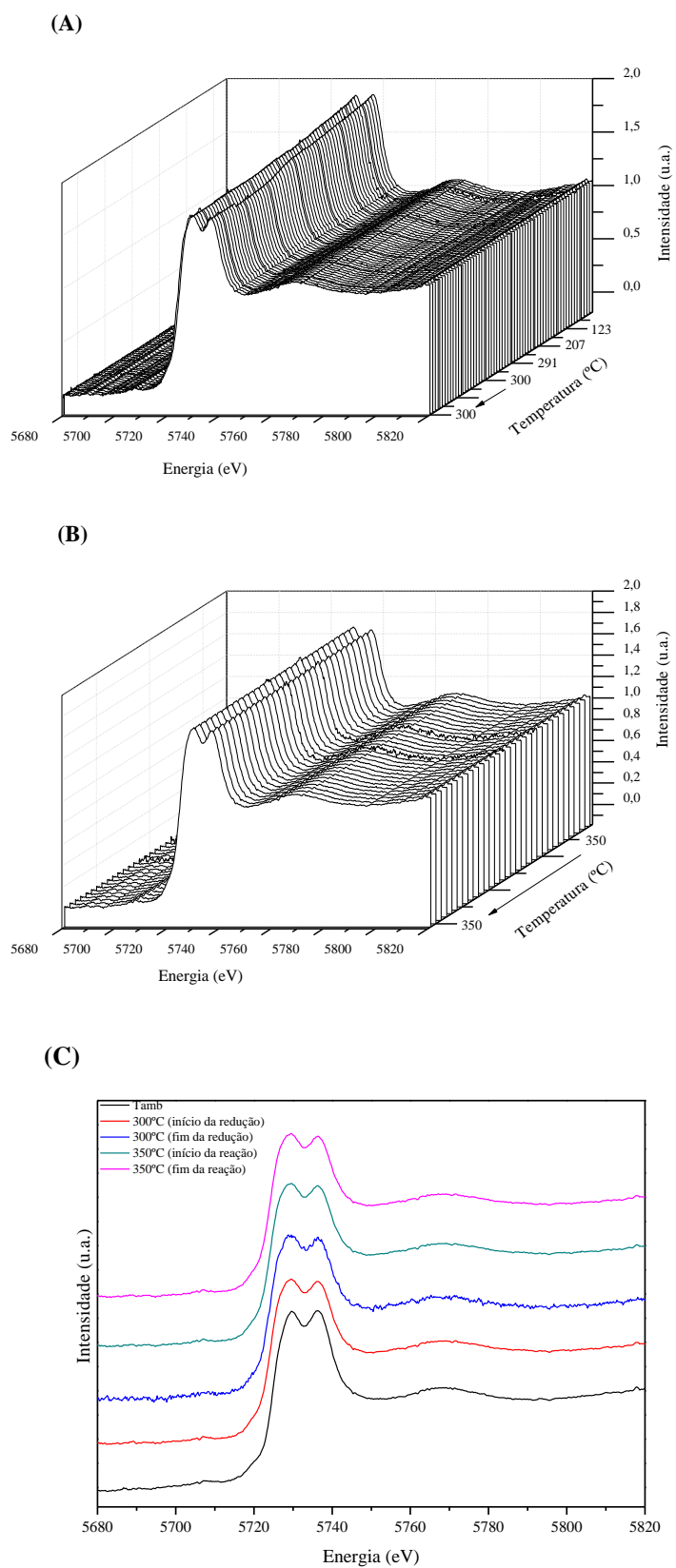
Figura 4.38 - Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda do Ce para o catalisador CuO/CeO₂(H) durante o tratamento de redução (A) e reação (B).



Através dos resultados de quantificação é possível identificar uma maior quantidade de espécies Ce⁴⁺ em torno de 232°C. Esse resultado já era esperado devido à presença de CeO₂ no início da redução. A partir dessa temperatura, a quantidade de espécies Ce³⁺ é superior à de Ce⁴⁺, indicando passa a ocorrer redução da céria. A quantidade de espécies Ce³⁺ mantém-se constante e superior à de Ce⁴⁺ até o final da reação.

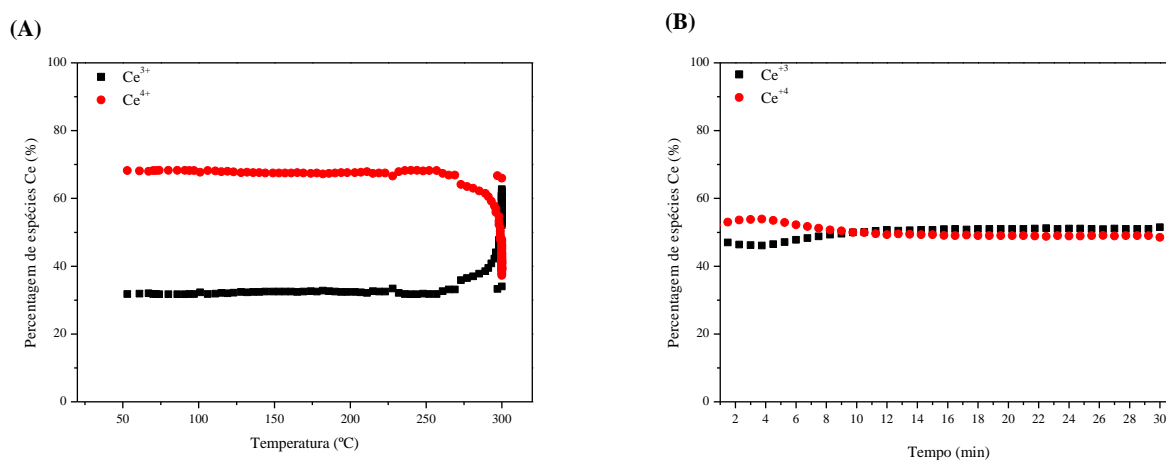
Na Figura 4.39 A-C é apresentado os perfis de redução (A) e reação (B) do catalisador CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H).

Figura 4.39- Espectros de XANES *in situ* resolvidos com a temperatura na borda do Ce para o catalisador CuO/1CeO₂-1La₂O₃(H). Tratamentos de redução (A), reação WGS (B) e determinados espectros (C).



Na Figura 4.39 é possível notar que o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ não apresentou alterações das espécies Ce^{4+} para Ce^{3+} nas condições utilizadas de redução e reação, porém para confirmar tal resultado as espécies de Ce foram quantificadas utilizando combinação linear com os devidos padrões de Ce. Na Figura 4.40 são apresentados os resultados dessa quantificação para o processo de redução (A) e reação (B).

Figura 4.40 - Quantificação obtida dos espectros de XANES *in situ* resolvidos na temperatura na borda do Ce para o catalisador $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ durante o tratamento de redução (A) e reação (B).



De acordo com a quantificação é possível identificar uma maior quantidade de espécies Ce^{4+} até os primeiros minutos de reação (aproximadamente 8 minutos). A partir desse, a quantidade das espécies de Ce são próximas, porém as espécies Ce^{3+} encontram-se em maior quantidade.

Através da comparação entre as quantificações dos catalisadores é possível afirmar que as espécies de Ce estão mais oxidadas no catalisador que contém La. Esse resultado já era esperado, pois de acordo com a literatura, a presença do óxido de La fornece maior estabilização contra a transição de fases do CeO_2 e, conseqüentemente, ocorre menor sinterização deste, minimizando a queda da dispersão metálica. Além disso, a presença de um elemento trivalente, como no caso da presença de La_2O_3 , forma vacâncias aniônicas na rede do CeO_2 , ocasionando uma maior mobilidade do oxigênio. Desta maneira, a capacidade de estocagem de oxigênio das amostras aumenta. Esse resultado está de acordo com o resultado de DRX, RTP, s-RTP e área específica após reação [61, 115].

5 Conclusões

A adição de La_2O_3 resultou em comportamentos diferentes nos três métodos de preparação. Somente o catalisador cujo suporte foi preparado pelo método de co-precipitação apresentou picos de difração de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Provavelmente esse composto prejudicou o desempenho desse tipo de catalisador.

O método hidrotérmico resultou em materiais com maior área superficial. As amostras contendo lantânio em sua composição apresentaram, de um modo geral, uma diminuição nos valores de área superficial específica, porém o catalisador $\text{CuO}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ apresentou alta estabilidade nos testes catalíticos devido à maior estabilização e menor sinterização da céria e do metal durante os testes catalíticos, efeitos estes comprovados através das técnicas de XANES e área específica antes e após reação.

A presença do La_2O_3 nas amostras de CuO/CeO_2 reduz bastante a dispersão e área metálica, independente do método utilizado no preparo do suporte. Esse comportamento foi evidenciado através dos resultados de RTP, pois estes catalisadores apresentaram maior interação do CuO com o suporte.

Ao comparar os dois melhores catalisadores de cada método de preparação do suporte, os que apresentaram altas conversões catalíticas foram os que também tiveram altas dispersões e áreas metálicas. Não somente esses dois fatores, mas também outros contribuíram para o melhor desempenho dos catalisadores: redutibilidade, OSC, tamanho de partícula e área específica, estabilidade do suporte.

Os dados de caracterização *in situ* mostraram que o Cu permanece reduzido em atmosfera reacional WGS nos catalisadores com suportes preparados pelo método hidrotérmico.

Os catalisadores preparados pelo método hidrotérmico foram os que apresentaram maiores atividades catalíticas e foram os mais estáveis durante as 24 horas de reação a 350°C . Portanto, os catalisadores $\text{Cu}/\text{CeO}_2(\text{H})$ e $\text{Cu}/1\text{CeO}_2\text{-}1\text{La}_2\text{O}_3(\text{H})$ mostram-se promissores como catalisadores para a reação de *shift*.

6 Sugestões para Continuidade do trabalho:

- Estudar outros métodos de preparação de catalisadores suportados;
- Estudar o teor de metal ótimo para a reação de *shift*;
- Realizar o refinamento de Rietveld;
- Realizar os testes de reação numa razão molar de CO:H₂O igual a 1:1;
- Estudar o mecanismo de reação de *shift* através da técnica de DRIFTS *in situ*;

7 Referências Bibliográficas

- [1] BUENO-LÓPEZ, A. et al. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. **Journal of Catalysis**, The Netherlands, v. 230, n.1, p. 237-248, set/nov, 2005.
- [2] FRIEDMANN, S. J.; HOMER-DIXON, T. Out of the energy box. *Foreign Affairs*, Nova Yorque, v. 83, n. 6, p. 72-83, nov/dez, 2004.
- [3] SUN, Y. et al. A comparative study of CeO₂-La₂O₃-based Cu catalysts for the production of hydrogen from simulated coal-derived syngas. **Applied Catalysis A: General**, Austrália, v. 390, n. 1-2, p. 201-209, ago/out, 2010.
- [4] LÓPEZ, R. G. et al. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. **Hydrogen Energy**, Madri, v. 36, n. 2, p. 1512-1523, jan, 2011.
- [5] BARBARO, P.; BIANCHINI, C. **Catalysis for Sustainable Energy Production**. 1. ed. Itália: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 463 p.
- [6] KUGAI, J. et al. Role of metal components in Pd-Cu bimetallic catalysts supported on CeO₂ for the oxygen-enhanced Water Gas Shift. **Applied Catalysis B: Environmental**, Estados Unidos, v. 105, n. 3-4, p. 306-316, ago/abril, 2011.
- [7] SHE, Y. et al. Rare earth oxide modified CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. **Journal of Hydrogen Energy**, China, v. 34, n. 21, p. 8929-8936, jul/set, 2009.
- [8] GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials**, v. 6, n. 5, p. 389-399, out, 2002.
- [9] RHODES C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis Today**, Reino Unido, v. 23, n. 1, p. 43-58, 1995.
- [10] FUENTES, E. M. **Avaliação de Catalisadores na Reação de Deslocamento de Monóxido de Carbono com Vapor D'Água** - Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, 2006.
- [11] BASF, BADISCHE ANILIN AND SODA FABRIK. APTENT S: EP 21151/1911; GP 254571/1911; 259870/1911; 265295/1912.
- [12] BOON, A. Q. M.; LOOIJ, F. V.; GEUS J. W. Influence of surface oxygen vacancies on the catalytic activity of copper oxide: Part 1. Oxidation of carbon monoxide. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 75, n. 3, p. 277-291, ago/abr, 1992.
- [13] CHENG, C. H.; HENDRIKSEN, D. E.; EISENBERG, R. Homogeneous catalysis of the water gas shift reaction using rhodium carbonyl iodide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 8, p. 2791-2792, abr, 1977.

- [14] BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. New York: Oxford University press, 1987, 176p.
- [15] SANDOVAL, A. et al. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Mexico, v. 278, n. 1-2, p. 200-208, Jun/Set, 2007.
- [16] DJINOVIC, P.; BATISTA, J.; PINTAR, A. WGS reaction over nanostructured CuO-CeO₂ catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation. **Catalysis Today**, Eslovênia, v. 145, p. S191-S197, jul, 2009.
- [17] GUNAWARDANA, P. V. D. S; LEE, H. C.; KIM, D. H. Performance of copper-ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range. **International Journal of Hydrogen Energy**, Corêia, v. 34, n. 3, p. 1336-1341, set/dez, 2009.
- [18] FOX, E. B. et al. Characterization of CeO₂-supported Cu-Pd bimetallic catalyst for the oxygen-assisted water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, Estados Unidos, v. 260, n. 2, p. 358-370, jun/out, 2008.
- [19] 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**, Estados Unidos, v. 99, n. 3-4, p. 347-357, dez, 2005.
- [20] 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**, Estados Unidos, v. 27, n. 3, p. 179-191, ago/mar, 2000.
- [21] TABAKOVA, T. et al. Effect of additives on the WGS activity of combustion synthesis CuO/CeO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, Bulgária, v. 8, n. 1, p. 101-106, fev/maio, 2007.
- [22] QI, X. M.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activity and stability of Cu-CeO₂ catalysts in high-temperature water-gas shift for fuel-cell application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Estados Unidos, v. 43, n. 12, p. 3055-3062, 2004.
- [23] PAPAVALIOU, J.; AVGOUROPOULOS, G.; LOANNIDES, T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, Grécia, v. 69, n. 3-4, p. 226-234, fev/ago, 2007.
- [24] ESCRITORI, J. C. **Reforma Autotérmica do metano em catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ para a produção de hidrogênio** – Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, 2007.
- [25] AYABE, S. et al. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 241, n. 1-2, p. 261-269, jun/ago, 2003.

- [26] FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, **Journal of Power Sources**, Itália, v. 87, n. 1-2, p. 28-38, fev/ago, 2000.
- [27] SHEKHAWAT, D.; SPIVEY J. J.; BERRY, D. A. **Technologies For Fuel Processing**. [S.I.: s.n.], 2011.
- [28] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a Combustível: Uma Alternativa Promissora Para A Geração de Eletricidade, **Química Nova**, Brasil, v. 12, n. 3, p. 268-272, nov, 1989.
- [29] LABORDE, M. Á.; GONZÁLEZ, F. R. **La energía del hidrógeno**. [S.I.: s.n.], 2010.
- [30] SOUZA, A. O. “**Obtenção, Caracterização e Avaliação do Desempenho Catalítico de alfa-Fosfatos de Zircônio (IV) Intercalados com Cu (II) ou Pt (II) na Reação de HTS**”. 2001. 143f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campinas, 2001.
- [31] KUSAR, H.; HOCEVAR, S.; LEVEC, J. kinetics of the water-gas *Shift* reaction over nanostructured copper-ceria catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Eslovênia, v. 63, n. 3-4, p. 194-200, abril/set, 2006.
- [32] SILVA, A. L. M. **Estudo do efeito da adição de Au, Pd, Pt em catalisadores Cu/CeO₂ aplicados à reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos; UFSCar, São Carlos, 2008.
- [33] FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, Brasil, v. 171, n. 1, p. 290-296, nov/mar, 2011.
- [34] WHEELER, C. et al. The water-gas-*shift* reaction at short contact times. **Journal of Catalysis**. Estados Unidos, v. 223, p. 191-199, out/jan, 2004.
- [35] WANG, X; GORTE, R. J.; WAGNER, J. P. Deactivation Mechanisms for Pd-Ceria during the Water-Gas-Shift Reaction. **Journal of Catalysis**, Pensilvânia, v. 212, n. 2, p. 225–230, jun/ago, 2002.
- [36] KARPENKO A. et al. Deactivation of a Au/CeO₂ catalyst during the low-temperature water-gas shift reaction and its reactivation: A combined TEM, XRD, XPS, DRIFTS, and activity study. **Journal of Catalysis**, Alemanha, v. 250, n. 1, p. 139-150, mar/jul, 2007.
- [37] KIM, C. H.; THOMPSON, L. T. Deactivation of Au/CeO_x water gas shift catalysts. **Journal of Catalysis**, Estados Unidos, v. 230, n. 1, p. 66-74, ago/out, 2005.
- [38] GOUGUET, A. et al. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction. **Journal of Catalysis**, Reino Unido, v. 230, n. 2, p. 382-392, ago/out, 2005.

[39] RIBEIRO, R. U. **Nanopartículas de Pt suportadas em Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: síntese e caracterização de catalisadores aplicados à reação de deslocamento gás-água.** 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[40] ZHOU, H. et al. Catalytic decomposition of N_2O over $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}$ mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, China, v. 125, n. 1, p. 492-498, nov/jun, 2012.

[41] MARTÍNEZ-ARIAS, A. et. al. Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO_2 and CuO/ZrCeO_4 catalysts. **Journal of Catalysis**, Espanha, v. 196, n. 1, p. 207-216, abr/jun, 2000.

8

[42] SHIDO, T.; ASAKURA, K.; IWASAWA, Y. Reactant-promoted reaction mechanism for catalytic water-gas shift reaction on MgO. **Journal of Catalysis**, Japão, v. 122, n. 1, p. 55-67, jul/set, 1990.

[43] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on ZnO, as the genesis of surface catalysis. **Journal of Catalysis**, Japão, v. 129, n. 2, p. 343-355, out/jan, 1991.

[44] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO_2 , in relation to reactant-promoted mechanism. **Journal of Catalysis**, Japão, v. 136, n. 2, p. 493-503, nov/mar, 1992.

[45] SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Reactant-promoted reaction mechanism for water-gas shift reaction on Rh-doped CeO_2 . **Journal of Catalysis**, Japão, v. 141, n. 1, p. 71-81, jul/dez, 1993.

[46] CHENU, E. et al. Water-gas shift: an examination of Pt promoted MgO and tetragonal and monoclinic ZrO_2 by in situ drifts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Estados Unidos, v. 59, p. 45-56, ago/fev, 2005.

[47] JACOBS, G. et al. Low temperature water-gas shift: in situ DRIFTS-reaction study of ceria surface area on the evolution of formates on Pt/ CeO_2 fuel processing catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, Estados Unidos, v. 252, n. 1, p. 107-118, fev/mai, 2003.

[48] GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**, Estados Unidos, v. 67, n. 1, p. 90-102, jan/jul, 1981.

[49] GOGUET, A. et al. Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/ CeO_2 catalyst. **Journal Physical Chemistry B.**, Irlanda, v. 108, n. 52, p. 20240-20246, jun/set, 2004.

[50] GINÉS, M. J. L. et al. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Argentina, v. 131, n. 2, p. 283-296, mar/maio, 1995.

- [51] TIBILETTI, D. et al. An Investigation of possible mechanisms for the water-gas shift reaction over a ZrO₂-supported Pt catalyst. **Journal of Catalysis**, Irlanda do Norte, v. 244, n. 2, p. 183-191, jul/out, 2006.
- [52] RICOTE, S. et al. Low temperature water-gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 35-47, nov/mar, 2006.
- [53] ANDREEVA, D. et al. Low-temperature water-gas shift reaction on catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Bulgária, v. 134, n. 2, p. 275-283, jun/ago, 1996.
- [54] ANDREEVA, D. Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation. **Applied Catalysis A: General**, Bulgária, v. 169, n. 1, p. 9-14, nov/out, 1998.
- [55] GURBANI, A. CuO-CeO₂ catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, Espanha, v. 35, n. 20, p. 11582-11590, dez/abril, 2010.
- [56] ADACHI, G.; IMANAKA, N.; KANG, Z. C. **Binary Rare Earth Oxides**. 1. ed. New York: Springer Science+Business Media, 2005. 304 p.
- [57] TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ – Containing Materials, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, Itália, v. 38, n.4, p. 439-520, ago, 1996.
- [58] RAO, G. R.; MISHRA, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, Índia, v. 2, p. 122-134, 2003.
- [59] BINET, C.; BADRI, A.; LAVALLEY, J.-C. A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects. **Journal of Physical Chemistry**, França, v. 98, n. 25, p. 6392-6398, fev/abr, 1994.
- [60] ZHANG, B.; LI, D.; WANG, X. Catalytic performance of La-Ce-O mixed oxide for combustion of methane, **Catalysis Today**, v. 158, n. 3-4, p. 348-353, maio, 2010.
- [61] KATTA, L. et al. Doped nanoxide ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters. **Applied Catalysis B: Environmental**, Índia, v. 101, n. 1-2, p. 101-108, jul/set, 2010.
- [62] BOCUZZI, F. et al. FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts. **Journal of Catalysis**, Itália, v. 188, n. 1, maio/jul, 1999.
- [63] LUENGNARUEMITCHAI, A.; OSUWAN, S.; GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂ and Au/Fe₂O₃ catalysts. **Catalysis Communications**, Tailândia, v. 4, n. 5, p. 215-221, set/mar, 2003.
- [64] HE R.; DAVDA R. R.; DUMESIC, J. A. In situ ATR-IR spectroscopic and reaction kinetics studies of water-gas shift and methanol reforming on Pt/Al₂O₃ catalysts in vapor and liquid phases. **The Journal of Physical Chemistry B.**, Estados Unidos, v. 109, n. 7, p. 2810-2820, out/jan, 2005.

- [65] WANG, X.; GORTE, R. J.; WAGNER, J. P. Deactivation mechanisms for Pd/Ceria during the water-gas-shift reaction. **Journal of Catalysis**, Pensilvânia, v. 212, n. 2, p. 225-230, jun/ago, 2005.
- [66] BASINSKA, A.; DOMKA, F. The influence of alkali metals on the activity of supported ruthenium catalysts for the water-gas shift reaction. **Catalysis Letters**, Polônia, v. 43, n. 1-2, p. 59-61, ago/out, 1997.
- [67] TRIMM, D. L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. **Applied Catalysis A: General**, Austrália, v. 296, n. 1, p. 1-11, mar/out, 2005.
- [68] LIU, W.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO₂. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, Estados Unidos, v. 64, n. 2, p. 283-294, 1996.
- [69] JENSEN, J. R.; JOHANNESSEN, T.; LIVBJERG, H. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. **Applied Catalysis A: General**, Dinamarca, v. 266, n. 1, p. 117-122, jan/fev, 2004.
- [70] REDDY, L. et al. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO₂-M_xO_y (M=Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation. **Applied catalysis A: General**, Índia, v. 445-446, p. 297-305, abr/ago, 2012.
- [71] WANG, X. et al. Ceria-based catalysts for the production of H₂ through the water-gas-shift reaction: Time-resolved XRD and XAFS studies. **Topics in Catalysis**, Estados Unidos, v. 49, n. 1-2, p. 81-88, mai, 2008.
- [72] MALUF, S. S.; NASCENTE, P. A. P.; ASSAF, E. M. CuO and CuO-ZnO catalysts supported on CeO₂ and CeO₂-La₂O₃ for low temperature water-gas shift reaction. **Fuel Processing Technology**, Brasil, v. 91, n. 11, p. 1438-1445, ago/mai, 2010.
- [73] MACHIDA, M. et al. MnO_x-CeO₂ Binary Oxides for Catalytic NO_x Sorption at Low Temperatures. Sorptive Removal of NO_x. **Chemical Materials**, Japão, v. 12, n.10, p. 3158-3164, mar/jul, 2000.
- [74] MACHIDA, M. et al. Solid-gas interaction of nitrogen oxide adsorbed on MnO_x-CeO₂: a DRIFTS study. **Journal of Materials Chemistry**, Japão, v. 11, n. 3, p. 900-904, set/nov, 2001.
- [75] BOZO, C. et al. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. **Catalysis today**, França, v. 59, n. 1-2, p. 33-45, 2000.
- [76] COLON G. et al. CeO₂-La₂O₃ catalytic system Part I. Preparation and characterization of catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Itália, v. 2, n. 19, p. 4453-4459, abr/ago, 2000.
- [77] LEITENBURG, C. et al. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of

isobutene. **Applied Catalysis A: General**, Itália, v. 139, n. 1-2, p. 161-173, ago/dez, 1996.

[78] SERGENT, N.; LAMONIER, J.; ABOUKAIS, A. Electron Paramagnetic Resonance in Combination with the Thermal Analysis, X-ray Diffraction, and Raman Spectroscopy to Follow the Structural Properties of $Zr_xCe_{1-x}O_2$ Solid Systems and Precursors. **Chemistry of Materials**, França, v. 12, n. 12, p. 3830-3835, abr/set, 2000.

[79] HIRANO M.; KATO, E. Hydrothermal Synthesis of Cerium (IV) Oxide. **Journal of The American Ceramic Society**, Japão, v. 79, n. 3, p. 777-780, abril, 1996.

[80] HIRANO, M.; KATO, E. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders. **Journal of The American Ceramic Society**, Japão, v. 82, n. 3, p. 786-788, 1999.

[81] DIKMEN, S.; SHUK, P. GREENBLATT, M. Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ solid solutions, **Solid State Ionics**, Estados Unidos, v. 126, n. 1-2, p. 89-95, maio, 1999.

[82] TROVARELLI, A. Catalysis by Ceria and Related Materials. 2. ed. Reino Unido: **Catalytic Science Series**, 2002. 423 p.

[83] LUO, M. et al. Structure and Redox Properties of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ Solid Solution. **Chemistry Materials**, China, v. 13, n. 1, p. 197-202, jun/out, 2001.

[84] OVERBURY, S. et al. XANES studies of the reduction behavior of $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$ and $Rh/(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$. **Catalysis Letters**, Estados Unidos, v. 51, n. 3-4, p. 133-138, dez/fev, 1998.

[85] PEREIRA, A. L. C. et al. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, Brasil, v. 281, n. 1-2, p. 66-72, jul, 2008.

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

[87] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades**. [S.I.: s.n.], 2000.

[88] CULLITY, B. R. **Elements of X-ray Diffraction**, 3. ed. Estados Unidos: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 531 p.

[89] MORETTI, E. et al. One-step synthesis of a structurally organized mesoporous $CuO-CeO_2-Al_2O_3$ system for the preferential CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, Itália, v. 335, n. 1, p. 46-55, ago/nov, 2008.

[90] GERVASINI, A.; BENNICI, S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). **Applied Catalysis A: General**, Itália, v. 281, n. 1-2, p. 199-205, set/dez, 2005.

[91] KESTENBACH, H. J.; BOTTA, W. J. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura**. São Paulo: ABM, 1989. 104 p.

- [92] PAPAVALIIOU, J.; AVGOUROPOULOS, G.; LOANNIDES, T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, Grécia, v. 69, n. 3-4, p. 226-234, fev/ago, 2007.
- [93] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Espanha, v. 32, n. 10-11, p. 1462-1471, nov, 2007.
- [94] WILKES, M. F.; HAYDEN, P.; BHATTACHARYA, A. K. Surface segregation of lanthanum and cerium ions in ceria/lanthana solid solutions: comparison between experimental results and a statistical-mechanical model. **Applied Surface Science**, v. 206, n. 1-4, p. 12-19, jan/fev, 2003.
- [95] ARAUJO, J. C. S. et al. The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, Brasil, v. 84, n. 3-4, p. 552-562, fev/mai, 2008.
- [96] FLEMING, P.G. et al. The complex synthesis and solid state chemistry of ceria-lanthana solid solutions prepared via a hexamethylenetetramine precipitation. **Journal of Solid State Chemistry**, Irlanda, v. 184, n. 9, p. 2595-2600, mar/jul, 2011.
- [97] WANG, Y. et al. Au-mixed lanthanum/cerium oxide catalysts for water gas shift. **Applied Catalysis B: Environmental**, Estados Unidos, v. 99, n. 1-2, p. 89-95, dez/jun, 2010.
- [98] GROPPI, G. et al. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions. **Catalysis Today**, Itália, v. 50, n. 2, p. 399-412, 1999.
- [99] FLEYS, M. et al. Investigation of the Reaction of Partial Oxidation of Methane over Ni/La₂O₃ Catalyst, **Energy Fuels**, França, v. 20, n. 6, p. 2321-2329, set, 2006.
- [100] HOANG D. L. et al. Redox behavior of La-Cr compounds formed in CrO_x/La₂O₃ mixed oxides and CrO_x/La₂O₃/ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Alemanha, v. 239, n. 1-2, abr/jun, p. 95-110.
- [101] ZOU, H.; DONG, W.; LIN, W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2893-2898, out/jun, 2006.
- [102] HE, M.; LUO, M.; FANG, P. Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR. **Journal of Rare Earths**, China, v. 24, n. 2, p. 188-192, abr/jul, 2006.
- [103] LUO, M. et al. TPR and TPD studies of catalysts for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, China, v. 162, n. 1-2, p. 121-131, nov/fev, 1997.
- [104] MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX. **Catalysis Today**, Espanha, v. 143, n. 3-4, p. 211-217, nov, 2009.

- [105] LIU, Z.; ZHOU, R.; ZHENG, X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. China, v. 267, n. 1-2, p. 137-142, mai/nov, 2007.
- [106] WANG, Q. et al. Solving the structure of reaction intermediates by time-resolved synchrotron x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, Estados Unidos, v. 129, n. 23, p. 234502-234509, ago/dez, 2008.
- [107] RODRIGUEZ, J. A. et al. Reduction of CuO in H₂: In Situ Time-Resolved XRD Studies. **Catalysis Letters**, Estados Unidos, v. 85, n. 3-4, p. 247-254, fev, 2003.
- [108] LAMONIER, C. et al. Studies of the cerium-metal-oxygen-hydrogen system (metal=Cu, Ni). **Catalysis Today**, França, v. 50, n. 2, p. 247-259, 1999.
- [109] RODRIGUEZ, J. A. et al. *In-Situ* characterization of water-gas shift catalysts using time-resolved X-ray diffraction. **Catalysis Today**, Estados Unidos, v. 145, n. 3-4, p. 188-194, jan, 2009.
- [110] GRUNES, L. A. et al. Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v. 27, n. 4, p. 2111-2131, fev, 1983.
- [111] VELU, S. et al. XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Índia, v. 4, p. 1990-1999, out/fev, 2002.
- [112] FALLAH J. E. et al. Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO₂ Catalyst Monitored by X-ray Absorption (Fast Acquisition Mode). **The Journal of Physical Chemistry**, França, v. 98, n. 21, p. 5522-5533, dez/mai, 1994.
- [113] JACOBS, G. et al. Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. **Applied Catalysis A: General**, v. 262. p. 177-187, nov, 2004.
- [114] ZIMICZ, M. G. et. al. Time-resolved in situ XANES study of the redox properties of Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ mixed oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, Argentina, v. 37, n. 19, p. 14881-14886, ago/mar, 2012.
- [115] MORTOLA, V. B. et al. Surface and Structural features of Pt/CeO₂-La₂O₃- Al₂O₃ catalysts for partial oxidation and steam reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 221-236, mar/jul, 2011.