

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Paula Cristina de Paula Caldas

Propriedades estruturais e eletrônicas de nanopartículas de Cu modificam a estrutura superficial do cobre e influenciam na atividade catalítica para a reação deslocamento gás água

São Carlos 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Paula Cristina de Paula Caldas

Propriedades estruturais e eletrônicas de nanopartículas de Cu modificam a estrutura superficial do cobre e influenciam na atividade catalítica para a reação deslocamento gás água

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos 2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE PAULA CRISTINA DE PAULA CALDAS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 16 DE AGOSTO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:



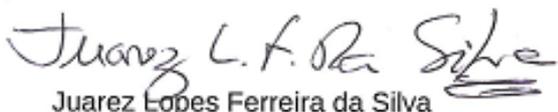
José Maria Correa Bueno
Orientador, UFSCar



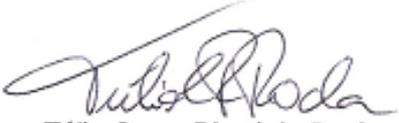
Daniela Zanchet
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP



Juarez Lopes Ferreira da Silva
USP



Túlio Costa Rizuti da Rocha
LNLS

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu marido Rian.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo ao professor José Maria que aceitou ser meu orientador desde o mestrado até ao término deste doutorado. Agradeço a ele estar sempre de porta abertas para me ajudar e ensinar e por nunca perder a paciência mesmo frente às maiores bobagens.

Agradeço aos meus pais e ao Rian por me apoiarem incondicionalmente desde o dia em que decidi seguir a vida acadêmica. A minha família (vó, tios e tias, primas, irmão, irmã, sogra e sogro) por nunca perguntar: “mas você só estuda?”. E por sempre me apoiarem e dizerem que eu estava no caminho certo.

As zezetes: Isabel, Renata Uema Débora por compartilharem comigo muito mais do que a vida no laboratório, mas por toda a amizade que dura até hoje.

A Marina por ser a melhor amiga ao longo deste tempo, por todas as nossas longas conversas e comilanças! A Gleyce, que mesmo a distância, foi uma ótima amiga e companheira nesta jornada.

Ao grupo de pesquisa por toda ajuda no laboratório e no dia a dia. Em especial ao Adriano por todas as noites de trabalho, brigas e risadas no LNLS. Ao Alan, Taynara, Stefanie e Pri por serem mais do que colegas de trabalho e sim amigos quando estávamos fora do UFSCAR. E o agradecimento mais que especial vai para meu maninho Lais, que me foi minha grande amiga ao longo do meu doutorado, apesar de nunca nos entendermos (risos), sou muito grata por toda sua ajuda, apoio e amizade ao longo deste tempo.

As meninas que moraram comigo: Janete, Martha e Juli por sempre estarem ao meu lado quando eu chegava em casa enlouquecida pelos fatos do laboratório. E em especial para

Adriana que compartilhou todos os meus momentos desde a minha chegada em São Carlos, obrigado por sua amizade, você foi como uma família para mim.

Aos amigos que não são do laboratório, mas que sem eles a vida em São Carlos seria sem graça: Preta, Bruna, Ariane, Robinho e Ana Isabela, Alan e Lais (de novo).

Agradeço aos amigos do LabCat por tudo que compartilhamos ao longo da minha estada no DEQ e em especial ao Pedro Paulo que foi meu grande amigo desde que tudo isso começou.

Agradeço ao Oscar por nos ajudar muito no laboratório como todas as nossas gambiarras. Ao Rômulo e ao Espanhol pelas análises feitas. Ao professor Emerson do DQ e seu aluno Francisco pelas análises de DRX feitas quando o equipamento do DEQ quebrou. Ao Ademir por sempre nos socorrer com os reatores quebrados. Um agradecimento em especial para Hérica que está sempre dispostas a nos ajudar e ter uma palavra amiga. Aos físicos de linha do LNLS por toda ajuda nos nosso experimentos no LNLS.

A professora Clélia e a professora Daniela Zanchet por toda ajuda e apoio.

E por último, mas não menos importante agradeço a Deus pela conclusão deste doutorado e pelo amigos incríveis que eu fiz ao longo desta jornada!

RESUMO

A atividade dos catalisadores de Cu é modificada por suportes parcialmente redutíveis, como os óxidos de cério e praseodímio. A interação destes óxidos com as nanopartículas de Cu previnem a aglomeração e geram sítios ativos de interface. A relação entre estrutura e velocidade de reação tem sido calculada a partir de catalisadores modelos que possuem propriedades muito distantes de um catalisador real. Um dos grandes desafios é o entendimento do efeito da céria e da praseodímia na modificação das propriedades dos sítios catalíticos de cobre. A relação atividade – estrutura durante a reação de deslocamento gás água para catalisadores de cobre suportados em alumina puros ou em interação com óxidos de cério ou praseodímio foi investigada neste trabalho. Através de estudos *in situ*, identificou-se que para os catalisadores de Cu/Al₂O₃, o crescimento da partícula metálica, provocado pelo aumento do teor de Cu suportado na alumina, acarretou na diminuição do grau de recobrimento por oxigênio. O qual, por sua vez, gerou um aumento na densidade eletrônica superficial da partícula resultando no alongamento da distância de ligação superficial Cu-O. Quando diferentes teores de céria ou praseodímia foram adicionados aos catalisadores Cu/Al₂O₃ não provocaram mudanças significativas no tamanho da partícula e no estado de oxidação do cobre. Todavia, a interação óxido – metal acarretou no aumento na densidade eletrônica superficial da partícula de cobre ocasionando um alargamento da distância de ligação Cu-O em relação aos catalisadores não promovidos. Uma correlação linear entre distância de ligação Cu-O e atividade catalítica para WGS é observada. Portanto, a distância de ligação Cu-O reflete as propriedades eletrônicas e a atividade dos sítios de cobre.

Palavras-chave: reação de deslocamento gás água, sítios catalíticos de cobre, interface metal-suporte, catalisadores heterogêneos, caracterização *in situ*.

ABSTRACT

The Cu catalysts activity is modified by reducible supports, such as cerium and praseodymium oxides. The interaction of these oxides with Cu nanoparticles prevent agglomeration and generate active interface sites. The relationship between structure and reaction velocity have been calculated from model catalysts that have properties very far from a real catalyst. One of the great challenges is the understanding of ceria and praseodymia effects on the modification of the properties of copper catalytic sites. The activity - structure relationship during the water gas reaction for supported copper catalysts in interaction with cerium or praseodymium oxides or not was investigated on this study. Through *in situ* studies, it was found that for the Cu/Al₂O₃ catalysts the growth of the metal particle, caused by the increase of the Cu content supported in the alumina, led to a decrease in the oxygen coating degree. Which, in turn, generated an increase on the surface electron density of the particle resulting in the elongation of the Cu-O surface bonding distance. When different ceria or praseodymia contents were added to the Cu/Al₂O₃ catalysts did not cause significant changes in particle size and the oxidation state of copper. However, the oxide-metal interaction resulted in an increase on the surface electron density of the copper particle causing an increase in the Cu-O bond distance over the non-promoted catalysts. A linear correlation between Cu-O binding distance and catalytic activity for WGS is observed. Therefore, Cu-O bonding distance reflects the electronic properties and activity of copper sites.

Keywords: water gas shift reaction, copper catalyst, metal-support interface, heterogeneous catalysts, *in situ* characterization..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de DRIFTS de CO adsorvido sobre o catalisador 5Cu reduzido com as suas respectivas gaussianas utilizadas (linhas tracejadas) no ajuste.....	18
Figura 2. Espectro do CeO ₂ na borda LIII da céria e as curvas gaussianas (A,B,C,D e E) e a arco tangente utilizadas no ajuste.	25
Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras xCu calcinadas.	30
Figura 4. Espectro de CO adsorvido nos catalisadores pré-reduzidos xCu.....	33
Figura 5. Espectros de DRIFTS cinco minutos (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha continua) e oxidação de N ₂ O (linha pontilhada) purgado com He.	34
Figura 6. Perfis de RTP das amostras xCu.	36
Figura 7. Cluster construído computacionalmente contendo treze átomos de cobre (esferas douradas) e quatro átomos de oxigênio na superfície (esferas vermelhas).	38
Figura 8. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores xCu reduzidos durante a reação de WGS.	40
Figura 9. Correlação entre o número de coordenação (superior) e a distância de ligação (inferior) com o TOF (s ⁻¹) para as amostras xCu durante a reação de WGS a 300°C.....	41
Figura 10. Difratogramas de raios X das amostras 12CexCu e yCe10Cu calcinadas.	43
Figura 11. Perfil de TPR das amostras 12CexCu e yCe10Cu calcinadas.	45
Figura 12. Espectros de XANES na borda LIII do cério das amostras 12CexCu e yCe10Cu reduzidas (esquerda) e em condições reacionais (direita).	49
Figura 13. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores yCe10Cu e 12CexCu reduzidos aplicados a reação de deslocamento água.	51

- Figura 14.** Relação do TOF com as distâncias de ligação Cu-O dos catalisadores $yCe_{10}Cu$ e $12CexCu$ previamente reduzidos quando aplicados à reação de WGS.52
- Figura 15.** Espectro de DRIFTS sob condições reacionais dos catalisadores $yCe_{10}Cu$ reduzidos nas temperaturas de (a) 200°C e (b) 300°C.54
- Figura 17.** Difratomogramas de raios X das amostras $yPr_{10}Cu$ calcinadas.....56
- Figura 18.** Perfis de TPR das amostras $yPr_{10}Cu$57
- Figura 18.** Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores $10Cu$ e $yPr_{10}Cu$ reduzidos aplicados a reação de deslocamento água.....61
- Figura 19.** Espectro de DRIFTS sob condições reacionais dos catalisadores $yPr_{10}Cu$ reduzidos nas temperaturas de a 200°C (superior) e 300°C (inferior).62
- Figura 20.** Relação do TOF com as distâncias de ligação Cu-O dos catalisadores xCu , $yCe_{10}Cu$, $12CexCu$ e $yPr_{10}Cu$ previamente reduzidos quando aplicados a reação de WGS..65
- Figura A - 1:** Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT [$\chi(R\text{\AA}^{-3})$] (esquerda) e [$k^2\chi(k)$] (direita), para os catalisadores xCu após a redução à 300 °C em atmosfera de H_2 ($\Delta k = 2.6-12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0 \text{\AA}$) 87
- Figura A - 2:** Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT [$\chi(R\text{\AA}^{-3})$] (esquerda) e [$k^2\chi(k)$] (direita), para os catalisadores xCu durante a reação de deslocamento gás água a 300 °C ($\Delta k = 2.6-12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0 \text{\AA}$)88
- Figura A - 3:** Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT [$\chi(R\text{\AA}^{-3})$] (esquerda) e [$k^2\chi(k)$] (direita), para os catalisadores $yCe_{10}Cu$ após a redução à 300 °C em atmosfera de H_2 ($\Delta k = 2.6-12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0 \text{\AA}$).....89

- Figura A - 4:** Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT [$\chi(R\text{\AA}^{-3})$] (esquerda) e [$k^2\chi(k)$] (direita), para os catalisadores yCe10Cu durante a reação de deslocamento gás água a 300 °C ($\Delta k = 2.6-12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0 \text{\AA}$) 90
- Figura A-5.** Espectros de DRIFS cinco minutos (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha contínua) e oxidação de N₂O (linha pontilhada) purgado com He para a amostra 5Cu..... 91
- Figura A-6.** Espectros de DRIFS cinco minuto (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha contínua) e oxidação de N₂O (linha pontilhada) purgado com He para a amostra 10Cu..... 92
- Figura A - 7.** Conversão de CO em função da temperatura (superior) e Linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ (inferior) para os catalisadores 10Cu e 12Ce10Cu frescos e reduzidos aplicados na PROX (1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balanço em He)..... 94
- Figura A - 8.** Conversão de CO e O₂ em função da temperatura (superior) e; linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ após 4 horas a 140°C em reação para o catalisador 12Ce10Cu fresco (inferior) 95
- Figura A - 9.** Espectros de XANES na borda K do cobre (Esquerda); e espectros de EXAFS obtidos experimentalmente, [$k^2\chi(k)$], (esquerda), para os catalisadores 10Cu-Fresco, 12Ce10Cu fresco e 12ce10Cu-reduzido durante a reação de PROX. 97
- Figura A - 10.** Linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ para os catalisadores 10Cu fresco, 12Ce10Cu-fresco e 12Ce10Cu. Obtidas durante as medidas de XANES E EXAFS na linha de luz DBO4-XAFS 1. 98
- Figura A - 11.** Difrátogramas de raios x coletados durante a reação de PROX para os catalisadores 12Ce10Cu-fresco (superior) 12Ce10Cu-reduzido (inferior). 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Etapas dos mecanismos reacionais redox e associativo.....	7
Tabela 2. Listas de reagentes utilizados durante a execução deste trabalho.	12
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos catalisadores xCu e da γ -alumina utilizada como suporte.	31
Tabela 4. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores xCu após reduzidos e durante a reação de WGS a 300°C e do catalisador 10Cu após oxidação com N ₂ O a 40°C.....	32
Tabela 5. Razões das intensidades das bandas DRIFTS de adsorção de CO em baixa (2098 cm ⁻¹) e alta (2108 cm ⁻¹) frequências, obtidas a partir do ajuste duas contribuições. E a fração superficial de Cu ⁺ acessível aos reagentes ([Cu ⁺] _{superficial}). Os valores obtidos foram para os catalisadores reduzidos.....	33
Tabela 6. Distâncias médias de ligação Cu-O (R _{Cu-O}) e Cu-Cu (R _{Cu-Cu}) para um cluster com 13 átomos de cobre contendo de 0 a 4 átomos de oxigênio na superfície em interação, ou não, com uma molécula de água.	39
Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos catalisadores 12CexCu e yCe10Cu calcinadas (x= 5, 10 e 15% m/m de Cu e y = 4, 12 ou 20% m/m de CeO ₂).	42
Tabela 8. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores 12CexCu e yCe10Cu após redução de H ₂	46
Tabela 9. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores 12CexCu e yCe10Cu durante a reação de deslocamento gás-água.	47
Tabela 10. Porcentagem de Ce ³⁺ a 300°C nas amostras 12CexCu e yCe10Cu reduzidas e durante a reação de deslocamento gás água.	50

Tabela 11. Propriedades físico-química dos catalisadores $\gamma\text{Pr}10\text{Cu}$ ($\gamma = 4, 12$ ou 20% m/m de PrO_2).....	58
Tabela 12. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores $\gamma\text{Pr}10\text{Cu}$ reduzidos e durante reação de deslocamento gás-água a 300°C	59
Tabela 13. Relação das espécies adsorvidas nas superfícies dos catalisadores $\gamma\text{Pr}10\text{Cu}$ com as amostras e as respectivas posição das bandas de cada espécies.....	63
Tabela A-1. Consumo de H_2 dos catalisadores durante a redução nos ensaios de redução a temperatura programada.....	79
Tabela A-2. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros do padrão Cu metálico.....	80
Tabela A-3. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros do padrão Cu_2O	81
Tabela A-4. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros das amostras.....	82
Tabela A-5. Parâmetros ajustados para o Cu^0	83
Tabela A-6. Parâmetros ajustados para o Cu_2O	84
Tabela A-7. Gradiente da pressão dos reagentes e da temperatura para os catalisadores em reação a 300°C	86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a₀: Contração ou expansão do parâmetro de rede calculado em relação a distância de ligação para cada amostra;

A_{rec}: Intensidades das áreas dos espectros de CO adsorvido após a redução

A_{oxi}: Intensidades das áreas dos espectros de CO adsorvido após oxidação com N₂O

C₁: Consumo de H₂ na primeira redução nos ensaios de redução a temperatura programada

C₂: Consumo de H₂ na segunda redução nos ensaios de redução a temperatura programada

d: Tamanho da partícula metálica

D: Dispersão calculada a partir dos ensaios de oxidação com N₂O

D_{CeO₂}: Tamanho médio dos cristalitos (nm)

DRIFTS: Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

DRIFTS-CO: Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido

DRX: Difração de Raios X

d_t: Dispersão das partículas de cobre calculados a partir dos parâmetros de EXAFS

EXAFS: Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida

F_{Cu⁺}: Fração Média de Cu⁺ nas nanopartículas

F_{i,CO}: Vazão de CO inicial (mol s⁻¹)

F_{f,CO}: Vazão de CO final (mol s⁻¹)

F_{i,O₂}: Vazão de O₂ inicial (mol s⁻¹)

F_{f,O}: Vazão de O₂ final (mol s⁻¹)

I_i: Intensidades de cada gaussiana utilizadas para ajustar os espectros de XANES obtidos das amostras na borda LIII da céria

K: Fator da forma do cristal esférico

L_A e L_P: Larguras à meia altura em radianos dos picos de difração da amostra e do padrão de quartzo (SiO₂), respectivamente.

LCA: Análise de Combinação Linear (do inglês: *Linear Combination Analysis*)

M_{Cat}: Massa de catalisador utilizada nos ensaios catalíticos

N_c: Número de coordenação Cu-Cu

N_{Cu}: Número de mols de cobre nos catalisadores reduzidos

N_s: Número de sítios de cobre superficiais

N_{TOT}: Número total de átomos na partícula.

PROX: Reação de Oxidação Preferencial do CO

RTP: Redução a Temperatura Programada

SA_{Cu}: Área superficial de Cu⁰

S_{Bet}: Área específica BET

T: Teor em porcentagem de Cobre nas amostras.

TOF: Frequência de reação (do inglês: *turnover frequency*)

vol.: volume

WGS: Reação de deslocamento gás água

XAFS: Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X

XANES: Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção de Raios X

X_{CO}: Conversão de CO

X_O: Conversão de O₂

λ: Comprimento de onda da radiação utilizada no equipamento de DRX

θ: Ângulo de Bragg

θ_{Cu⁺}: Grau de Cu⁺ nas nanopartículas

ρCu⁰: Densidade de sítios de Cu⁰

[Cu⁺]superfície: Fração de Cu⁺ na superfície

Sumário

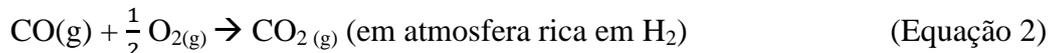
Agradecimentos	V
Resumo	VII
Abstract.....	VIII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XIV
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	4
3 Revisão Bibliográfica	5
3.1 Reação de deslocamento gás água (WGS) e oxidação preferencial do CO (PROX) ..	5
3.2 Os catalisadores de Cobre.....	6
3.3 Óxidos de cério e praseodímio como componentes de catalisadores	9
4 Metodologia Experimental	12
4.1 Reagentes utilizados	12
4.2 Preparação dos catalisadores	13
4.2.1 Síntese dos catalisadores Cu/Al ₂ O ₃	13
4.2.2 Síntese dos catalisadores de CeO ₂ /CuO/Al ₂ O ₃	13
4.2.3 Síntese dos catalisadores Pr _n O _{2n-2} /CuO/Al ₂ O ₃	14
4.3 Caracterização dos catalisadores.....	14

4.3.1	Fisissorção de N ₂ : Área específica (S _{BET})	14
4.3.2	Difração de Raios X (DRX)	14
4.3.3	Redução à temperatura programa (RTP)	15
4.3.4	Oxidação com N ₂ O: Determinação da área metálica, dispersão e densidade de sítios metálicos superficiais	16
4.3.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)	17
4.3.6	Medidas de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina – XAFS ..	19
4.4	Difração de Raios X <i>in situ</i>	26
4.5	Ensaio catalítico	26
4.5.1	Reação de deslocamento gás água	27
4.5.2	Reação de oxidação preferencial do CO	28
5	Resultados	29
5.1	Natureza dos sítios de superficiais de Cu	29
5.2	Influência da céria na estrutura superficial das nanopartículas de cobre e na atividade catalítica	42
5.3	Catalisadores de PrO ₂ /Cu/Al ₂ O ₃	56
6	Conclusões	67
7	Sugestões para trabalhos futuros	69
8	Referências	70
	Apêndice I. Consumo de hidroGênio dos catalisadores nos ensaios de RTP	79

Apêndice II. Parâmetros e Vínculos utilizados nos ajustes dos espectros de EXAFS	80
Apêndice III. Parâmetros de EXAFS Ajustados para o cobre metálico e óxido de cobre I.....	83
Apêndice IV. Metodologia do cálculo dos gradientes interfaciais durante a reação de WSG.	85
Apêndice V. Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes	87
Apêndice VI. Espectros de DRIFTS após a adsorção de CO e oxidação de N ₂ O	91
Apêndice VII. Resultados pré – eliminares da aplicação dos catalisadores 10Cu e 12Ce10Cu na reação PROX	93

1 INTRODUÇÃO

As reações que envolvem etapas de redução e oxidação (reações “redox”), como por exemplo, a oxidação preferencial do CO – PROX [1] (Equação 1), reação de deslocamento gás água – WGS (do inglês: *Water Gas Shift*)(Equação 2), síntese do metanol [2] (Equação 3) e decomposição do N₂O [3] (Equação 4) podem ter suas taxas aumentadas quando se utiliza de suportes parcialmente redutíveis, quando comparados com alumina e/ou carbono [4] [5]. A céria destaca-se, entre este conjunto de suportes, para uso nestas reações devido as suas propriedades redox e alta capacidade de estocagem de oxigênio, as quais podem ser tonificadas com o uso de metais nobres ou metais de transição com mais baixo custo, como por exemplo, o cobre.



Durante as últimas décadas, os catalisadores a base de cobre e céria vêm sendo sintetizados por diferentes abordagens químicas, incluindo precipitação e deposição [6][7][8], impregnação úmida [9], co-precipitação [10][11], microemulsão reversa [12][13] e método sol-gel [7]. Por meio destas rotas de síntese, várias características estruturais e texturais para catalisadores a base de cobre e céria já foram reportadas. Todavia, a relação estrutura-atividade não está clara para diversas reações e isso se deve a complexa interação cobre-céria formada nos catalisadores. A complexidade deste sistema deve-se há vários fatores, dentre eles, as possíveis mudanças nas propriedades estruturais (tamanho geometria, morfologia das

partículas) e eletrônicas (grau de oxidação e densidade eletrônica) do cobre e/ou do óxido devido à interação cobre-céria. Desta forma, tanto as propriedades do óxido quanto as do metal podem ser drasticamente alteradas, resultando em sítios interfaciais mais ativos [14].

A diminuição do tamanho da partícula metálica reflete em um aumento da fração de sítios de baixa coordenação, mudando a densidade eletrônica e a ligação com os intermediários de reação [15][16]. O tamanho da partícula de cobre e sua morfologia afetam diretamente a taxa da síntese metanol, o qual por sua vez é afetado pelo meio reacional e a composição do suporte [17][18]. A morfologia da partícula também aparece como um ponto chave na atividade catalítica na dissociação do oxigênio molecular em catalisadores de cobre

Para a reação de WGS a atividade de catalisadores de cobre está relacionada com a área metálica [20], todavia quando o cobre é suportado na ceria tem-se um aumento expressivo na taxa de reação, atribuído à formação de vacâncias de O na superfície da ceria e formação do cobre metálico [4]. Somado a isso, S. D. Senanayake e colaboradores [21] mostraram que adição de pequena quantidade de ceria sobre a superfície do cobre é suficiente para aumentar significativamente a atividade para as reações de WGS e PROX. Estudos teóricos revelam que interface Cu-O-Ce diminui a energia de ativação da água, dada como etapa limitante da reação de WGS em temperaturas menores que 300°C [22][23]. A forte interação metal-céria também evita a aglomeração da partícula metálica durante as reações [24]. Esta interação pode ser enfraquecida quando o catalisador é previamente reduzido [25]. Este decréscimo aumenta o desempenho dos catalisadores de Cu-CeO₂ na reação de PROX, devido ao surgimento, após redução, de sítios de cobre altamente dispersos, evidenciando, dessa forma, a importância dos sítios de nanopartículas metálicas [25].

As partículas metálicas de variados tamanhos e formas em contato com o suporte durante a reação acarretam em diferentes extensões de interação metal-óxido gerando uma grande dificuldade para revelar a origem dos efeitos catalíticos e uma relação definitiva entre

a estrutura e a atividade [14]. Neste sentido torna-se importante separar os efeitos, buscando primeiramente o entendimento da estrutura da partícula de Cu (geometria, estado de oxidação e a disposição das espécies de $\text{Cu}^{\sigma+}$ na partícula) nas condições reacionais e entender como estas propriedades afetam a atividade catalítica. Para tal estudo é necessário usar um suporte de baixa atividade para a reação de WGS e que não afete de forma expressiva as propriedades estruturais das partículas de Cu, como por exemplo, a γ -alumina. Conhecendo as propriedades da partícula de Cu então é possível avaliar o efeito promotor da céria. Através do método de síntese, empregado neste trabalho, foi possível fixar o tamanho da partícula de cobre após a adição de nanopartículas de óxido de cério. Desta forma, a comparação das propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores, promovidos ou não, acarretariam no entendimento real do papel de cada um dos componentes dos catalisadores na reação de WGS.

Além dos efeitos da céria sobre os catalisadores de Cu estenderam-se os estudos para os efeitos da adição do óxido de praseodímio a estes catalisadores. Tal interesse deve-se ao Pr ser o átomo vizinho ao Ce na tabela periódica, somado ao fato de que seus óxidos apresentam maior redutibilidade do que os óxidos de cério [26]. Além disso, poucos estudos relatam o uso do PrO_2 puro nos catalisadores, geralmente são utilizados como dopantes da céria para ampliar sua redutibilidade e aumentar a atividade nas reações.

Em vista do apresentado, a determinação da estrutura dos sítios catalíticos ainda consiste em um desafio devido à formação de diferentes espécies interagindo, a formação de soluções sólidas, defeitos superficiais, como por exemplo, vacâncias de oxigênio e perturbações eletrônicas que podem existir devido ao sistema complexo formado entre metal-óxido.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo investigar a relação estrutura-atividade de catalisadores de nanopartículas de cobre suportadas em aluminas para a reação de descolamento gás água através de caracterizações *in situ*. E estudar como a adição dos óxidos parcialmente redutíveis, a céria e a praseodímia, afetam essas propriedades e conseqüentemente a atividade destes catalisadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

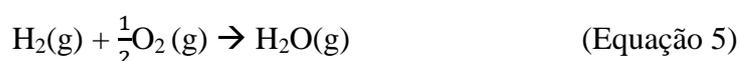
3.1 Reação de deslocamento gás água (WGS) e oxidação preferencial do CO (PROX)

As reações de deslocamento gás água (Equação 1) e de oxidação preferencial do CO (Equação 2) devido ao caráter oxi-redutor dos reagentes tornam-se reações importantes na investigação das propriedades estruturais e eletrônicas de catalisadores metálicos suportados além de suas importâncias no processo de obtenção de H₂ com alta pureza.

A produção em larga escala do H₂ atende a alta demanda de seu uso como reagente em diferentes sínteses de produtos químicos como a amônia e o metanol. Atualmente a busca por fontes limpas de energias, principalmente através do uso de célula a combustível de H₂, trouxe à tona novamente a procura por catalisadores para a reação de WGS com melhor desempenho do que os utilizados industrialmente hoje. A reação de deslocamento gás água é ligeiramente exotérmica ($\Delta H = - 41 \text{ kJ mol}^{-1}$), sendo favorecida em baixas temperaturas, porém devido às limitações cinéticas, taxas de reações maiores podem ser obtidas em temperaturas mais altas. Desta forma a reação de deslocamento gás água ocorre geralmente em duas etapas: em altas temperaturas (320-450°C) empregando-se catalisadores de ferro e cromo e a baixas temperaturas (190°C- 250°) empregando catalisadores a base de cobre. Porém, durante o processo de obtenção do H₂ a reação de WGS é a etapa cujos reatores possuem o maior volume [27]. Tal fato se deve ao baixo desempenho catalítico dos catalisadores, assim como sua instabilidade [27][28][29]. Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e também mais estáveis para esta reação.

Já a reação PROX é aplicada em uma etapa subsequente à reação de WGS no processo de obtenção de H₂, sendo o processo mais barato e simples no processo de purificação do CO sem perda significativa de H₂ [30]. Devido à reação de oxidação preferencial do CO pelo O₂ ocorrer em uma atmosfera rica em H₂ (Equação 2), nesta etapa, busca-se catalisadores que

minimizem a oxidação do H₂ pelo O₂ (Equação 5). Diversos metais nobres como Pt, Au, Ru, Ir, Pd e Rh apresentaram alta atividade para a reação de PROX. Porém, apresentam baixa seletividade à oxidação do CO e possuem um alto custo, o que inviabiliza a produção em larga escala. Já os catalisadores de cobre e céria demonstram-se promissores para a reação de PROX na faixa de temperatura entre 100-140°C, não apenas pela superioridade na conversão de CO, mas também pela alta seletividade à oxidação do CO e ao seu baixo custo quando comparado aos metais nobres [31].



3.2 Os catalisadores de Cobre

O cobre é um metal de transição ($Z = 29$) que apresenta a sua subcamada d completamente preenchida, o que lhe confere menor reatividade em relação aos metais de transição à sua esquerda na tabela periódica. Devido a baixa energia da banda d e sua estrutura larga, o cobre juntamente com a Pt e o Au tornam-se promissores para a reação de deslocamento gás água, uma vez que, apresentam uma baixa energia de adsorção dos reagentes e uma menor energia para formação de novas ligações [32][33].

A atividade de catalisadores de cobre é fortemente correlacionada com a dispersão metálica, com as propriedades estruturais e eletrônicas das partículas, bem como, com a interação metal-suporte, a qual é significativamente afetada pelo método de preparação e a natureza do suporte. Nanopartículas e superfícies de cobre puras são ativas para a reação de deslocamento gás água, porém sua atividade é aumentada quando suportada em óxidos parcialmente redutíveis [4][34]. A produção de H₂ durante a reação de deslocamento gás água está associada com o tamanho de partícula de cobre [34]. Em concordância com tal trabalho, Chen e colaboradores relatam que os sítios ativos encontram-se no cobre altamente disperso no suporte (SiO₂) e/ou em átomos isolados [35].

Não apenas o cobre metálico, mas as espécies oxidadas do cobre (Cu^{2+} e Cu^+) influenciam significativamente na atividade para a reação de deslocamento gás água. Knapp e colaboradores [20] demonstram que a atividade de catalisadores de cobre suportados em alumina está correlacionada com o grau de oxidação da partícula metálica, e que por sua vez, está diretamente associado ao tamanho da partícula. O óxido ajudaria na dissociação da água, dada como etapa limitante da reação.

São propostos dois mecanismos reacionais: o redox e o associativo, as etapas de cada um são apresentadas na Tabela 1. No mecanismo associativo a reação ainda pode ocorrer via dois caminhos distintos um via formação do formiato (HCOO^*) e outro pela formação do carboxil ($^*\text{COOH}$), em que ambos são possíveis intermediários de reação, cuja decomposição levaria à formação dos produtos [33][36].

Tabela 1. Etapas dos mecanismos reacionais redox e associativo.

Mecanismo Redox	Mecanismo Associativo
$\text{CO} + ^* \rightarrow \text{CO}^*$	$\text{CO} + ^* \rightarrow \text{CO}^*$
$\text{H}_2\text{O} + ^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{O} + ^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* + ^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$	$\text{H}_2\text{O}^* + ^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$
$\text{OH}^* + ^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}^*$	$\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightarrow ^*\text{COOH} + ^*$
$\text{OH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$	$^*\text{COOH} + ^* \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}^*$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + ^*$	$^*\text{COOH} + \text{OH}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + ^*$	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + ^*$
$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + 2^*$	$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + 2^*$

Nota: As espécies COOH podem representar o carboxil ou o formiato.

O asterisco representa o sítio catalítico.

De maneira geral, o cobre apresenta uma baixa atividade para a dissociação da água [37], porém nanopartículas de cobre com baixa coordenação podem acarretar na presença de defeitos na superfície aumentando a ativação da água na superfície do catalisador. Porém, um trabalho mais recente propõe que a ativação da água é a etapa limitante apenas em temperaturas mais baixas enquanto que em temperaturas acima de 300°C a etapa limitante seria a decomposição as espécies COOH [23].

O mecanismo da reação de WGS não está completamente compreendido e algumas inconsistências entre os dados experimentais e computacionais ainda encontram-se em debate. Estudos computacionais mostram que os caminhos mais energeticamente favoráveis da reação em superfícies de cobre ocorreriam via mecanismo redox e carboxil [36][16]. Todavia, nos trabalhos experimentais, o intermediário de reação mais observado são os formiatos, mono e poli dentados, desta forma, ainda não se sabe a magnitude da participação de cada um dos mecanismos na reação de WGS. Todavia, para os catalisadores a base de cobre, os estudos computacionais supracitados mostram que o formiato é apenas um espectador, já que a barreira energética para sua dissociação é alta.

Os metais nobres, Pt e Au, apresentam alta atividade e estabilidade para a reação de deslocamento gás água. Apesar destes metais, usualmente, apresentarem maior a atividade dos que os catalisadores de cobre, os metais nobre apresentam baixa abundância, sendo um fator limitante para seu uso na indústria, acarretando em um alto custo. Devido a isso, se tornam fundamental, o desenvolvimento de catalisadores de cobre mais ativos que os catalisadores a base de Pt e Au para seu uso como catalisadores industriais.

3.3 Óxidos de cério e praseodímio como componentes de catalisadores

Inicialmente, na catálise, os óxidos eram utilizados como suportes inertes, cujo objetivo era o de aumentar a dispersão do metal suportado. Todavia, estudos mais recentes, mostraram que os catalisadores heterogêneos são bifuncionais, em que, tanto o suporte quanto o metal podem participar da reação [21][31][38].

A presença de elétrons na subcamada 4f proporciona aos elementos da série dos lantanídeos propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas notáveis, as quais, têm atraído muito interesse. Entre os óxidos compostos por elementos do grupo dos lantanídeos, a céria é amplamente estudada, em razão da sua vasta aplicação, desde componentes de fibras ópticas à catálise. Sua aplicação na catálise é uma das mais importantes em virtude da capacidade do óxido em transferir e receber oxigênio do ambiente através da criação/remoção de vacâncias de oxigênio na sua estrutura fluorita, bem como sua fácil interconversão $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$. Tais propriedades da céria podem ser melhoradas através da combinação apropriada entre metais preciosos e/ou metais de transição e/ou seus respectivos óxidos.

Os catalisadores de cobre e céria vêm ganhando muita atenção, tanto na área da catálise como na eletrocatálise devido as suas propriedades físico-químicas únicas. Somado ao seu baixo custo quando comparado com o dos metais nobres. A boa atividade dos catalisadores de Cu e CeO_2 é associada com [14]:

- (i) A fácil interação entre os pares redox Cu^+/Cu^0 e Ce^{3+}/Ce^{4+} ;
- (ii) A fácil criação das vacâncias de oxigênio;
- (iii) A maior redutibilidade do sistema Cobre-Céria comparado com as das contrapartes individuais;
- (iv) A reatividade dos sítios de interface $Cu-O-CeO_2$

Tratando-se de sítios interfaciais, Si e colaboradores [8] propuseram que existem diferentes estruturas de CuO_x na superfície do catalisador, porém apenas os sítios de Cu

fortemente ligados a céria ($\text{Cu}[\text{O}]_x\text{-Ce}$) são ativos para a reação de WGS. Estudos teóricos mostram que a energia de ativação da água é menor nos sítios interfaciais [22]. Porém outros estudos demonstram que a atividade dos catalisadores de Cu-CeO_2 está associada ao número de vacâncias de oxigênio na estrutura da céria [7] e a formação do Cu^0 [13][39][40].

Geralmente, as superfícies metálicas reagem fracamente com a água, porém apresentam uma boa reatividade com o CO. Todavia, os materiais óxidos comportam-se de forma contrária, isto é, baixa reatividade para o CO porém, boa reatividade com a H_2O [38]. Desta forma, no mecanismo redox, é proposto que a molécula de água seria ativada nas vacâncias de oxigênio da céria e o oxigênio adsorvido seria então transferido para a superfície do metal, no qual, o CO já adsorvido, seria oxidado. A formação destas vacâncias de oxigênio está associada à inserção do cobre na rede da céria e/ou pela redução parcial do óxido de cério durante a reação [39]. Portanto catalisadores capazes de estabilizar melhor o Cu^0 e o íon Ce^{3+} seriam mais ativos para a reação de WGS. DjinoVIC e colaboradores demonstraram que o aumento do teor de CuO nos catalisadores resulta em um aumento no grau de redução do CeO_2 a qual tem um efeito positivo na produção de H_2 durante a reação de WGS. Todavia o aumento da temperatura de calcinação resulta no crescimento do cristalito de CeO_2 e na redução dos seus defeitos estruturais ocasionando em um menor desempenho catalítico para a reação de WGS [10], em acordo com o já proposto pelos trabalhos supracitados.

As propriedades estruturais e eletrônicas dos óxidos irão depender da rota de síntese, da interação metal-óxido e do tamanho das nanopartículas, assim como, da interação catalisador-adsorbato. Já é reconhecido que a morfologia da CeO_2 influencia fortemente na estrutura, na densidade eletrônica e a na reatividade química do óxido [41]. Desta forma, muitos estudos de sistemas contendo céria focam na análise da dependência da estrutura do óxido com as propriedades desempenhadas por ele [42]. Diferentes morfologias da céria apresentaram desempenhos catalíticos específicos para cada reação. Por exemplo,

nanobastões de CeO_2 são mais ativos e seletivos para as reações de oxidação catalítica do etanol, de desidrogenação do metanol e para a reação de deslocamento gás água [43][44]. Enquanto que os nanocubos de CeO_2 mostram propriedades superiores para a reação PROX [45].

No intuito de aumentar a estabilidade e a atividade de catalisadores a base de céria, várias abordagens já foram utilizadas, como: a modificação da rota de síntese [7][11][13], variação na temperatura de calcinação [10][46] e dopagem com outros óxidos, como ZrO_2 , PrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 [47]. O uso do óxido de praseodímio para modificação da céria se mostra promissor, uma vez que, a praseodímia aumenta a redutibilidade da céria [48]. A praseodímia possui propriedades físico-químicas similares a da céria devido ao Pr, em seus óxidos, existir também na forma dos íons Pr^{3+} e Pr^{4+} . Todavia, o praseodímio adota o estado de oxidação trivalente muito mais facilmente do que a céria, sendo o óxido PrO_2 de difícil obtenção por apenas uma simples calcinação [49].

O óxido de praseodímio apresenta uma posição especial na série dos óxidos terras-raras, uma vez que, ele forma uma série homologa com um largo número de óxidos estequiométricos bem definidos $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, \dots$) [50][51]. Óxidos de praseodímio com a estrutura fluorita, como por exemplo o PrO_2 e Pr_6O_{11} , podem possuir seus cátions com as valências 3+ e 4+ resultando em uma alta mobilidade do íon oxigênio. Dentro da série dos óxidos dos lantanídeos, devido a grande variedade de fases estáveis nas quais os óxidos podem se converter, os óxidos de praseodímio apresentam a maior mobilidade de oxigênio. Tornando-se assim muito atrativos para aplicação em sistemas catalíticos que requerem uma alta mobilidade do oxigênio [26][52]. Poucos trabalhos relatam o uso de óxido de praseodímio suporte puro para metais, como já mencionado anteriormente, os óxidos de praseodímio são mais utilizados como dopantes para melhorar o desempenho catalítico da céria [47][49][53][54][55].

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Listas de reagentes utilizados durante a execução deste trabalho.

Reagente	Pureza (%)	Fórmula Química	Marca
Ácido Nítrico	99,9	HNO ₃	MercK
Álcool Etilico Absoluto HPLC	99,9	C ₂ H ₆ O	J.T. Baker
Ar Sintético	99,0	O ₂ /N ₂ (20:80)	White Martins
Hélio	99,99	He	Linde
Hidrogênio	99,99	H ₂	Linde
Mistura de CO/He	99,99	CO/He (1:10)	Linde
Mistura de H₂/N₂	99,00	H ₂ /N ₂ (1:10)	White Martins
Mistura de N₂O/He	99,00	N ₂ O/He (1:10)	White Martins
Mistura de N₂/He.	99,00	N ₂ /He (1:10)	White Martins
Metanol	99,99	CH ₃ OH	Merck
Nitrato de Cério (III) hexahidratado	99	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cobre hemipentahidratado	98	Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	Sigma-Aldrich
Nitrato de Praseodímio hexahidratado	99,9	Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Tri-sec-butoxido de Alumínio	99,99	Al(OC ₄ H ₉) ₃	Merck

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Síntese dos catalisadores Cu/Al₂O₃

A γ -Al₂O₃ utilizada como suporte foi sintetizada via método sol gel como descrito em [56]. O xerogel obtido foi desaglomerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh. O material foi então calcinado sob fluxo de 150 ml min⁻¹ de ar sintético a 500 °C (4°C min⁻¹) por 4 h.

Os catalisadores de Cu/Al₂O₃ foram preparados através da impregnação de uma solução metanólica do Cu(NO₃)₂.2,5H₂O na γ -Al₂O₃. A solução foi preparada adicionando-se quantidades específicas de nitrato de cobre para a obtenção dos teores de 5, 10 e 15 % m/m de Cu metálico em cada um dos catalisadores. Colocaram-se 2,0 g de alumina em um recipiente inclinado e giratório acoplado a um rotoevaporador. Gotejou-se lentamente a solução de nitrato de cobre sobre a alumina, até que toda a massa ficasse umedecida, em seguida o precursor era seco por meio de aquecimento utilizando-se de uma lâmpada incandescente de 150 Watts durante a agitação. Quando o precursor estava seco gotejava-se novamente a solução de nitrato de cobre dando continuidade ao processo (gotejamento e secagem) até que o volume de 20 ml da solução fosse adicionado à alumina. Ao término da impregnação as amostras foram secas em uma estufa por 2 h a 120°C e depois calcinadas sob fluxo de 150 ml min⁻¹ de ar sintético a 400°C (3°C min⁻¹) por 5 h. As amostras foram denominadas xCu onde x é a porcentagem em massa de cobre metálico nas amostras.

4.2.2 Síntese dos catalisadores de CeO₂/CuO/Al₂O₃

Para a preparação dos catalisadores contendo CeO₂ nos teores de 4, 12 e 20% m/m impregnou-se uma solução metanólica de Ce(NO₃)₃.6H₂O sobre os catalisadores calcinados xCu, seguindo a mesma rota de síntese descrita no item 4.2.1. Porém a calcinação ocorreu sob fluxo de 150 ml min⁻¹ de ar sintético a 500°C (4°C min⁻¹) por 4 h. As amostras foram

denominadas $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ onde y corresponde ao teor em massa de céria e x o teor de cobre nas amostras.

4.2.3 Síntese dos catalisadores $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para a síntese dos catalisadores contendo praseodímio utilizou-se a mesma rota de síntese, secagem e calcinação descrita no item 4.2.2, todavia impregnou-se o praseodímio apenas na amostra 10Cu calcinada. A solução de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada para que após a impregnação e calcinação, o teor de óxido de praseodímio nas amostras fosse de 4, 12 e 20% m/m. As amostras foram nomeadas $y\text{Pr}10\text{Cu}$ onde y corresponde ao teor em massa de óxido de praseodímio nas amostras.

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Fisissorção de N_2 : Área específica (S_{BET})

A área específica total das amostras foi determinada através do método BET, utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196°C . O experimento foi realizado em um medidor Quantachrome Nova modelo 1200. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 200°C sob vácuo por 2h, com a finalidade de remover água ou gases adsorvidos. Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado a -196°C e submetido a uma pressão de 1 atm sob fluxo de 10% de N_2/He .

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em dois aparelhos, por problemas técnicos em um dos equipamentos. Em ambos os equipamentos as amostras calcinadas foram analisadas através do método do pó na faixa de 2θ de 20° a 90° .

As amostras $x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ foram analisadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar em um equipamento Rigaku Multiflex com filtro de Ni, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$

($\lambda = 1,5442 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados com uma velocidade do goniômetro de 2° min^{-1} e um tempo de integração de 2s por passo.

As demais amostras foram analisadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) de Departamento de Química da UFScar. O equipamento utilizado foi o da marca Shimadzu modelo XRD 6000, com fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram conduzidas com velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$.

Os tamanhos de cristalito do CeO_2 foram calculados através da equação de Scherrer (Equação 6). A largura à meia altura foi obtida através do ajuste de uma curva PSD Voigt 1 no programa Origin 8.5 do primeiro pico ($\sim 28,8^\circ$) do difratograma das amostras nas quais foram identificados a fase fluorita da céria.

$$D_{\text{CeO}_2} = \frac{\mathcal{K}\lambda}{\cos\theta \cdot \sqrt{L_A^2 - L_P^2}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

D_{CeO_2} = tamanho médio dos cristalitos (nm);

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

λ = Comprimento de onda da radiação utilizada;

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

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

4.3.3 Redução à temperatura programa (RTP)

Os ensaios de redução à temperatura programada das amostras foram conduzidos no equipamento Micromeritics AutoChem 2920. Cerca de 30 mg de cada catalisador foi

colocado em um reator de quartzo em U e encaixado em um forno elétrico acoplado a uma linha de gás. As amostras foram previamente tratadas por 30 min a 150°C em fluxo 30 mL min⁻¹ de N₂. Resfriou-se o forno até 50°C e em seguida as amostras foram reduzidas sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de 10% em volume de H₂ em N₂ até a temperatura de 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.3.4 Oxidação com N₂O: Determinação da área metálica, dispersão e densidade de sítios metálicos superficiais

A quimissorção com N₂O foi realizada no mesmo equipamento descrito no item 4.3.3. Em torno de 80 mg amostras foram reduzidas a 300°C por 1 h sob o fluxo de 30mL min⁻¹ de 10% vol. de H₂ em N₂, posteriormente a um tratamento em N₂ como descrito no item anterior.

Terminada a redução, as amostras foram resfriadas até 40°C em fluxo de 30 mL min⁻¹ de He, para que todo o H₂ da superfície do catalisador desorvesse. Quando a temperatura se estabilizou, expõe-se o catalisador a um fluxo de 10 ml min⁻¹ de 10% vol. de N₂O em He por 20 min para promover a reação superficial: $\text{Cu}^0 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$.

Nestas condições a céria não sofre oxidação pelo N₂O [57]. Finalmente o catalisador foi submetido a uma redução a temperatura programada até 1000°C. O consumo de hidrogênio nas duas reduções foi utilizado para calcular a dispersão (D) do cobre nas amostras, como o apresentado na Equação 7.

$$D = \frac{2 \cdot C_2}{C_1} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

C₁ = consumo de H₂ na primeira redução;

C₂ = consumo de H₂ na segunda redução.

Devido ao consumo de H₂ da primeira redução das amostras contendo céria e praseodímia ser atribuído tanto a redução do CuO como da CeO₂ e do Pr_nO_{2n-2} para estas amostras o valor de “C₁” utilizado foi o mesmo do que o da amostra não promovida contendo o mesmo teor de cobre. Os valores do consumo de hidrogênio para cada uma das amostras são apresentados no Apêndice I.

Assumindo-se um total de $1.46 \cdot 10^{19}$ átomos de Cu m⁻² calculou-se a área superficial de Cu⁰ (SA_{Cu}) – Equação 8.

$$SA_{Cu} = 6.4955 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot D \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

T = teor em porcentagem de Cobre nas amostras.

A densidade de sítios de Cu⁰ (ρCu^0) expostos na superfície do catalisador também foi calculada de acordo com a Equação 9, baseada na proporção estequiométrica da segunda reação de redução ($Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^0 + H_2O$).

$$\rho Cu^0 = \frac{2 \cdot C_2}{M_{cat}} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

M_{Cat} = massa de catalisador utilizada na análise.

4.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros de DRIFTS foram obtidos utilizando-se uma célula de alta temperatura com janelas de CaF₂ acoplada a um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific IS50 com detector MCT. Os espectros foram coletados com 64 *scans* e uma resolução de 4 cm⁻¹ usando aproximadamente 150 mg de amostra.

4.3.5.1 Adsorção de CO

Primeiramente as amostras foram reduzidas a 300°C (10°C min⁻¹) sob fluxo de 30 % vol. de H₂ em N₂. As amostras foram resfriadas até 25°C em fluxo de 30 ml min⁻¹ de He. Os catalisadores reduzidos foram expostos a 20 torr de CO e purgados com 30 ml min⁻¹ de He. Os espectros de CO foram coletados após 5 min de purga em He.

Cada espectro da adsorção de CO foi ajustado por duas curvas gaussianas centralizadas em 2098 cm⁻¹, correspondente as espécies de Cu⁰ na superfície e 2108 cm⁻¹, correspondente as espécies de Cu⁺, apresentadas na Figura 1 para a amostra 5Cu. A largura à meia altura das bandas foi mantida constante para todas as curvas e as intensidades máximas de cada componente foram utilizadas para obter a evolução das espécies superficiais.

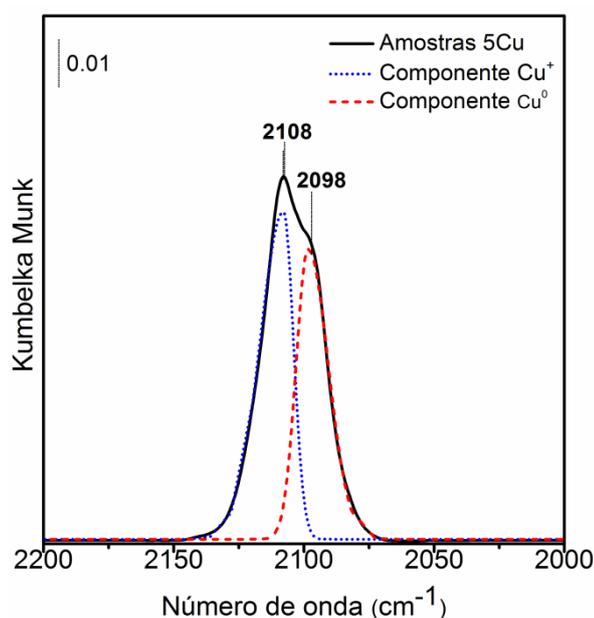


Figura 1. Espectro de DRIFTS de CO adsorvido sobre o catalisador 5Cu reduzido com as suas respectivas gaussianas utilizadas (linhas tracejadas) no ajuste.

4.3.5.2 Oxidação com N₂O

Para a série de catalisadores *x*Cu foram feitas medidas de DRIFTS-CO após oxidação com N₂O. Primeiramente, coletaram-se espectros de CO das amostras reduzidas, como o

descrito no item 4.3.5.1. Previamente a oxidação com N₂O, os catalisadores foram aquecidos em fluxo de He até 100°C com a finalidade de dessorver todo o CO da superfície do catalisador. Subsequentemente, os catalisadores foram resfriados até a temperatura de 40° C e oxidados com fluxo de 10 ml min⁻¹ de 10% vol.de N₂O em He por 20 min. Em seguida os catalisadores foram resfriados até a temperatura de 25°C, na qual, realizou-se a adsorção de CO como descrito anteriormente (item 4.3.5.1), porém desta vez, foram coletados espectros até a estabilização do sinal.

A fração de Cu⁺ na superfície ([Cu⁺]_{superfície}) foi estimada a partir da razão das intensidades das bandas dos espectros de CO adsorvido após a redução(I_{rec}) e após oxidação com N₂O (I_{oxi}) à mesma temperatura (Equação10) . O sinal obtido após oxidação de N₂O corresponde ao número total de locais de Cu acessíveis à adsorção de CO.

$$[\text{Cu}^+_{\text{superficial}}] = \frac{I_{\text{rec}}}{I_{\text{oxi}}} \times 100 \quad (\text{Equação } 10)$$

4.3.5.3 *Reação de deslocamento gás água*

Para os ensaios *in situ*, os catalisadores foram previamente reduzidos a 300°C como descrito no item 4.3.5.1. Em seguida resfriaram-se as amostras até 200°C, dando início a reação de WGS com razão H₂O:CO = 3:1. A água foi alimentada através da passagem de fluxo de 100 ml min⁻¹ de He por um saturador a 25°C, arrastando 3,0 ml min⁻¹ de vapor de água. A reação foi realizada nas temperaturas de 200 e 300°C. Os espectros foram coletados a cada 5 min por 30 min em cada patamar de temperatura.

4.3.6 **Medidas de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina – XAFS**

As medidas de XAFS foram realizadas no modo transmissão na linha de Luz D04B-XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas-Brasil).

Primeiramente as amostras foram conformadas em pastilhas (60-75 mg de amostras com 45-55 mg de nitreto de boro) e presas a um porta amostra de aço inox 310S. O porta amostra foi posicionado no interior de um tubo de quartzo de um forno alinhado ao feixe da linha de luz.

As amostras foram primeiramente reduzidas a 300°C (10 °C min⁻¹) por 1 h com fluxo de 100 ml min⁻¹ de 5% em volume de H₂ em He. Em seguida, foram resfriadas até a temperatura de 200°C, ainda sobre fluxo da mistura de H₂, trocou-se a atmosfera reacional. Durante toda a redução e reação foram coletados espectros de EXAFS na borda K do cobre (8979 eV) na faixa de 8879 até 9000 eV. Espectros de cobre metálico foram coletados simultaneamente e utilizados como referência para calibração de energia.

Espectros da folha de Cu metálico, do óxido de cobre I (Cu₂O), óxido de cobre II (CuO), nitrato de céria (Ce(NO₃)₃) e do óxido de cério (CeO₂) foram coletados a temperatura ambiente.

4.3.6.1 Reação de deslocamento gás água

Para composição da reação de deslocamento gás água (3H₂O:1CO) utilizou-se de um fluxo de 26 ml min⁻¹ de 5% vol. de CO em He e 100 mL min⁻¹ de He passando por um saturador a temperatura ambiente (fluxo de vapor de água arrastado igual a 3,8 mL min⁻¹). A reação foi conduzida na temperatura 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo no patamar por um período de uma hora.

Espectros de XANES e EXAFS na borda LIII da cério (5724 eV) foram coletados após a redução e durante a reação de deslocamento gás água, nas mesmas condições descritas acima. Os espectros de EXAFS foram coletados na faixa de energia de -200 a 400 eV em relação a borda, devido a energia da borda de absorção LII do Ce ser em 6165 eV. Espectros do cromo metálico foram utilizados como referência para calibração de energia.

4.3.6.2 Oxidação com N₂O

A amostra 10Cu também foi estudada após a oxidação do N₂O na borda K do cobre. A amostra foi previamente reduzida, como descrito anteriormente, e resfriada até 40°C sob fluxo de He (100 mL min⁻¹). Nesta temperatura expôs-se as amostras a um fluxo de 10 mL min⁻¹ do gás 5% vol. de N₂O em He por 10 min. Finalmente as amostras foram purgadas sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de He a 40°C e espectros de EXAFS foram coletados.

4.3.6.3 Oxidação Preferencial do CO

Para os ensaios da PROX os catalisadores foram submetidos à reação calcinados e reduzidos, como descrito em 4.3.6. Os gases efluentes da reação foram monitorados através de um espectrômetro de massas (OmniStar™ GSD 320- Pfeiffer)

A reação ocorreu na faixa de temperatura entre 150 a 225°C cuja razão dos reagentes foi de 1CO:1O₂:3H₂ em fluxo total de 75 ml min⁻¹. Do fluxo total dos gases 96% corresponde ao hélio utilizado com diluente dos gases.

4.3.6.4 Análise dos espectros de XAFS na borda K do cobre

As análises dos dados XANES e EXAFS foram realizadas com o pacote de software IFEFFIT4. O ajuste dos espectros de XANES pela análise de combinação linear (LCA, do inglês: *linear combination analysis*) na borda K do Cu foi utilizada para estimar a porcentagem das espécies Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺ em cada um dos catalisadores após a redução e durante a reação de WGS. O LCA foi realizado no software Athena na faixa de -20 a 20 eV relativo a borda de absorção. Os espectros adquiridos experimentalmente do Cu⁰, Cu₂O e CuO foram utilizados como padrões. Sabe-se que o tamanho e a morfologia do metal afetam significativamente os espectros XANES [58][59][60]. A análise de LCA foi baseada em materiais com tamanhos de partículas muito grandes, tais como folhas metálicas e óxidos, portanto não é a melhor abordagem para a análise de materiais manométricos deste trabalho.

No entanto, os ajustes realizados nos espectros foram feitos seguindo o mesmo procedimento, viabilizando assim a comparação do grau de oxidação entre amostras. Todavia, os valores não devem ser considerados como absolutos. Além disso, a análise do estado de oxidação do cobre não foi realizada apenas através de LCA, dados EXAFS e DRIFTS-CO também foram utilizados para estimar a quantidade das espécies Cu^0 e Cu^+ em cada um dos catalisadores.

O ajuste dos espectros de EXAFS envolveu primeiramente a análise de padrões Cu^0 e Cu_2O , os quais serviram posteriormente como referências para o ajuste das amostras. Os caminhos do fotoelétron para os espalhamentos do Cu^0 e Cu_2O considerados estão descritos no Apêndice II e os resultados dos ajustes dos padrões no Apêndice III. O ajuste dos parâmetros das amostras foi realizado apenas na primeira esfera de coordenação no espaço R. As oscilações foram ponderadas com peso de $k_w = 2$ e a transformada Fourier dentro do limite de $K = 2,6 - 12 \text{ \AA}^{-1}$. O número de coordenação do caminho (N_i), a metade da distância percorrida pelo fotoelétron, R_i (que é equivalente à distância interatômica para os caminhos de espalhamento simples), o fator Debye-Waller (σ^2) e a correção da energia fotoelétrica (ΔE_0) foram os parâmetros ajustados. Os ajustes foram realizados fixando o fator de redução da amplitude (S_0^2) encontrado para as referências (Cu^0 e Cu_2O) e os caminhos de espalhamento e as correlações entre os parâmetros utilizados estão reportados no Apêndice II. Os parâmetros ajustados para os padrões Cu^0 e Cu_2O encontram-se no Apêndice III.

Para a estimativa do tamanho das nanopartículas de cobre assumiu-se uma geometria cubooctaédrica como proposto por Knapp [20]. O tamanho da partícula metálica (d), foi calculado a partir do número total de átomos no cluster (Equação 11), o qual está correlacionado com o número de coordenação e com a da distância de ligação Cu-Cu.

$$d = a_0 \sqrt[3]{\frac{3N_{tot}}{2\pi}} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

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

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

A correlação entre o número de coordenação (N_c) e o número total de átomos (N_{TOT}) no *cluster* é apresentada nas Equações 12 e 13, nas quais, τ define o número de camadas em um *cluster* [61][62]. Neste modelo assume-se que os *clusters* são formados por várias camadas concêntricas e o número de átomos em cada camada cresce com a ordem τ , a qual depende da estrutura geométrica.

$$N_c = \frac{24\tau(5\tau^2 + 3\tau + 1)}{10\tau^3 + 15\tau^2 + 11\tau + 3} \quad (\text{Equação 12})$$

$$N_{TOT} = 10\frac{\tau^3}{3} + \tau^2 + 11\frac{\tau}{3} + 1 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

N_c = número de coordenação

τ = número de camadas em um *cluster*

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

A dispersão total (d_t), definida como a razão de sítios na superfície em relação aos sítios totais que compõe o cluster, também foi obtida a partir dos dados de EXAFS e calculada pela Equação 14.

$$d_t = \frac{30\tau^2 + 6}{10\tau^3 + 15\tau^2 + 11\tau + 3} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que

d_t = dispersão total

τ = número de camadas em um *cluster*

O número de sítios de cobre superficiais (N_s) foi determinado pela Equação 15. O comportamento dos átomos na superfície é diferente dos átomos internos e, portanto torna-se importante sua determinação para o estudo do catalisador.

$$N_s = d_t * N_{TOT} \quad (\text{Equação 15})$$

Em que:

N_s = número de sítios de cobre superficiais

d_t = dispersão total

N_{TOT} = número total de átomos na partícula

A fração média de Cu^+ nas nanopartículas (F_{Cu^+}), após a redução, foi estimada a partir da LCA dos espectros XANES. A partir destes dados foi possível calcular a fração das espécies de Cu^+ (θ_{Cu^+}) que encontra-se na superfície das nanopartículas metálicas de acordo com a Equação 16:

$$\theta_{Cu^+} = \frac{N_{TOT} * F_{Cu^+}}{N_s} \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

θ_{Cu^+} = fração das espécies de Cu^+ na superfície

F_{Cu^+} = fração média de Cu^+ nas nanopartículas

N_s = número de sítios de cobre superficiais

N_{TOT} = número total de átomos na partícula

4.3.6.5 Análise dos espectros de XANES na borda LIII do Ce

A fim de estimar a quantidade das espécies de Ce^{3+} e Ce^{4+} após a redução e durante a reação de deslocamento gás água utilizou-se o método de ajuste de picos. Este método é preferível quando ao invés de uma estrutura de banda como a do Cu^0 , o elemento apresenta

orbitais moleculares como a do CeO_2 , podendo as transições eletrônicas na borda de absorção serem representadas por funções gaussianas e uma arco tangente [63], [64]. O ajuste dos espectros foi realizado por cinco funções gaussianas e uma arco tangente. A Figura 2 apresenta o espectro do CeO_2 com respectivas curvas utilizadas para simular a curva experimental.

A gaussiana “A” corresponde ao carácter “d” deslocalizado na parte inferior da banda de condução ($2p \rightarrow 5d$). A gaussiana “B” corresponde principalmente à quantidade de Ce^{3+} e é relacionada com a transição $2p \rightarrow 4f^1 5d_{eg}L$, enquanto que a gaussiana “C” está associado às transições $2p \rightarrow 4f^1 5d$. Já a gaussiana D representa a transição $2p \rightarrow 4f^1 5d_{t2g}L$, em que, “L” denota o buraco nos orbitais $2p$ e $5d_{eg}$ e $5d_{t2g}$ refere-se ao elétron excitado no estado $5d$, anteriormente desocupado. Juntamente com a gaussiana D a gaussiana E está relacionada com a divisão do campo de cristalino dos estados Ce^{4+} ($2p \rightarrow 4f^0 5d$). A função arco tangente é utilizada para subtrair o salto da borda [65].

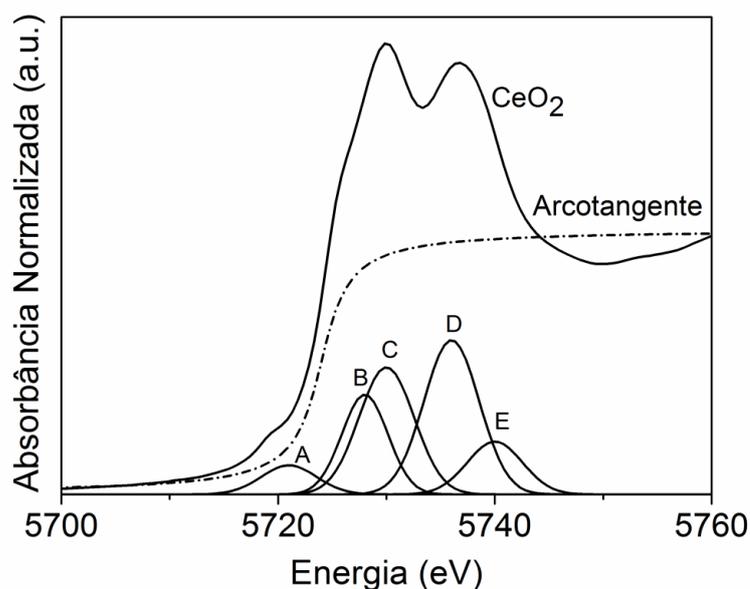


Figura 2. Espectro do CeO_2 na borda LIII da céria e as curvas gaussianas (A,B,C,D e E) e a arco tangente utilizadas no ajuste.

O procedimento de ajuste de pico foi realizado usando o software WinXas 3.1. A porcentagem de Ce^{3+} foi calculada usando a relação entre as intensidades de cada gaussiana (I_i) de acordo com a Equação 17.

$$\% \text{Ce}^{3+} = \frac{I_B}{(I_B + I_C + I_D + I_E)} \quad (\text{Equação 17})$$

Em que:

$\% \text{Ce}^{3+}$ = Porcetagem de Ce^{3+} nas amostars

I_i = intesidade das gaussianas utiliziadas nos ajustes dos espectros

4.4 Difração de Raios X *in situ*

Os ensaios de difração de raios x *in situ* foram obtidos na linha de luz XPD – D10B no LNLS. A amostra 12Ce10Cu foi submetida a reação PROX reduzida e apenas calcinada. A redução ocorreu nas mesmas condições descritas no item 4.3. Já a reação procedeu-se na faixa de temperatura entre 150 a 200°C cuja razão dos reagentes foi de 1CO:1O₂:3H₂ em fluxo total de 70 ml min⁻¹. Do fluxo total dos gases 90% correspondeu ao hélio utilizado com diluente dos gases. Foram coletados difratogramas de raios X na faixa de 15 a 15° em cada patamar por 1h. Ao término da reação em cada temperatura coletou-se um difratograma completo de 15 a 95°C.

4.5 Ensaios catalíticos

Todos os testes catalíticos foram realizados no laboratório de reatores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Em todos os testes catalíticos as amostras foram colocadas em um reator de quartzo de leito fixo acoplado a um termopar envolto por um forno. O controle dos fluxos dos gases alimentados foi feito por controladores de fluxo

mássico MKS. Os gases efluentes da reação foram analisados por um cromatográfico Bruker 450, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com uma coluna Porapak Q e duas peneiras moleculares 13X. A eliminação da água foi feita por uma peneira molecular e um condensador na saída do reator, antes da entrada no cromatográfico.

4.5.1 Reação de deslocamento gás água

O desempenho catalítico das amostras para a reação de deslocamento gás água foi avaliado com a composição dos gases de alimentação similar aos dos gases efluentes de um reator de reforma (CO, H₂, H₂O e CO₂).

Primeiramente as amostras foram reduzidas a 300°C (10 °C min⁻¹) sob vazão de 35 mL min⁻¹ de H₂ por 1 hora. Terminado a redução, resfriaram-se as amostras até 200°C sob fluxo de 35 mL min⁻¹ de He. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica e nas temperaturas na faixa de temperaturas de 200 a 350 com patamares de 60 min a cada 50°C.

A composição volumétrica de alimentação foi de 38 % de CO, 11% de H₂O, 3,8% de CO₂ e 10% de H₂ balanceado com He, com fluxo total de 200 ml min⁻¹ (SV = 0,018 g s/c,m³). O vapor de água foi introduzido nos sistemas através de um sistema de saturador a 65°C, no qual, um fluxo 75 ml min⁻¹ de gás hélio arrasta 23 mL min⁻¹ de vapor d'água. Não houve efeitos difusivos de temperatura e de massa e a metodologia empregada para estes cálculos bem com os resultados obtidos são apresentados no Apêndice IV.

A conversão de CO e o TOF (*turnover frequency*) foram calculados de acordo com as Equações 18 e 19, respectivamente.

$$X_{CO} = \frac{F_{i,CO} - F_{f,CO}}{F_{i,CO}} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

X_{CO}= Conversão de CO;

$F_{i,CO}$ = Vazão de CO inicial (mol s^{-1});

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

$$TOF (s^{-1}) = \frac{F_{i,CO} * X_{CO}}{D * N_{Cu}} \quad (\text{Equação 19})$$

Em que:

D = dispersão do cobre metálico

N_{Cu} = número de mols de cobre nos catalisadores

É importante ressaltar que a dispersão utilizada no cálculo do TOF foi obtida a partir dos ensaios de N_2O de acordo com a Equação 7.

4.5.2 Reação de oxidação preferencial do CO

Os catalisadores 10Cu e 12Ce10Cu foram submetidos a reação PROX reduzidos (como já descrito anteriormente) e frescos (apenas calcinados). A composição de entrada no reator foi de $1CO:1O_2:45H_2:53He$ em um fluxo total de 50 ml min^{-1} e massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. A reação teve início a temperatura ambiente até a temperatura em que todo o oxigênio, foi consumido, por cada catalisador, em patamares de 30°C . A conversão de CO foi calculada de acordo com a equação 16 e a conversão de O_2 segundo a equação 18.

$$X_{O} = \frac{F_{i,O} - F_{f,O}}{F_{i,O}} \quad (\text{Equação 20})$$

Em que:

X_{O} = Conversão de O_2 ;

$F_{i,O}$ = Vazão de O_2 inicial (mol s^{-1});

$F_{f,O}$ = Vazão de O_2 final (mol s^{-1}).

5 RESULTADOS

A complexidade do sistema Cu-CeO₂ dificulta a elucidação da relação estrutural-atividade destes catalisadores. O grande desafio é compreender como um óxido redutível, como a céria ou a praseodímia, pode modificar as propriedades estruturais das nanopartículas de cobre e como estas por sua vez, afetam a etapa limitante de reações que envolvem ciclos de oxidação e redução. Neste trabalho escolheu-se as reações de deslocamento gás água e oxidação preferencial do CO como reações modelos devido, as características redox dos reagentes envolvidos. Todavia os resultados obtidos para a reação de PROX foram apenas preliminares e são apresentados no Apêndice VII. Portanto, o foco principal do trabalho foi o comportamento dos catalisadores cobre-óxido redutível durante a reação de WGS e em atmosfera de H₂.

5.1 Natureza dos sítios de superficiais de Cu

Nesta primeira parte do trabalho, estudou-se as propriedades estruturais e eletrônicas das nanopartículas de cobre suportadas em alumina e como estas se relacionam com a atividade catalítica. Para tal finalidade, impregnaram-se três teores de cobre (5, 10 e 15 % m/m) sobre a alumina, objetivando a obtenção de diferentes tamanhos de partícula.

Os difratogramas de raios X das amostras xCu são apresentados na Figura 3. Os picos identificados em $2\theta = 45,6^\circ$ e $66,4^\circ$ são atribuído a γ -alumina utilizada como suporte. A ausência de picos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,8^\circ$, referentes a fase cristalina CuO, indica que os cristalitos do óxido de cobre II encontram-se altamente dispersos na alumina.

As áreas específicas dos catalisadores, obtidas pela análise fisissorção de N₂, são apresentadas na Tabela 3. Verifica-se um decréscimo das áreas com o aumento do teor de cobre nas amostras.

A área metálica (SA_{Cu^0}), a densidade de sítios de cobre metálico (ρ_{Cu^0}) na superfície e a dispersão (D) dos catalisadores reduzidos foram calculadas a partir dos ensaios de oxidação com N_2O e os resultados são apresentados na Tabela 3. As áreas metálicas bem como as densidades de sítios metálicos superficiais crescem progressivamente com o aumento do teor de cobre impregnado concomitantemente com um decréscimo da dispersão.

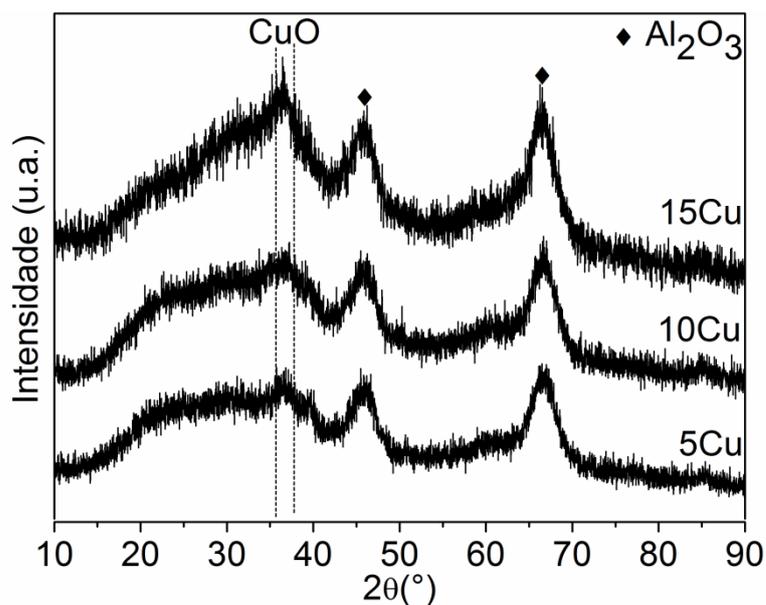


Figura 3. Difratoogramas de raios X das amostras xCu calcinadas.

Para uma compreensão mais aprofundada sobre a estrutura da partícula de cobre, espectros de EXAFS a $300^\circ C$ em atmosfera de hidrogênio e durante a reação de WGS foram coletados. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros são apresentados na Tabela 4 e os espectros de EXAFS com seus respectivos ajustes são apresentados no apêndice V.

Observa-se que em ambas as condições reacionais a tendência entre os parâmetros é a mesma. O aumento do número de coordenação Cu-Cu (N_{Cu-Cu}) reflete no aumento do tamanho da partícula de cobre (d). Nota-se (Tabela 4) que para as amostras 5Cu e 15Cu em H_2 o N_{Cu-Cu} eleva-se de 6,9 para 7,9 acarretando no crescimento da partícula de cobre de 0,7 para 1,1 nm, respectivamente.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos catalisadores $x\text{Cu}$ e da γ -alumina utilizada como suporte.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SA_{Cu^0} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{Cu} (%)	ρ_{Cu^0} (mmol de Cu g^{-1})
5Cu	231	30	92	0,7
10Cu	189	53	84	1,3
15 Cu	173	73	75	1,8
Al_2O_3	235	-	-	-

Independentemente da atmosfera reacional, H_2 ou WGS, o número de coordenação Cu-O ($N_{\text{Cu-O}}$) para as amostras $x\text{Cu}$ decresce com aumento do tamanho de partícula, indicando que as partículas maiores encontram-se mais reduzidas. Esses resultados são confirmados pela análise de combinação linear realizados entre os espectros das amostras com os dos padrões (Cu^0 , CuO e Cu_2O). O grau de redução ($\% \text{Cu}^0$) aumenta de 69 para 99 % para os catalisadores com tamanho de 0,8 (5Cu) e 1,2nm (15Cu) respectivamente, durante a reação de WGS.

A natureza das espécies de cobre na superfície dos catalisadores reduzidos, $x\text{Cu}$, foi caracterizada através de DRIFTS de absorção de CO em temperatura ambiente. Os espectros (Figura 4) apresentam duas bandas de CO adsorvido em 2098 e 2108 cm^{-1} , correspondentes aos sítios de Cu^+ de alta e baixa densidade eletrônica, respectivamente. A banda correspondente às espécies $\text{Cu}^0\text{-CO}$ provavelmente encontra-se encoberta pela forte intensidade das bandas $\text{Cu}^+\text{-CO}$. A relação das intensidades das bandas é apresentada na Tabela 5.

Tabela 4. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores $x\text{Cu}$ após reduzidos e durante a reação de WGS a 300°C e do catalisador 10Cu após oxidação com N_2O a 40°C .

Atmosfera reacional	H_2			WGS			N_2O^a
	5Cu	10Cu	15Cu	5Cu	10Cu	15Cu	10Cu
Amostra	5Cu	10Cu	15Cu	5Cu	10Cu	15Cu	10Cu
E_0 (eV)	-	$0,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$
$N_{\text{Cu-Cu}}$	$6,1 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$
$N_{\text{Cu-O}}$	$1,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,007$	$0,7 \pm 0,09$	$0,6 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,1$
$R_{\text{Cu-O}} (\text{Å})$	$1,867 \pm 0,009$	$1,907 \pm 0,01$	$1,919 \pm 0,01$	$1,871 \pm 0,006$	$1,890 \pm 0,02$	$1,900 \pm 0,008$	$1,86 \pm 0,01$
$R_{\text{Cu-Cu}} (\text{Å})$	$2,496 \pm 0,003$	$2,491 \pm 0,002$	$2,490 \pm 0,002$	$2,501 \pm 0,002$	$2,506 \pm 0,002$	$2,501 \pm 0,002$	$2,53 \pm 0,01$
$\sigma_{\text{Cu-Cu}} (\text{Å}^2)$	$0,0167 \pm 0,001$	$0,0168 \pm 0,001$	$0,0168 \pm 0,001$	$0,0159 \pm 0,0002$	$0,016 \pm 0,0002$	$0,016 \pm 0,0002$	$0,01 \pm 0,00$
$\sigma_{\text{Cu-O}} (\text{Å}^2)$	$0,008 \pm 0,001$	$0,0118 \pm 0,002$	$0,0111 \pm 0,003$	$0,006 \pm 0,0008$	$0,009 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$
d (nm)	$0,72 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$	$1,10 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	-
$\% \text{Cu}^0$	69	87	99	71	86	90	36
θ_{Cu^+} (%)	35	26	13	--	--	--	100

^a O espectro foi coletado após a oxidação do N_2O em atmosfera inerte de He.

Tabela 5. Razões das intensidades das bandas DRIFTS de adsorção de CO em baixa (2098 cm^{-1}) e alta (2108 cm^{-1}) frequências, obtidas a partir do ajuste duas contribuições. E a fração superficial de Cu^+ acessível aos reagentes ($[\text{Cu}^+]_{\text{superficial}}$). Os valores obtidos foram para os catalisadores reduzidos.

Amostras	$I_{\text{Cu}^+}/I_{\text{Cu}^0}$	$[\text{Cu}^+]_{\text{superficial}}$
5Cu	1,1	0,43
10Cu	0,9	0,20
15Cu	0,7	0,11

Após a oxidação com N_2O , ambas as bandas estão presentes (Figura 5, A-5 e A-6) sugerindo que as espécies de Cu^+ estão ligadas a duas espécies de oxigênios diferentes: O-Al na interface com o suporte e CuOCu ou CuOH na superfície [66]. Na superfície das nanopartículas de cobre é difícil evitar a oxidação do cobre devido a interação com as hidroxilas da superfície da alumina [35]. Alguns autores indicaram que as pequenas partículas de Cu ou os átomos de Cu isolados em suportes óxidos podem ser tornar parcialmente eletropositivos devido à interação com átomos de oxigênio na superfície do suporte, mesmo que o cobre seja reduzido previamente [67][68].

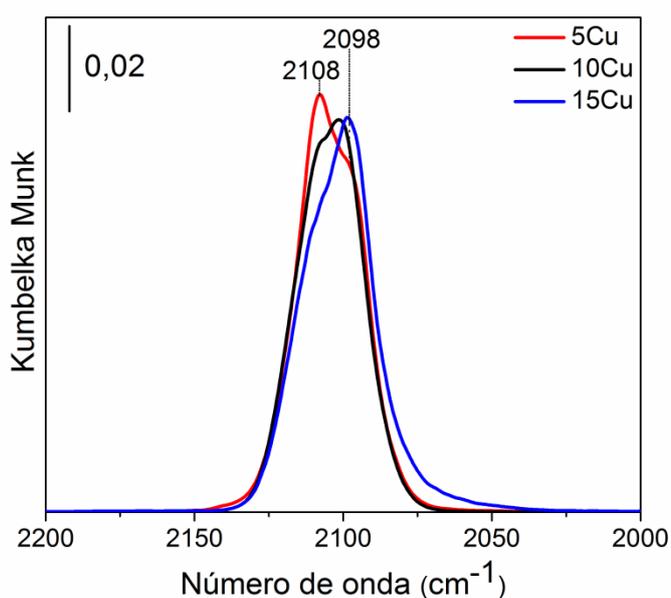


Figura 4. Espectro de CO adsorvido nos catalisadores pré-reduzidos $x\text{Cu}$.

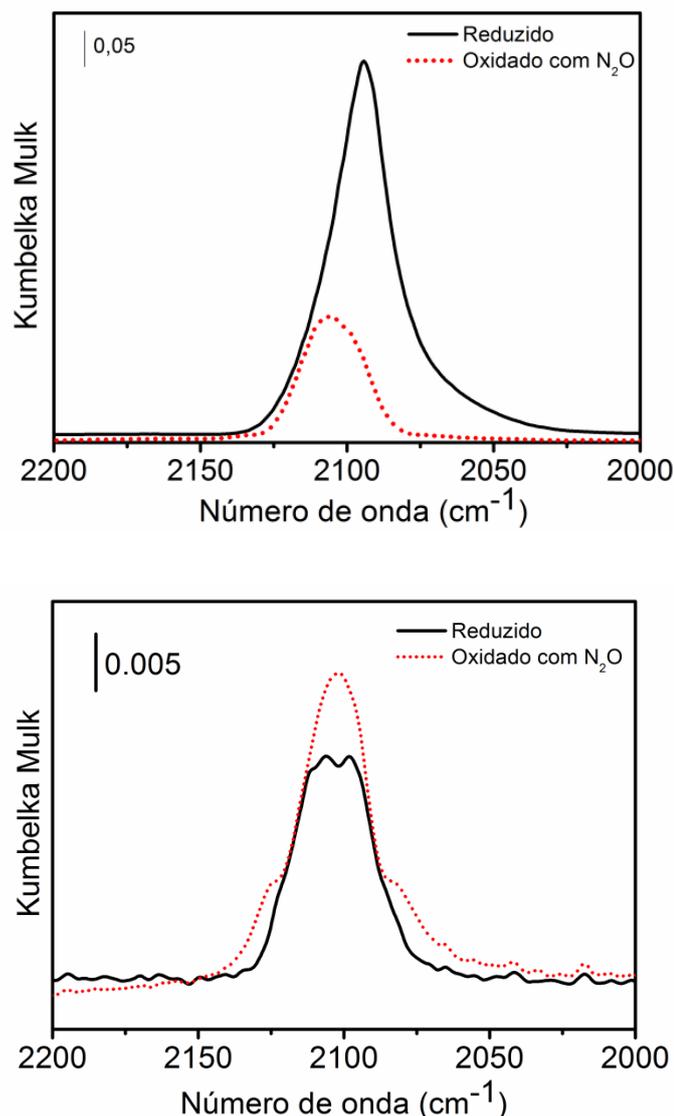


Figura 5. Espectros de DRIFTS cinco minutos (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha contínua) e oxidação de N₂O (linha pontilhada) purgado com He.

A partir da intensidade das bandas antes e após a oxidação com N₂O e posteriormente a uma pruga a 30°C determinou-se a fração das espécies de Cu acessível aos reagentes ($[Cu^+]_{\text{superficial}}$), os resultados são apresentados na Tabela 5. Este valor decresce com o crescimento da partícula de cobre, indicando um maior grau de redução das partículas maiores, em acordo com os resultados de EXAFS já apresentados. Como esperado, a energia livre para a reação $2Cu + O \rightleftharpoons Cu_2O$ é favorecida em menores partículas devido ao aumento da curvatura da superfície [69]. Todavia, é importante mencionar, que os resultados de EXAFS

demonstraram que não houve formação da estrutura cristalina do Cu_2O nas amostras reduzidas ou em reação. Uma vez que, as distâncias de ligação Cu-Cu ($R_{\text{Cu-Cu}}$) são menores do que a esperado para o óxido ($R_{\text{Cu-Cu}} = 3,019 \text{ \AA}$) e as distâncias de ligação Cu-O ($R_{\text{Cu-O}}$) são mais longas do que o da fase cristalina do Cu_2O , $R_{\text{Cu-O}} = 1,849 \text{ \AA}$. Mesmo após oxidação com N_2O (Tabela 4) não houve formação do Cu_2O cristalino.

Os resultados obtidos por DRIFTS determinam as propriedades superficiais dos catalisadores enquanto que os resultados obtidos pela análise de XANES e EXAFS refletem a média das interações entre os átomos do cerne e da superfície. Juntos estes resultados indicam que a estrutura da nanopartícula de cobre consiste de um núcleo metálico (Cu^0) com dois tipos de sítios de Cu^+ na superfície, um de baixa e outro de alta densidade eletrônica.

Evidências da interação Cu-O-Al podem ser obtidas a partir das análises dos perfis de RTP, apresentados na Figura 6. Esperava-se que as partículas mais dispersas de cobre reduziram-se mais facilmente devido a maior facilidade da ativação do H_2 na sua superfície com maior número de defeitos em relação às partículas maiores. Todavia, com o aumento do teor de Cu, conseqüentemente com o aumento do tamanho da partícula metálica, a temperatura de redução diminui de 275 para 225 e 212 °C para amostras 5Cu, 10Cu e 15Cu, respectivamente. Por outro lado, uma forte interação Cu-O-Al pode acarretar em um aumento da temperatura de redução como o observado, constatando a interação do cobre com o oxigênio da alumina como já observado pelas análises de DRIFTS.

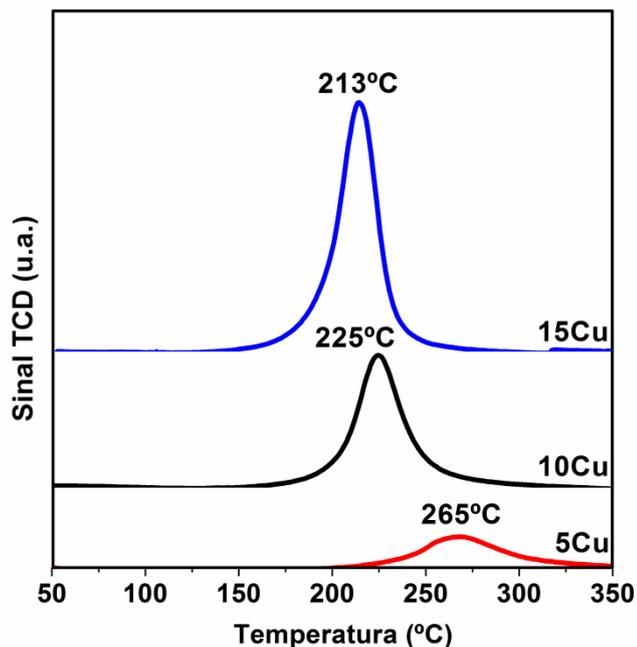


Figura 6. Perfis de RTP das amostras $x\text{Cu}$.

Ao analisar-se a distância de ligação Cu-O, obtida a partir do ajuste dos espectros de EXAFS (Tabela 4), observa-se que a distância de ligação de Cu-O alonga-se com o aumento do tamanho da partícula. Simultaneamente, ocorre a diminuição do grau de recobrimento por oxigênio (Tabela 4). Além disso, nota-se também que a $R_{\text{Cu-O}}$ modifica-se com a atmosfera reacional, repara-se que para a amostra 15Cu ocorre uma contração da distância de ligação Cu-O de 1,919 para 1,900 Å quando troca-se a atmosfera reacional de H_2 para a reação WGS, respectivamente. Desta forma, para as partículas de Cu, a distância de ligação Cu-O reflete mudanças na densidade eletrônica da partícula, devido aos efeitos de tamanho e também devido à interação da partícula metálica com o oxigênio superficial e da atmosfera reacional.

Partículas maiores de cobre devem apresentar uma menor densidade eletrônica na superfície acarretando em uma menor distância de ligação Cu-O, porém, em um efeito contrário, o decréscimo da cobertura por oxigênio, resulta em um aumento da densidade eletrônica estabilizando distâncias de ligação Cu-O mais longas.

Mudanças na distância de ligação Cu-Cu também são esperadas, refletindo as propriedades eletrônicas do Cu^0 , porém em um comportamento inverso ao encontrado para a $R_{\text{Cu-O}}$. Já foi previamente reportado que em *clusters* de cobre com diferentes morfologias a distância de ligação Cu-Cu, decresce com o $N_{\text{Cu-Cu}}$ [19]. Todavia, a razão Cu^0/Cu^+ decresce com a diminuição do tamanho da partícula de cobre, resultando numa transferência de carga mais efetiva do Cu para o oxigênio, um efeito similar é esperado quando o H_2 é adsorvido na superfície do cobre, resultando na expansão da $R_{\text{Cu-Cu}}$. Consequentemente, as distâncias de ligação médias Cu-Cu são determinadas por um balanço de efeitos. Nos catalisadores aqui apresentados a $R_{\text{Cu-Cu}}$ apresenta um valor similar para todas as amostras (Tabela 4), indicando que a $R_{\text{Cu-Cu}}$ é insensível ao tamanho de partícula devido a compensação dos seguintes efeitos:

- (i) contração da ligação Cu-Cu causada pela diminuição do tamanho da partícula de cobre e;
- (II) aumento da distância de ligação pela interação com os reagentes e o oxigênio na superfície da nanopartícula.

A fim de confirmar as relações observadas entre a $R_{\text{Cu-Cu}}$ e a $R_{\text{Cu-O}}$ com o grau de recobrimento por oxigênio, coletaram-se espectros de XANES e EXAFS da amostra 10Cu após oxidação com N_2O , na qual, obtém-se uma monocamada de oxigênio na superfície da partícula, correspondendo a um grau de recobrimento por oxigênio igual a 100% [70][71]. Comparando os valores da distância de ligação Cu-O antes e após a oxidação com N_2O , uma clara contração da distância de ligação de 1,90 para 1,86 Å é observada (Tabela 4). Enquanto que para distância de ligação Cu-Cu uma expansão de 2,491 para 2,53 Å para a amostra reduzida e oxidada, respectivamente. Ocorre uma diminuição do número de coordenação Cu-Cu devido à cobertura da superfície por uma estrutura Cu-O-Cu desorganizada. A contração da distância de ligação Cu-O e expansão da distância de ligação Cu-Cu reflete em uma menor reatividade do oxigênio superficial e uma diminuição da densidade eletrônica do núcleo.

Objetivando estudar mais profundamente a relação entre a distância de ligação Cu-O com o grau de recobrimento de oxigênio na superfície, um estudo teórico foi realizado com a colaboração do Prof. Dr. Alejandro Lopez Catillo do Departamento de Química da UFSCar, a descrição da metodologia utilizada para as simulações dos clusters encontra-se descrito em [72]. Para tal estudo, um cluster, computacionalmente construído, contendo treze átomos foi simulado variando-se o número de oxigênios na superfície (Figura 7).

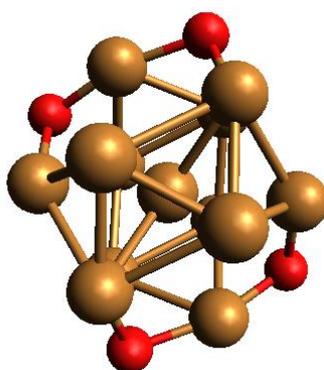


Figura 7. Cluster construído computacionalmente contendo treze átomos de cobre (esferas douradas) e quatro átomos de oxigênio na superfície (esferas vermelhas).

A distância média de ligação Cu-O foi calculada considerando de 1 a 4 oxigênios na superfície e os resultados são apresentados na Tabela 6. A distância de ligação diminui de 1,91 para 1,86 Å para os *clusters* com um e quatro oxigênios, respectivamente. A distância de ligação Cu-Cu aumenta de 2,540 Å, em um cluster limpo, para 2,576 Å no cluster Cu_{13}O_2 , porém não se tem uma proporcionalidade com o número de oxigênios na superfície.

Outra simulação foi feita considerando a interação deste cluster com uma molécula de água (um reagente da reação de WGS) a fim de estimar os parâmetros $R_{\text{Cu-Cu}}$ e $R_{\text{Cu-O}}$. Os resultados (Tabela 6) mostram que houve um aumento no valor destes parâmetros. Sugerindo que o valor de $R_{\text{Cu-O}}$ reflete o estado eletrônico da estrutura superficial sobre o núcleo em interação com o oxigênio e com os reagentes adsorvidos, confirmando o já discutido anteriormente.

Tabela 6. Distâncias médias de ligação Cu-O ($R_{\text{Cu-O}}$) e Cu-Cu ($R_{\text{Cu-Cu}}$) para um cluster com 13 átomos de cobre contendo de 0 a 4 átomos de oxigênio na superfície em interação, ou não, com uma molécula de água.

Número de oxigênios (n)	$\text{Cu}_{13}, \text{O}_n$		$\text{Cu}_{13}, \text{O}_n + \text{H}_2\text{O}$		$R_{\text{O-H}}$			Cu-O^e	Cu_{13}^a
	$R_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	$R_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$R_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	$R_{\text{Cu-O}}$ (Å)	O-H ^b (Å)	OH ^c (Å)	O-H ^d (Å)	Cu-O (Å)	
0	2,54	--	2,48	--	0,96	0,96	--	--	
1	2,55	1,91	2,52	1,95	0,96	0,99	1,81	2,23	
2	2,58	1,91	2,57	1,95	0,96	1,00	1,73	2,18	
3	2,56	1,88	2,56	1,93	0,96	0,99	1,83	2,20	
4	2,54	1,86	2,54	1,90	0,96	0,98	1,86	2,22	

^a Cluster com 13 átomos de cobre (esferas douradas) com quatro oxigênios na superfície (esferas vermelhas) e um molécula de água;

^b Distância de ligação O-H na água (H não interagindo com o *cluster*);

^c Distância de ligação O-H na água (H interagindo com o oxigênio do *cluster*);

^d Distância de ligação O-H entre o oxigênio do cluster e o H da água

^e Distância de ligação Cu-O entre um átomo de cobre do cluster e o oxigênio da água.

Analisada a estrutura das partículas de cobre faz – se necessário correlaciona-la com a atividade catalítica. Para análise do desempenho catalítico os catalisadores foram previamente reduzidos e submetidos à reação de WGS. A conversão em função do tempo e da temperatura para as ambas as condições são apresentados na Figura 8

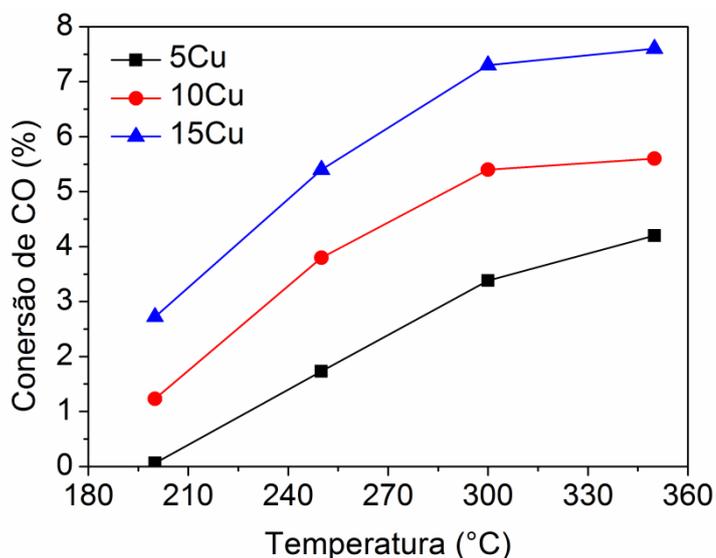


Figura 8. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores $x\text{Cu}$ reduzidos durante a reação de WGS..

A atividade catalítica diminui com o decréscimo do teor de cobre. Estes resultados já eram esperados, uma vez que, o aumento do teor de cobre resulta em catalisadores com maior área metálica. Para minimizar os efeitos do aumento do número de sítios devido ao aumento do teor de cobre, calculou-se a frequência de reação – TOF por sítio metálico na superfície dos catalisadores a 300°C. Os resultados são apresentados na Figura 9, na qual tem-se o TOF relacionado com número de coordenação e distância de ligação Cu-O.

Primeiramente deve-se considerar que para os catalisadores $x\text{Cu}$ a reação ocorre principalmente na superfície da nanopartícula de cobre [31]. Observa-se que o TOF a 300°C aumenta com o tamanho da partícula de cobre e conseqüentemente com a distância de ligação, como pode ser visto nas Figura 9. Sugere-se que o aumento da

distância de ligação Cu-O afeta a etapa limitante da reação e conseqüentemente aumenta a atividade catalítica desta catalisadores. Uma discussão mais vasta sobre o desempenho catalítico e a distância de ligação será desenvolvida no item 5.3.

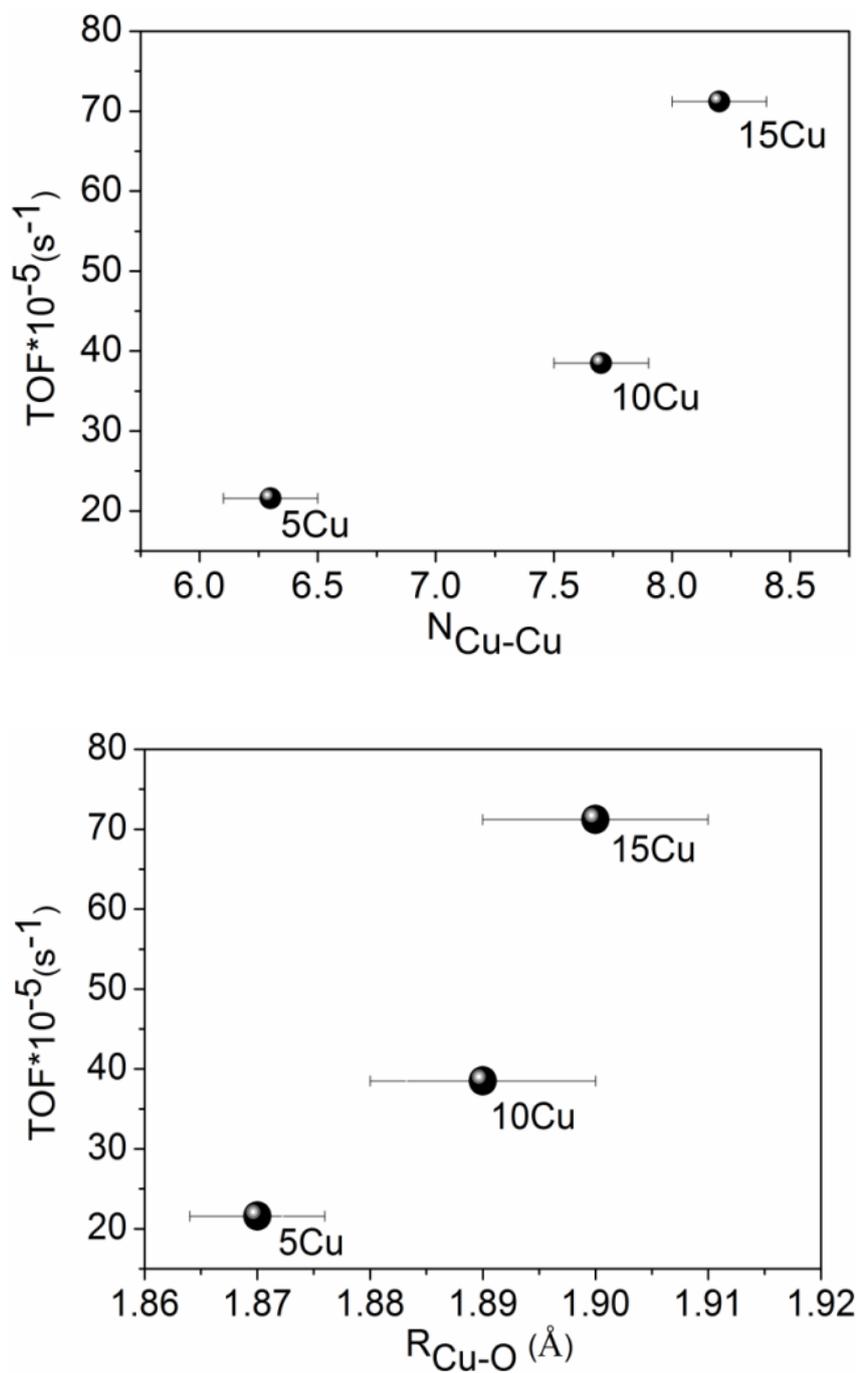


Figura 9. Correlação entre o número de coordenação (superior) e a distância de ligação (inferior) com o TOF (s^{-1}) para as amostras $x\text{Cu}$ durante a reação de WGS a 300°C .

5.2 Influência da céria na estrutura superficial das nanopartículas de cobre e na atividade catalítica

Estudos do emprego da céria como integrante de catalisadores para a reação de WGS são bastante vastos, todavia, devido as diferentes rotas de síntese utilizadas às propriedades estruturais dos metais em interação com a céria podem ser alteradas. Como demonstrado anteriormente (item 5.1) tratando-se de catalisadores a base de cobre, mudanças estruturais na partícula metálica acarretam em mudanças significativas no desempenho catalítico. Desta forma, neste trabalho, buscou-se uma rota de síntese cujo tamanho da partícula de cobre permanecesse similar nas amostras promovidas ou não, nos permitido o estudo do efeito da céria na estrutura da partícula de cobre e consequentemente na atividade.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos catalisadores $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ calcinadas ($x = 5, 10$ e 15% m/m de Cu e $y = 4, 12$ ou 20% m/m de CeO_2).

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SA_{Cu^0} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{Cu} (%)	ρ_{Cu^0} (mmol de Cu g^{-1})	D_{CeO_2} (nm)
4Ce10Cu	190	54	83	1,3	--
12Ce5Cu	177	31	94	0,7	4,3
12Ce10Cu	151	56	86	1,4	4,7
12Ce15Cu	135	79	81	1,9	4,2
20Ce10Cu	131	56	86	1,4	5,7

Nos difratogramas de raios X (Figura 10) os picos referentes à estrutura da céria fluorita ($28,5^\circ$, $33,3^\circ$, $47,5^\circ$ $56,4^\circ$) foram identificados apenas para as amostras com 12% e 20% de CeO_2 , cujos tamanhos de cristalitos são apresentados na Tabela 7. O aumento do teor de céria de 12 para 20% m/m acarretou em um aumento no tamanho de cristalito das amostras de aproximadamente 4,7 para 5,7 nm, respectivamente.

Não foram identificados picos correspondentes à céria na amostra 4Ce10Cu e verificou-se também a ausência das fases cristalinas do CuO em todas as amostras. Assim como já discutido no item 5.1, as partículas de CuO encontram-se altamente dispersas sobre a alumina, por conseguinte, pode-se inferir a mesma análise para o óxido de cério na amostra contendo 4%.

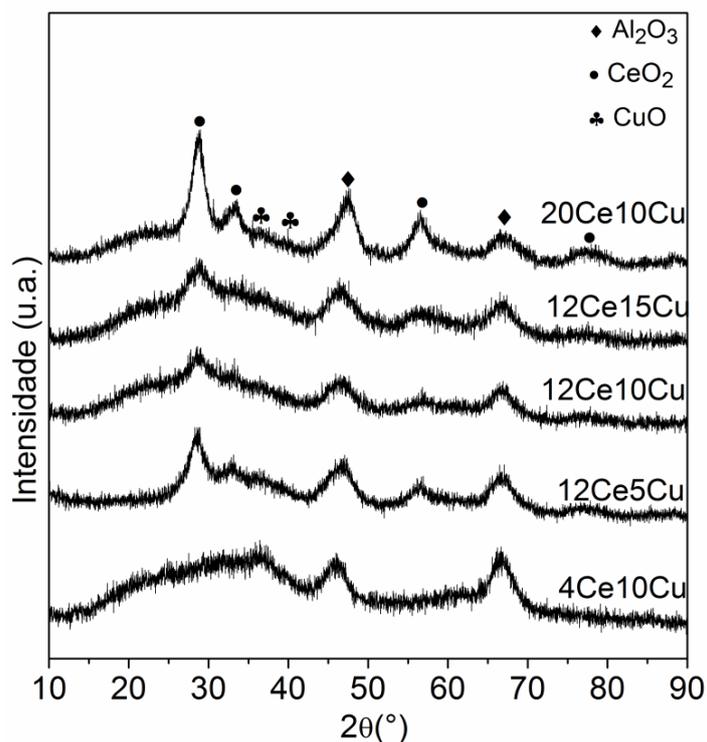


Figura 10. Difratomogramas de raios X das amostras $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ calcinadas.

Os resultados dos cálculos das áreas metálicas (SA_{Cu^0}), das densidades de sítios de cobre metálico (ρ_{Cu^0}) na superfície e das dispersões (D) dos catalisadores são apresentados na Tabela 7. Comparando as amostras com o mesmo teor de cobre, com ou sem céria, observa-se que não houve mudanças significativas nos valores da área metálica, da dispersão e da densidade de sítios de Cu^0 (Tabelas 3 e 7). Desta forma, a adição da céria sobre os catalisadores $x\text{Cu}$ não acarretou em perda da área metálica, mesmo com alto teor de CeO_2 (20%), indicando que não houve recobrimento do sítios metálicos pelo óxido. Entretanto, ao aumentarmos o valor do teor de cobre nas amostras

nota-se um aumento da SA_{Cu^0} juntamente com a ρ_{Cu^0} concomitantemente com um decréscimo na dispersão, indo em acordo com o já discutido no item 5.1 sobre a variação de teor de cobre nas amostras.

Ao compararmos o perfil de redução das amostras (Figura 11) observamos apenas um pico de redução em temperaturas inferiores a 400°C , indicando que nas amostras promovidas não houve redução da cérria superficial e/ou da cérria mássica em 535°C e 765°C , respectivamente [73]. Porém, os resultados do cálculo de consumo de H_2 (Apêndice I) mostram que as amostras contendo cérria tiveram um consumo de H_2 superior ao necessário para redução completa do CuO , conseqüentemente a cérria foi reduzida juntamente a este óxido. Estes resultados sugerem que as espécies de Cu^0 formadas no início da redução do CuO promovem a ativação e quebra da ligação H-H. As espécies H^* adsorvidas sobre Cu^0 são transferidas para superfície da CeO_2 através do mecanismo de spillover de H^* , promovendo desta forma, a redução do CeO_2 em baixa temperatura.

Para o estudo da estrutura das partículas de cobre nos catalisadores promovidos foram medidos espectros de EXAFS das amostras reduzidas em atmosfera de H_2 e durante a reação de WGS e os resultados são apresentados nas Tabelas 8 e 9. Os espectros de EXAFS com seus respectivos ajustes são apresentados no Apêndice V.

Ao compararmos as amostras com diferentes teores de cobre observamos um crescimento da partícula metálica com o aumento do teor de cobre, independentemente do teor de cérria adicionado, em acordo com os dados obtidos para os catalisadores $x\text{Cu}$. De forma resumida, o comportamento das partículas de cobre é similar ao dos catalisadores sem a cérria quando se aumenta o teor de cobre nas amostras promovidas.

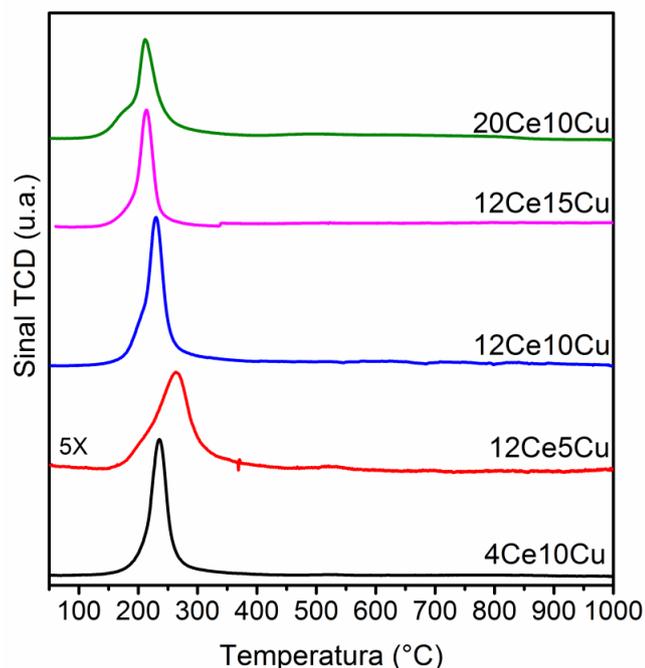


Figura 11. Perfil de TPR das amostras $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}_{10}\text{Cu}$ calcinadas.

Tratando-se das amostras com mesmo teor de cobre, promovidas ou não com céria, observa-se que não houve mudanças significativas no número de $\text{N}_{\text{Cu-Cu}}$ e conseqüentemente no tamanho da partícula. Como por exemplo, para as amostras contendo 10% de cobre, as partículas dos catalisadores têm aproximadamente 1,0 nm (Tabelas 4, 8 e 9).

Além do tamanho da partícula, o número de coordenação Cu-O e a porcentagem de Cu^0 são similares entre as amostras com o mesmo teor de cobre (Tabelas 4, 8 e 9). Logo, não houve também mudanças no grau de oxidação das amostras, independentemente do teor de céria adicionado e da atmosfera reacional na qual se encontram (H_2 ou WGS). Tais resultados vão de acordo com os dados obtidos a partir da oxidação com N_2O (Tabelas 3 e 7).

Tabela 8. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ após redução de H_2 .

Amostras	4Ce10Cu	12Ce5Cu	12Ce10Cu	12Ce15Cu	20Ce10Cu
E_0 (eV)	$1,5 \pm 0,3$	$1,39 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,3$
$N_{\text{Cu-Cu}}$	$7,4 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$
$N_{\text{Cu-O}}$	$0,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,2$
$R_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$1,936 \pm 0,012$	$1,870 \pm 0,009$	$1,923 \pm 0,012$	$1,93 \pm 0,02$	$1,908 \pm 0,02$
$R_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	$2,495 \pm 0,002$	$2,496 \pm 0,004$	$2,493 \pm 0,002$	$2,490 \pm 0,002$	$2,483 \pm 0,002$
$\sigma_{\text{Cu-Cu}}$ (Å ²)	$0,0169 \pm 0,0002$	$0,0167 \pm 0,001$	$0,0170 \pm 0,0002$	$0,0168 \pm 0,001$	$0,0174 \pm 0,0002$
$\sigma_{\text{Cu-O}}$ (Å ²)	$0,015 \pm 0,003$	$0,008 \pm 0,001$	$0,0149 \pm 0,002$	$0,0091 \pm 0,004$	$0,021 \pm 0,003$
d_{Cu} (nm)	1,0	0,70	1,0	1,0	0,80
%Cu ⁰	88	78	89	94	85

Tabela 9. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores $12\text{Ce}_x\text{Cu}$ e $y\text{Ce}10\text{Cu}$ durante a reação de deslocamento gás-água.

Amostras	4Ce10Cu	12Ce5Cu	12Ce10Cu	12Ce15Cu	20Ce10Cu
E_0 (eV)	$2,1 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,4$
$N_{\text{Cu-Cu}}$	$7,6 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,1$	$8,18 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,2$
$N_{\text{Cu-O}}$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$
$R_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$1,941 \pm 0,012$	$1,88 \pm 0,01$	$1,926 \pm 0,021$	$1,96 \pm 0,03$	$1,913 \pm 0,028$
$R_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	$2,498 \pm 0,001$	$2,504 \pm 0,003$	$2,502 \pm 0,002$	$2,492 \pm 0,002$	$2,503 \pm 0,002$
$\sigma_{\text{Cu-Cu}}$ (Å ²)	$0,0165 \pm 0,0002$	$0,0167 \pm 0,0004$	$0,0167 \pm 0,0003$	$0,0167 \pm 0,0004$	$0,0166 \pm 0,0004$
$\sigma_{\text{Cu-O}}$ (Å ²)	$1,0 \pm 0,1$	$0,098 \pm 0,001$	$0,01 \pm 0,003$	$0,098 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,005$
d_{Cu} (nm)	1,0	0,80	1,0	1,1	1,0
%Cu ⁰	87	83	89	92	88

Diferentemente do esperado, e como já discutido no item 5.1 não houve mudanças significativas na distância de ligação Cu-Cu. Todavia, a distância de ligação Cu-O é extremamente sensível ao teor de céria. Observa-se que a distância de ligação Cu-O aumenta de 1,89 para 1,91, 1,93 e 1,94 Å para as amostras 10Cu, 20Ce10Cu, 12Ce10Cu e 4Ce10Cu, respectivamente. Constata-se que a maior relaxação da distância de ligação ocorre na amostra com 4%, diminuindo quando este aumenta para 12 e 20%, respectivamente para as amostras com 10% de Cu.

Nos catalisadores de nanopartículas de cobre suportadas em alumina mudanças na distância de ligação Cu-O ocorreram devido a mudanças no tamanho da partícula metálica e conseqüentemente no grau de recobrimento das mesmas. Interessantemente, observou-se nesta parte do trabalho, que a céria modifica a distância de ligação Cu-O sem acarretar mudanças significativas no tamanho da partícula de cobre e na cobertura de oxigênio, uma vez que, não há mudanças no estado de oxidação das amostras. Conseqüentemente não há mudanças na razão Cu^+/Cu^0 superficial, quando comparado às amostras com o mesmo teor de cobre. À vista disto, propõe-se que a interação entre o Cu e o CeO_2 ocorre via ligação Cu-O-Ce. Uma maior interação Cu-O-Ce resulta em um aumento da densidade eletrônica da superfície de cobre ocasionando a maior relaxação da ligação Cu-O.

O aumento do teor de céria, nas amostras com 10% de cobre, acarreta em um crescimento do tamanho de cristalito (Tabela 7) o que explica uma menor interação efetiva entre Cu e o CeO_2 . Por isso, observa-se uma maior distância de ligação Cu-O na amostra 4Ce10Cu quando comparado com as amostras 12Ce10Cu e 20Ce10Cu (Tabelas 8 e 9). Já ao mantermos fixo o teor de céria (amostras 12CexCu) e aumentarmos o teor de cobre estamos aumentando a área superficial do cobre (Tabela 7) e por conseqüência haverá também uma maior interação cobre-céria. Tal fato, explica o

maior alongamento da distância de ligação Cu-O na amostra 12Ce15Cu em comparação com as amostras 12Ce10Cu e 12Ce5Cu.

Bem como mudanças nas propriedades eletrônicas do cobre podem acarretar mudanças na atividade, o grau de oxidação do cério nos catalisadores também pode influenciar na atividade e/ou provocar mudanças nas partículas de cobre e consequentemente na atividade. Para avaliar a extensão da oxidação do cério foram coletados espectros de XANES das amostras após a redução em H₂ e durante a reação de WGS a 300°C (Figura 12). Para determinar o teor de Ce³⁺ e Ce⁴⁺ usou-se o método denominado “ajuste de picos”, como descrito em 4.3.6.5 e os resultados são apresentados na Tabela 10.

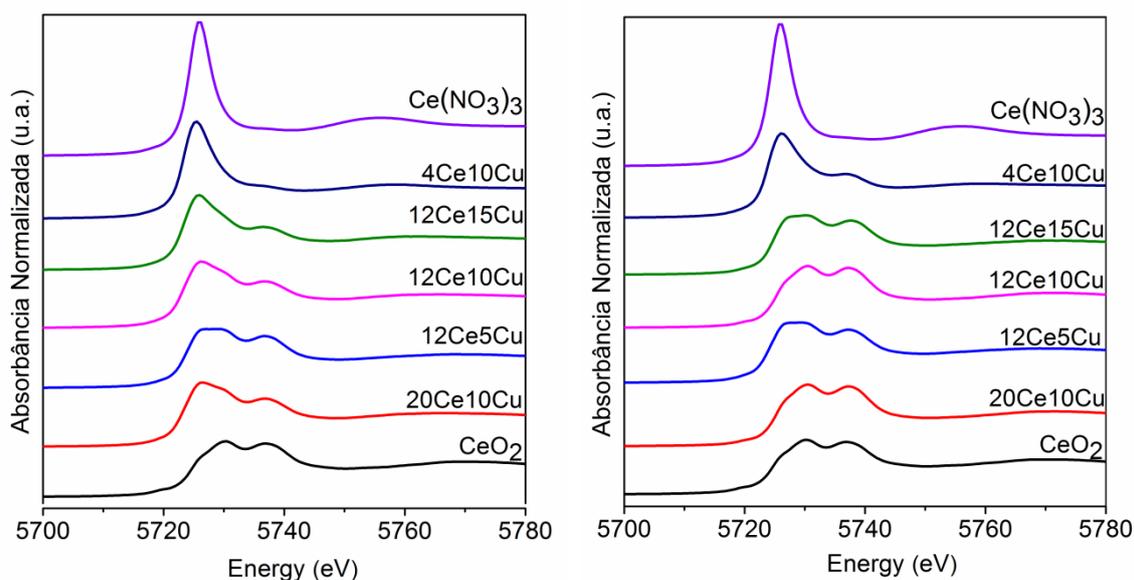


Figura 12. Espectros de XANES na borda LIII do cério das amostras 12CexCu e yCe10Cu reduzidas (esquerda) e em condições reacionais (direita).

Em acordo com os resultados obtidos no TPR, observa-se que o óxido de cério reduz juntamente com o cobre, porém a redução da céria é parcial. O teor de Ce³⁺ varia de 95 para 53% para as amostras 4Ce10Cu e 20Ce10Cu, respectivamente após a

redução (Tabela 10). O aumento da dispersão da céria na alumina aumenta a redução da céria mássica [73]. A céria com menor tamanho cristalito (com maior dispersão) possui uma maior quantidade de defeitos superficiais. Portanto, o aumento do teor de céria nas amostras provoca uma diminuição da sua dispersão sobre a alumina, como pode ser evidenciado pelos resultados de DRX (Figura10), e por consequência resulta em um menor grau de redução.

As amostras durante a reação encontram-se mais oxidadas do que as amostras reduzidas, em que a amostra com 4% de céria apresenta o maior teor de Ce^{3+} , seguida das amostras com 12 e 20% m/m de CeO_2 , respectivamente (Tabela 10). Em todas as amostras encontram-se ambos os íons, Ce^{3+} e Ce^{4+} . De acordo com Wang e colaboradores [39], a presença de ambos os íons na estrutura da céria durante a reação pode ser explicada pela combinação dos efeitos da redução da céria pelo CO e sua reoxidação pela água, implicando que as vacâncias de oxigênio estariam envolvidas no processo catalítico.

Tabela 10. Porcentagem de Ce^{3+} a 300°C nas amostras $12Ce_xCu$ e $yCe10Cu$ reduzidas e durante a reação de deslocamento gás água.

Amostra	Reduzida	Reação
4Ce10Cu	95	68
12Ce5Cu	69	25
12Ce10Cu	59	24
12Ce15Cu	77	48
20Ce10Cu	53	16

As conversões de CO em função da temperatura para os catalisadores durante a reação de WGS são apresentadas na (Figura 13). Para os catalisadores com o mesmo teor de céria a atividade cresce com o aumento do teor de cobre e, por conseguinte com

tamanho de partícula, como já discutido no item 5.1. Já para as amostras com 10% de cobre a conversão aumenta com a diminuição do teor de CeO_2 . Todas as amostras promovidas são mais ativas do que suas respectivas amostras nas promovidas (Figuras 8 e 13)

Observa-se que o efeito promotor da céria nos catalisadores $x\text{Cu}$ não pode ser atribuído a mudanças no tamanho da partícula de cobre e nem a mudanças no estado de oxidação, uma vez que, não há mudanças significativas destes parâmetros estruturais e eletrônicos entre os catalisadores promovidos ou não.

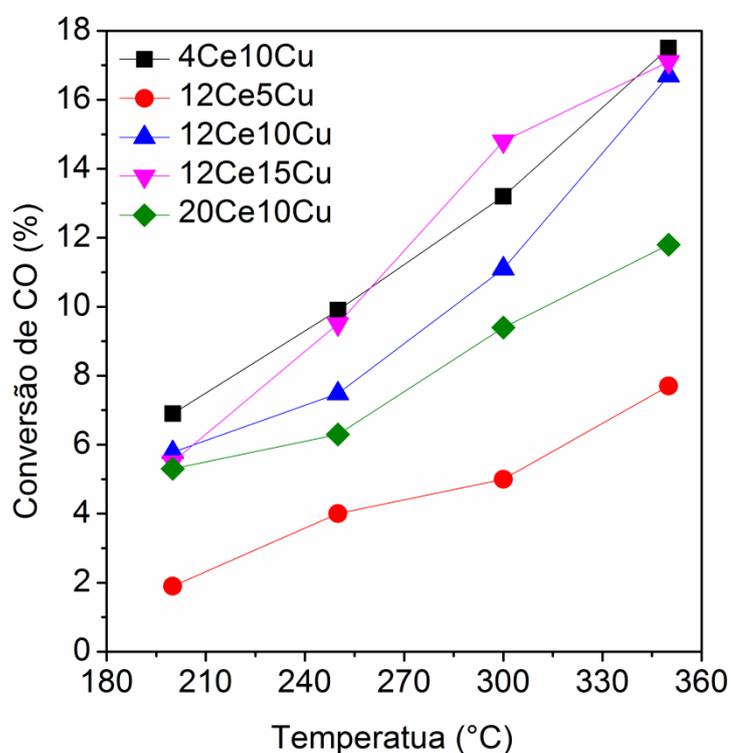


Figura 13. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores $y\text{Ce}10\text{Cu}$ e $12\text{Ce}x\text{Cu}$ reduzidos aplicados a reação de deslocamento água.

O TOF, dos catalisadores reduzidos durante a reação de WGS a 300°C , foi calculado e correlacionado com a distância de ligação Cu-O (Figura 14). Observa-se que há uma relação linear entre eles, assim como o obtido para os catalisadores $x\text{Cu}$ (Figura 9). Isto posto, os resultados sugerem que a distância de ligação Cu-O é um

parâmetro estrutural que afeta diretamente a taxa da reação de deslocamento gás água e a céria é responsável por causar mudanças na estrutura superficial do cobre afetando a reatividade da ligação Cu-O.

Usualmente a maior atividade dos catalisadores a base de céria é atribuída a menor energia de ativação da água na superfície da céria [34][74] ou na interface metal-óxido [22]. A céria seria também responsável por evitar a sinterização do metal e facilitar a redução do cobre ao longo da reação, o qual é sítio ativo para a adsorção de CO [24][40]. Porém os resultados de EXAFS mostram que uma maior quantidade de céria não estabilizou mais o metal, uma vez que o tamanho das nanopartículas metálicas é similar durante a reação de WGS em todas as amostras com o mesmo teor de cobre (Tabelas 4 e 9). Somado a isso o teor de Cu^0 é bastante similar nestas amostras, portanto neste trabalho a céria apresenta um papel diferente, no qual ela modifica a distância de ligação Cu-O, a qual, afeta diretamente a taxa da reação de WGS.

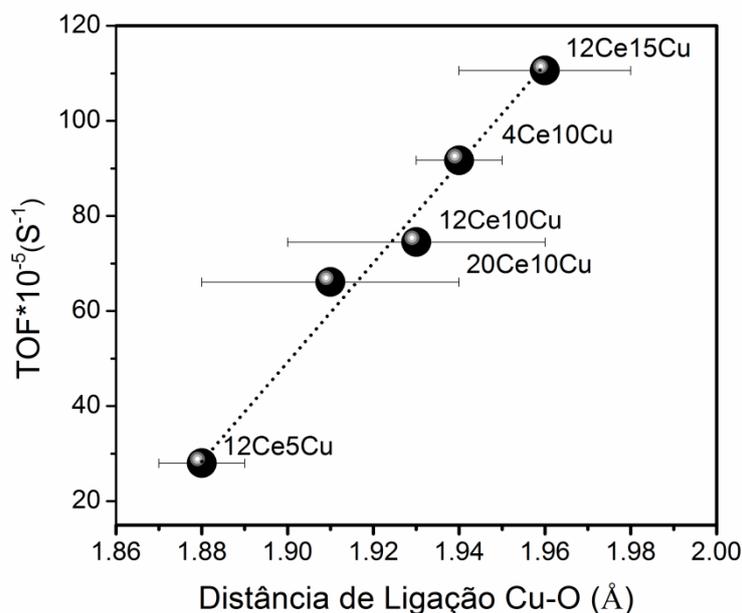


Figura 14. Relação do TOF com as distâncias de ligação Cu-O dos catalisadores $y\text{Ce}10\text{Cu}$ e $12\text{Ce}x\text{Cu}$ previamente reduzidos quando aplicados à reação de WGS.

O efeito promotor da céria também é atribuído a mudanças do mecanismo reacional [13][75]. Objetivando investigar possíveis intermediários de reação formados nos catalisadores, mediram-se espectros de DRIFTS durante a reação de WGS nas temperaturas de 200 a 300°C. As espécies formadas na superfície dos catalisadores γCe10Cu e do catalisador 10Cu durante a reação de WGS são apresentados nos na Figura 15.

As bandas em 2096 e 2143 cm^{-1} correspondem ao CO gasoso. As duas bandas que aparecem em 2332 e 2359 cm^{-1} referem-se ao CO_2 em fase gasosa. Já a banda em torno de 3400 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação O-H presente na água.

A região entre 1000 e 1800 cm^{-1} é atribuída a espécies de mono, bi e polidentados carbonatos, hidrogeno carbonatos e carboxilatos adsorvidos na superfície do catalisador [66]. Os espectros dos catalisadores coletados durante a reação de WGS apresentaram bandas nas faixas 1515-1509, 1413-1422 e 1355-1345 cm^{-1} as quais são atribuídas à formação de carbonatos bidentados, carbonato iônico e carbonatos monodentados, respectivamente [20][76][77]. Devido à ausência de bandas na região em torno de 2900 cm^{-1} , sugere-se que não houve a formação de formiatos durante a reação.

O aumento da temperatura leva à decomposição dos carbonatos adsorvidos, evidenciado por uma diminuição da intensidade das bandas. Observou-se ainda que na amostra com 4% de céria a 300°C não há praticamente nenhum carbonato na superfície, enquanto que para as amostras com 12 e 20% de céria estes permanecem fortemente adsorvidos aos catalisadores. É válido lembrar que devido ao caráter básico da céria, espécies de carbonatos são difíceis de serem dessorvidas, requerendo tratamentos térmicos em altas temperaturas para levar a sua decomposição. Portanto tais espécies são estáveis e não são reportados como intermediários de reação [78][79].

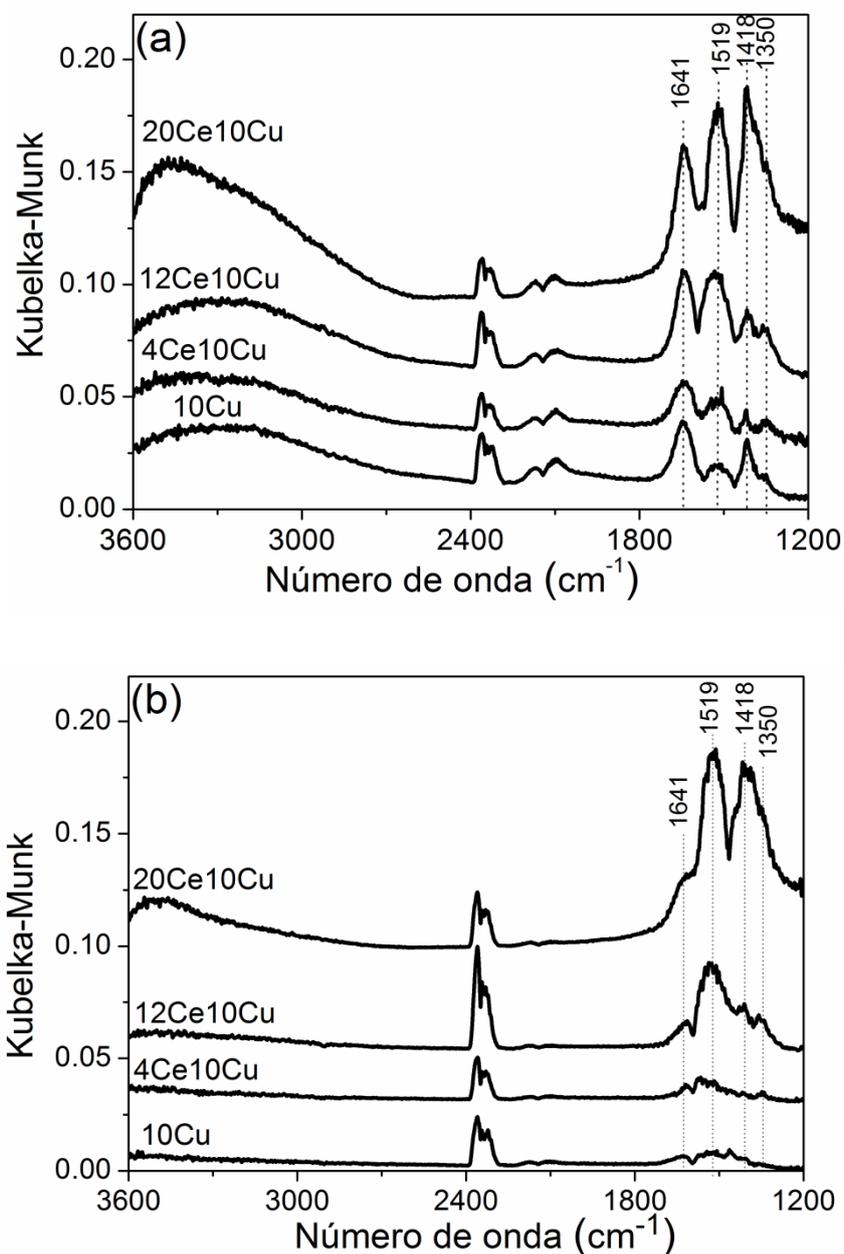


Figura 15. Espectro de DRIFTS sob condições reacionais dos catalisadores γ Ce10Cu reduzidos nas temperaturas de (a) 200°C e (b) 300°C.

Dentre os catalisadores com 10% de cobre, o mais ativo foi o contendo 4% de CeO₂, o qual apresenta a céria mais dispersa, com maior grau de redução e com a menor quantidade de carbonatos adsorvidos durante a reação. Enquanto que a amostra com

20% de CeO_2 é a menos ativa e apresenta a maior quantidade de carbonatos, maior grau de oxidação e o maior tamanho de cristalito. A vista disto, os resultados indicam que as mudanças estruturais da céria não estão correlacionadas diretamente com o TOF. Tal evidência se concretiza nas amostras em que fixou-se o teor de céria. Nestas amostras, a céria apresenta o mesmo tamanho de cristalito (Tabela 7) e grau de redução do cério são similares (Tabela 10). Porém os TOFs destas amostras aumentam com o teor de cobre, ou seja, a atividade é determinada pela estrutura da partícula de cobre. Uma discussão mais ampla sobre a estrutura da partícula de cobre e a atividade catalítica será feita no item 5.3

5.3 Catalisadores de $\text{PrO}_2/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Até este ponto deste estudo demonstrou-se que a atividade dos catalisadores de cobre é fortemente dependente da estrutura superficial das partículas metálicas, a qual por sua vez, é modificada pela céria. Com intuito de expandir o estudo e avaliar a interação das nanopartículas de cobre com outros óxidos, adicionou-se óxido de praseodímio ao catalisador 10Cu calcinado. Esta parte do trabalho teve por objetivo avaliar se a praseodímea causaria mudanças superficiais na partícula metálica, como as observadas quando se adicionou a céria.

Nos difratogramas de raios X das amostras γPr10Cu (Figura 17) observa-se apenas os picos referentes a γ -alumina ($2\theta = 45,6^\circ$ e $66,4^\circ$). Diferentemente do que ocorre para o CuO, o qual encontra-se altamente disperso na alumina e por isso não é detectado pela técnica de DRX. Para o óxido de praseodímio as condições de calcinação utilizadas não são o suficiente para a formação do óxido cristalino [80].

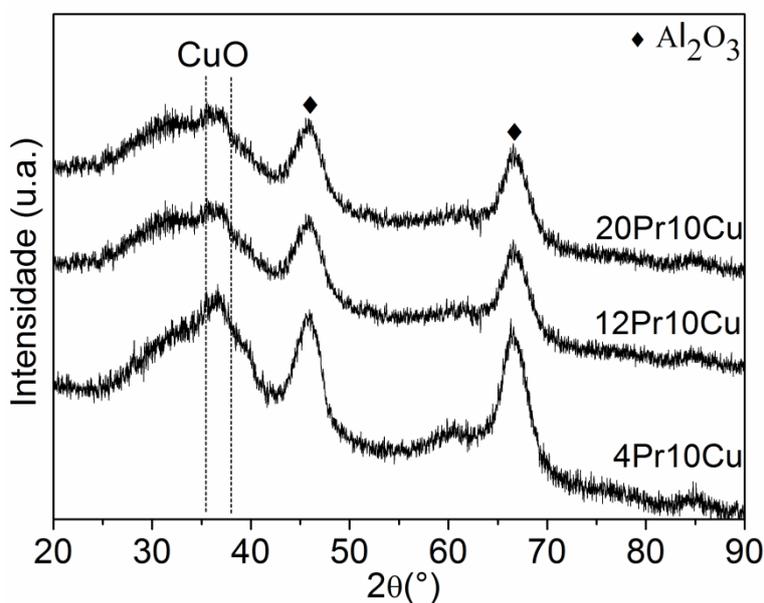


Figura 16. Difratogramas de raios X das amostras γPr10Cu calcinadas.

Ao avaliar o perfil de redução das amostras $\gamma\text{Pr}10\text{Cu}$, observa-se apenas um pico de redução, assim como para as amostras de CeO_2 . Porém o consumo de H_2 (Apêndice I) mostra que óxido de praseodímio está reduzindo juntamente com o CuO .

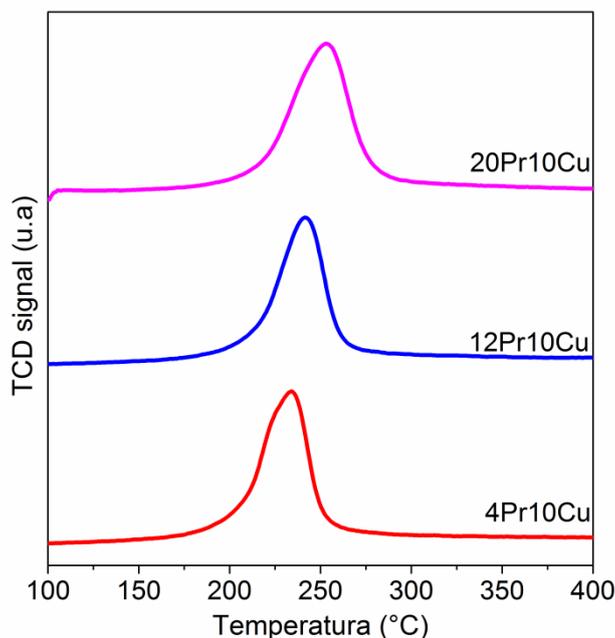


Figura 17. Perfis de TPR das amostras $\gamma\text{Pr}10\text{Cu}$.

Os valores da área metálica (SA_{Cu^0}), da densidade de sítios de cobre metálico na superfície (ρ_{Cu^0}) e a dispersão (D_{Cu}) dos catalisadores reduzidos são apresentados na Tabela 11. Uma pequena diminuição da área metálica é observada nas amostras com maiores teores de praseodímio (12 e 20% m/m de PrO_2) concomitantemente com um decréscimo da dispersão nestas amostras. Porém, não se nota uma mudança significativa no número de sítios metálicos entre as amostras promovidas ou não com o óxido de praseodímio.

As possíveis mudanças estruturais da partícula de cobre devido à interação com o óxido de praseodímio dos catalisadores reduzidos e durante a reação de WGS foram avaliadas através de medidas de EXAFS. Os resultados dos ajustes dos espectros estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 11. Propriedades físico-química dos catalisadores yPr10Cu (y = 4, 12 ou 20% m/m de PrO₂).

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	SA_{Cu⁰} (m ² g ⁻¹)	D_{Cu} (%)	ρCu⁰ (mmol de Cu g ⁻¹)
4Pr10Cu	152	54	83	1,31
12Pr10Cu	112	48	74	1,17
20Pr10Cu	101	47	72	1,13

Observa-se na Tabela 12 que não houve diferenças significativas no número de coordenação Cu-Cu e conseqüentemente no tamanho da partícula, independentemente do teor de PrO₂ adicionado ou da atmosfera reacional empregada (H₂ e WGS). O número de coordenação Cu-O também apresenta valores bem similares entre as amostras. Corroborando com tais observações, a porcentagem de Cu⁰ entre as amostras é bem próxima. E somado a isto, nota-se na Tabela 11 que não houve mudanças significativas na densidade de sítios metálicos de cobre na superfície do catalisador com a adição dos diferentes teores de praseodímio. Portanto, não houve mudanças no estado de oxidação das partículas, logo, conseqüentemente, não há diferença no grau de cobertura por oxigênio entre elas, sejam elas promovidas ou não com o óxido de praseodímio.

Tabela 12. Parâmetros de EXAFS dos catalisadores γ Pr10Cu reduzidos e durante reação de deslocamento gás-água a 300°C.

Atmosfera reacional	H ₂			WGS		
	4Pr10Cu	12Pr10Cu	20Pr10Cu	4Pr10Cu	12Pr10Cu	20Pr10Cu
E₀ (eV)	0,5 ± 0,7	1,2 ± 0,8	1,2 ± 1,0	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,3	1,9 ± 0,3
N_{Cu-Cu}	6,6 ± 0,5	7,0 ± 0,6	7,1 ± 0,8	8,0 ± 0,3	7,6 ± 0,3	7,5 ± 0,3
N_{Cu-O}	0,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2
R_{Cu-O} (Å)	1,908 ± 0,022	1,911 ± 0,025	1,927 ± 0,030	1,928 ± 0,02	1,933 ± 0,019	1,935 ± 0,028
R_{Cu-Cu} (Å)	2,477 ± 0,005	2,485 ± 0,006	2,473 ± 0,007	2,500 ± 0,002	2,498 ± 0,002	2,495 ± 0,003
σ_{Cu-Cu} (Å²)	0,0167 ± 0,0008	0,0166 ± 0,0009	0,0169 ± 0,001	0,0165 ± 0,001	0,0165 ± 0,001	0,0165 ± 0,001
σ_{Cu-O} (Å²)	0,009 ± 0,005	0,011 ± 0,005	0,008 ± 0,005	0,01 ± 0,003	0,009 ± 0,004	0,01 ± 0,006
d_{Cu} (nm)	0,8	0,9	0,9	1,1	1,0	1,0
%Cu⁰	85	84	84	86	82	84

No entanto, ao analisarmos a distância de ligação Cu-O ($r_{\text{Cu-O}}$), durante a reação de WGS, nota-se que a distância aumenta de 1,89 para 1,928, 1,933 e 1,935 Å para as amostras 10Cu, 4Pr10Cu, 12Pr10Cu e 20Pr10Cu, respectivamente (Tabela 12). Uma tendência similar na variação da distância de ligação Cu-O nas amostras reduzidas também é observada (Tabela 12). Constata-se que a maior relaxação da distância de ligação ocorre na amostra com 20% diminuindo com o decréscimo do teor de óxido de praseodímio para 12 e 4%. E todas as amostras promovidas as distâncias de ligação Cu-O são maiores do que na amostra 10Cu, desta forma, a adição da praseodímia provoca um alargamento desta distância de ligação em ambas as atmosferas reacionais (Tabelas 12).

Nos catalisadores reduzidos $x\text{Cu}$, as mudanças na distância de ligação Cu-O ocorreram devido a mudanças no tamanho da partícula metálica e conseqüentemente no grau de recobrimento por oxigênio das mesmas. O decréscimo da cobertura por oxigênio resulta em um aumento da densidade eletrônica na superfície do catalisador a qual estabiliza as distâncias de ligação mais longas. Similarmente ao que foi observado para as amostras contendo céria, a adição da praseodímia ao catalisador 10Cu modifica a distância de ligação Cu-O sem acarretar mudanças significativas no tamanho da partícula de cobre, no grau de cobertura por oxigênio, e conseqüentemente não há mudanças na razão Cu^+/Cu^0 superficial. Desta forma, as mudanças na distância de ligação Cu-O destes catalisadores não podem ser atribuídas à mudanças na estrutura da partícula de cobre. À vista disto, propõe-se que, devido à interação entre o Cu-PrO₂ ou Cu-CeO₂, ocorre um aumento na densidade eletrônica na superfície da partícula metálica ocasionando no aumento da distância de ligação Cu-O observado.

Ao analisarmos a conversão de CO em função da temperatura (Figura 18) notamos que que todas as amostras contendo a praseodímia são mais ativas que a 10Cu. Porém a diferença entre catalisadores $y\text{Pr}10\text{Cu}$ é pequena. Uma vez que, não há mudanças na estrutura da nanopartícula metálica bem como no seu estado de oxidação a maior atividade dos catalisadores promovidos não pode ser atribuída a variações destes parâmetros estruturais.

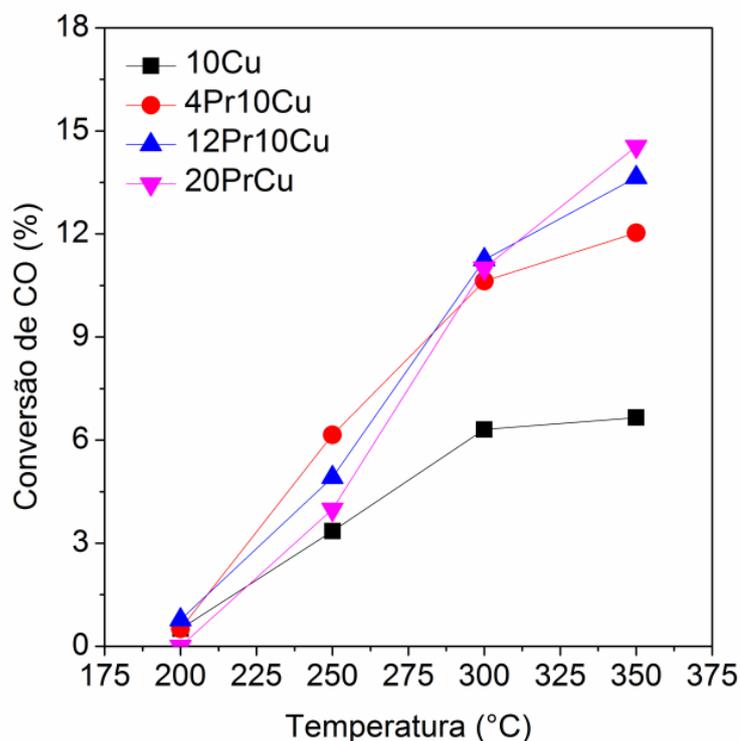


Figura 18. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores 10Cu e yPr10Cu reduzidos aplicados a reação de deslocamento água.

Porém, como já discutido no item 5.2, a adição de óxidos parcialmente redutíveis aumenta a atividade dos catalisadores devido a possíveis mudanças nas rotas reacionais. Nas quais, estes óxidos diminuem a energia de ativação das etapas dadas com limitantes da reação. Isto posto e objetivando avaliar se a maior atividade dos catalisadores com praseodímio é devido a uma mudança de mecanismo reacional, mediram-se espectros de DRIFTS *in situ*. Os espectros são apresentados na Figura 19 e a identificação de cada uma das bandas encontra-se na Tabela 13, as atribuições foram feitas baseadas no proposto por [66][82].

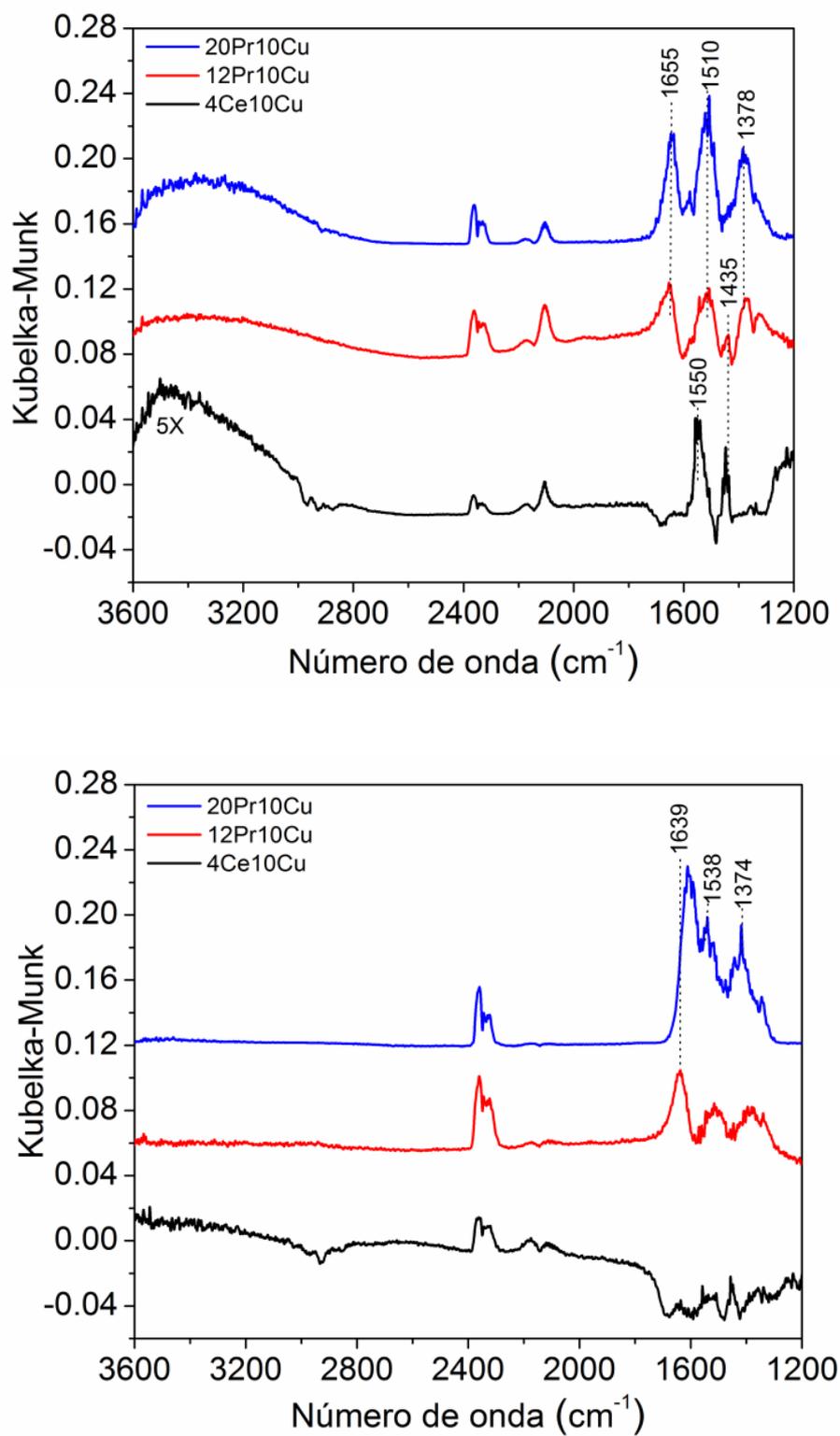


Figura 19. Espectro de DRIFTS sob condições reacionais dos catalisadores γ Pr10Cu reduzidos nas temperaturas de a 200°C (superior) e 300°C (inferior).

Tabela 13. Relação das espécies adsorvidas nas superfícies dos catalisadores γ Pr10Cu com as amostras e as respectivas posição das bandas de cada espécies.

Espécies Adsorvida	Amostras					
	4Ce10Cu	200°C		300°C		
		12Ce10Cu	20Ce10Cu	4Ce10Cu	12Ce10Cu	20Ce10Cu
Carbonato monodentado	--	1314, 1374	1378	--	1374	1378
Carbonato bidentado	--	1510	1510,1582	1538	1518	1593
Formiato	1550, 2975, 2928	--	--	2928	--	--
Carbonato iônico	1435	1435	--	--	--	--
CO₂ gasoso	2328, 2358	2328, 2358	2328, 2358	2328, 2358	2328, 2358	2328, 2358
CO gasoso	2174	2174	2174	2174	2174	2174
Carbonil (CO – Cu⁺)	2103	2104	2103	--	--	--
O-H (água)	3400	3400, 1655	3400, 1655	3400	3400, 1639	3400

Nota-se que a 200°C, apenas na amostra 4Pr10Cu, há formação de formiatos em sua superfície (bandas em 1550, 2975, 2928) os quais já estão decompostos a 300 °C. As bandas em 1510,1518, 1538 e 1593 cm^{-1} , são referentes a carbonatos bidentados na superfície enquanto que a banda em torno de 1378 cm^{-1} é referente aos carbonatos monodentados. Porém, já foi reportado, que estes carbonatos não são identificados com intermediários de reação [22,23]. Por fim, está evidente, que as espécies formadas na superfície destes catalisadores por não serem intermediários de reação não irão afetar de forma significativa a atividade catalítica.

Visto que não houve mudanças no tamanho da partícula de cobre e no grau de recobrimento por oxigênio, mas houve uma mudança na distância de ligação Cu-O superficial devido a adição da praseodímica. E como previamente discutido, os resultados mostram que o comprimento da ligação Cu-O está diretamente associado com o TOF para os catalisadores $x\text{Cu}$ e 12CexCu e $y\text{Ce10Cu}$ durante a reação de WGS. Para as amostras promovidas com praseodímia calculou-se também os TOFs e os correlacionaram com as distâncias de ligação Cu-O, os resultados são apresentados na Figura 20. Com o interesse de discutir melhor os resultados das amostras com praseodímia e comparar com os resultados já discutidos, a Figura 21 apresenta o TOF para todas as amostras já apresentadas neste trabalho.

Observa-se que para as amostras com praseodímio também há uma relação linear entre a distância de ligação Cu-O e a atividade catalítica. Entretanto, comparando-as com as demais amostras, identifica-se que esta relação é menor entre elas, dado que, os valores de TOF e $R_{\text{Cu-O}}$ são bastante similares entre os três catalisadores.

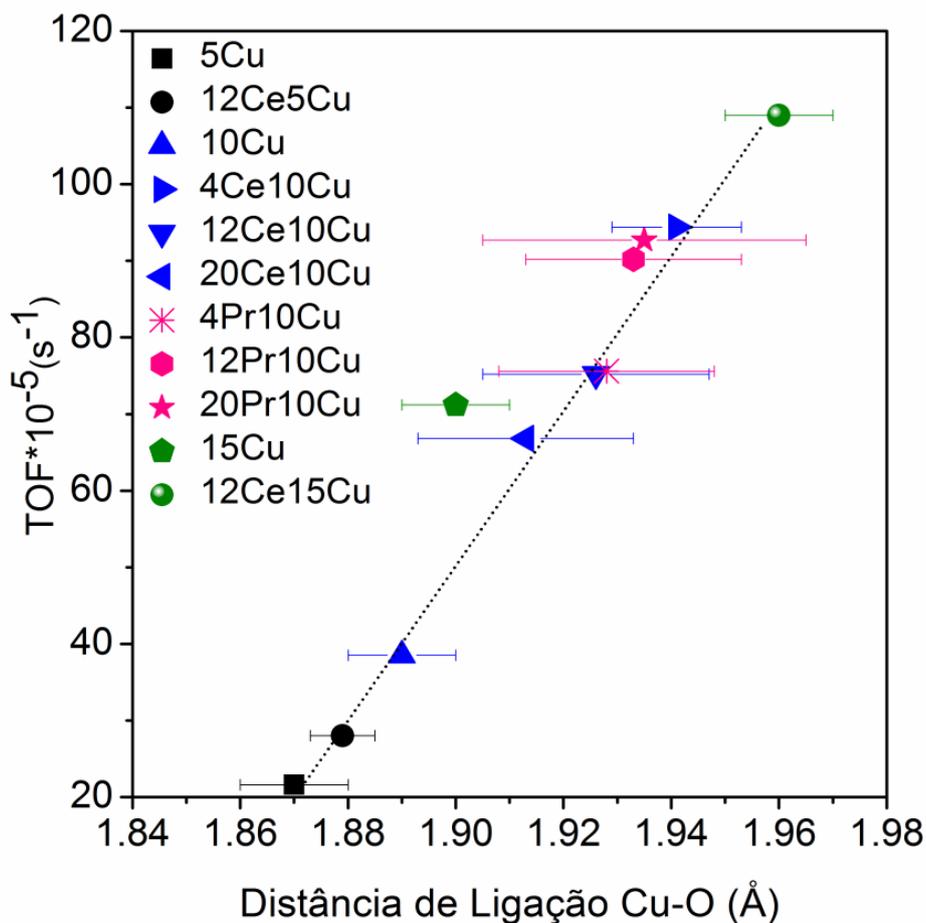


Figura 20. Relação do TOF com as distâncias de ligação Cu-O dos catalisadores $x\text{Cu}$, $y\text{Ce}10\text{Cu}$, $12\text{Ce}x\text{Cu}$ e $y\text{Pr}10\text{Cu}$ previamente reduzidos quando aplicados a reação de WGS.

Duas etapas reacionais são propostas como limitante na temperatura de 300°C (discussão feita no item 3.2):

- (i) Ativação da água na superfície da nanopartícula metálica;
- (ii) Dissociação das espécies COOH.

A presença do oxigênio na superfície do catalisador resulta em uma diminuição da energia de ativação da água e conseqüentemente o aumento da taxa de reação [37]. Contudo, em temperaturas mais altas, como as praticadas neste trabalho, já foi mostrado que a frequência da dissociação da água nas superfícies Cu(321) e Cu(111) é maior e que a dissociação da água não é mais a etapa limitante da reação [23][80]. Estes estudos

indicam que na reação de WGS à temperaturas mais altas a etapa limitante da reação é a decomposição das espécies COOH, de acordo com as equações 21 e 22.



Desta forma, a natureza da interação entre o Cu e as espécies OH e COO-H irá afetar diretamente a taxa da reação. Por exemplo, uma maior distância de ligação Cu-OH levaria a uma espécie OH mais reativa e conseqüentemente aumentaria a taxa da etapa mencionada acima. Uma ligação Cu-O mais longa implica em sítios de cobre com maior densidade eletrônica, o qual pode ativar melhor a ligação COO-H e estabilizar as espécies de H.

A presença de um oxigênio mais lábil na superfície do catalisador, poderia acelerar também as etapas de dissociação da água ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}^* \rightarrow 2\text{OH}^*$) [25] bem como a oxidação do CO ($\text{CO} + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2$).

Há uma competição entre a formação da ligação metal-oxigênio e a formação de uma nova ligação, seja ela com água ou com as espécies COOH. Desta forma, quanto mais forte for a ligação entre os átomos de oxigênio da superfície (menor $R_{\text{Cu-O}}$), menor será a promoção da cisão das ligações, seja da água ou das espécies COOH. Portanto nos catalisadores cuja distância de ligação Cu-O é maior, tem-se oxigênios superficiais mais reativos, e uma superfície metálica com maior densidade eletrônica que poderiam estar, não só aumentando a velocidade da etapa limitante da reação (decomposição das espécies COOH) bem como acelerar outras etapas (oxidação do CO e dissociação da água) ocasionando o aumento da velocidade observado.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se as mudanças na estrutura e nas propriedades eletrônicas das partículas de cobre quando estas foram suportadas em alumina, em interação ou não, com os óxidos de cério ou praseodímio. O aumento do teor de cobre suportado acarretou em um crescimento da partícula concomitante com o aumento do grau de redução das mesmas. A partir dos dados de DRIFTS-CO juntamente com os dados de EXAFS é proposto que as partículas de cobre são formadas por um núcleo metálico com duas espécies de Cu^+ na superfície, uma de maior e outra de menor densidade eletrônica. A razão superficial Cu^+/Cu^0 aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Uma maior distância de ligação Cu-O é encontrado nas maiores partículas de Cu. Um cluster de 13 átomos de cobre simulado, contendo de 1 a 4 oxigênios na superfície, reforça os resultados experimentais obtidos, uma vez que o aumento da cobertura por oxigênio na superfície do cluster acarretou na diminuição da distância de ligação Cu-O. A mudança da atmosfera de H_2 para a reação de WGS ocasionou o crescimento da distância de ligação Cu-O. Fato também comprovado pela simulação da interação do cluster simulado com o H_2O . O decréscimo da cobertura por oxigênio acarreta no aumento da densidade eletrônica, a qual, estabiliza as distâncias de ligação Cu-O mais longas. A adição de diferentes teores de céria sobre os catalisadores não acarretou em mudanças significativas no tamanho da partícula bem como no estado de oxidação dos cobre. A densidade de sítios metálicos na superfície dos catalisadores promovidos também é similar ao dos catalisadores não promovidos. Notou-se que adição da céria acarretou no alongamento da distância de ligação Cu-O devido a interação Cu-O-Ce. Esta interação é mais forte com a diminuição do tamanho de cristalito da céria e com o aumento do grau de redução do óxido acarretando em uma maior distância de ligação Cu-O. Nos ensaios de DRIFTS *in situ* foram identificadas

espécies de bicarbonatos adsorvidos fortemente na superfície dos catalisadores com maior teor de céria, os quais constataram não serem intermediários de reação, já que amostras com maior tamanho de cristalito foram as que apresentaram menor atividade e maior recobrimento por carbonatos. A adição da praseodímia não acarretou também em mudanças estruturais significativas na partícula de cobre, apresentando apenas um pequeno alongamento da distância de ligação superficial Cu-O durante a reação de WGS. Assim sendo, a adição da céria ou da praseodímia acarretam no aumento da densidade eletrônica superficial das nanopartículas de cobre ocasionando o alongamento da distância de ligação Cu-O. Neste trabalho constatou-se que a distância de ligação Cu-O tem uma relação linear com a frequência de reação, em outras palavras, quanto maior a distância de ligação Cu-O mais ativo é o catalisador. Desta forma, conclui-se que o aumento do tamanho da partícula de cobre, a adição da céria ou da praseodímia afetam a estrutura e as propriedades eletrônicas superficiais da partícula metálica. O alongamento da distância de ligação Cu-O, torna o oxigênio superficial mais lábil e portanto, mais reativo, ocasionando o aumento da atividade. Por fim, a distância de ligação Cu-O na superfície da nanopartícula de Cu pode ser uma sonda da densidade eletrônica na superfície, uma vez que nas superfícies de maior densidade eletrônica tem-se uma maior distância de ligação Cu-O.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Encontram-se listados abaixo as sugestões para trabalhos futuros.

- Investigar se a distância de ligação Cu-O também irá afetar o desempenho catalítico dos catalisadores em outras reações, como por exemplo, na PROX;
- Estudos teóricos, mas aprofundados, dos efeitos da distância de ligação Cu-O na reação de deslocamento gás água;
- Estudo de espectroscopia modulada para tentar investigar o mecanismo reacional.

8 REFERÊNCIAS

- [1] C. S. Polster, H. Nair, e C. D. Baertsch, Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst, *J. Catal.*, vol. 266, no. 2, p. 308–319, **2009**.
- [2] J. A. Rodriguez, P. Liu, D. J. Stacchiola, S. D. Senanayake, M. G. White, e J. G. Chen, Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Importance of Metal – Oxide and Metal – Carbide Interfaces in the Activation of CO₂, *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, p. 6696–6706, **2015**.
- [3] M. Zabilskiy, P. Djinović, E. Tchernychova, O. P. Tkachenko, L. M. Kustov, e A. Pintar, Nanoshaped CuO/CeO₂ Materials: Effect of the Exposed Ceria Surfaces on Catalytic Activity in N₂O Decomposition Reaction, *ACS Catal.*, p. 5357–5365, **2015**.
- [4] J. A. Rodriguez *et al.*, Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides, *Catal. Today*, vol. 143, no. 1–2, p. 45–50, **2009**.
- [5] T. Bunluesin, E. S. Putna, e R. J. Gorte, A comparison of CO oxidation on ceria-supported Pt, Pd, and Rh, *Catal. Letters*, vol. 41, p. 1–5, **1996**.
- [6] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, and W. Shen, “CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 288, no. 1–2, p. 116–125, 2005.
- [7] L. Li *et al.*, Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: Effect of the thermal stability and oxygen vacancies of CeO₂ supports previously prepared by different methods, *Catal. Letters*, vol. 130, no. 3–4, p. 532–540, **2009**.
- [8] R. Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S.-W. Chan, e M. Flytzani-Stephanopoulos, Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu–CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, vol. 180, no. 1, pp. 68–80, **2012**.
- [9] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, and U. S. Ozkan, The role of support morphology and impregnation medium on the water gas shift activity of ceria-supported copper catalysts, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 42, p. 18173–18181, **2010**.
- [10] P. Djinović, J. Batista, e A. Pintar, “Calcination temperature and CuO loading

- dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 347, no. 1, p. 23–33, **2008**.
- [11] L. Li *et al.*, Modified precipitation processes and optimized copper content of CuO-CeO₂ catalysts for water-gas shift reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 34, p. 19570–19582, **2014**.
- [12] L. Barrio *et al.*, Unusual Physical and Chemical Properties of Ni in Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} Oxides: Structural Characterization and Catalytic Activity for the Water Gas Shift Reaction, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 29, pp. 12689–12697, **2010**.
- [13] L. Barrio *et al.*, Unraveling the Active Site in Copper– Ceria Systems for the Water– Gas Shift Reaction: *In Situ* Characterization of an Inverse Powder CeO_{2-x}/CuO–Cu Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 8, p. 3580–3587, **2010**.
- [14] M. Konsolakis, The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: **Recent theoretical and experimental advances**, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 49–66, **2016**.
- [15] A. I. Frenkel, C. W. Hills, e R. G. Nuzzo, A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal, *J. Phys. Chem. C*, vol. 105, no. 51, p. 12689-12703, **2001**.
- [16] P. Liu e J. A. Rodriguez, Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces, *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 16, p. 164705 - 2007.
- [17] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, e B. S. Clausen, *In situ* investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts, *J. Catal.*, vol. 194, no. 2, p. 452–460, **2000**.
- [18] W. Tong, A. West, K. Cheung, K. Yu, S. Chi, e E. Tsang, Dramatic Effects of Gallium Promotion on Methanol Steam Reforming Cu–ZnO Catalyst for Hydrogen Production: Formation of 5 Å Copper Clusters from Cu–ZnGaO, *ACS Catal.*, vol. 1, no. 2, p. 1231–1244, **2013**.
- [19] E. Fernandez, M. Boronat, e A. Corma, Trends in the Reactivity of Molecular Oxygen with Copper Clusters: Influence of Size and Shape, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 34, pp. 19832–19846, **2015**.
- [20] R. Knapp, S. A. Wyrzgol, A. Jentys, e J. A. Lercher, Water-gas shift catalysts

- based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles, *J. Catal.*, vol. 276, no. 2, p. 280–291, **2010**.
- [21] C. Copper, C. O. Oxidation, and J. a Rodriguez, “Unique Properties of Ceria Nanoparticles Supported on Metals: Novel Inverse and the Water-Gas Shift Reaction, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 46, No. 8, p. 1702–1711, **2012**.
- [22] K. Mudiyansele *et al.*, Importance of the metal-oxide interface in catalysis: *In situ* studies of the water-gas shift reaction by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 19, p. 5101–5105, **2013**.
- [23] H. Prats, L. Álvarez, F. Illas, e R. Sayós, Kinetic Monte Carlo simulations of the water gas shift reaction on Cu(111) from density functional theory based calculations, *J. Catal.*, vol. 333, p. 217–226, **2016**.
- [24] J. A. Farmer and C. T. Campbell, Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding, *Science*, vol. 329, no. 5994, p. 933–936, **2010**.
- [25] W-W. Wang *et al.*, Highly Dispersed Copper Oxide Clusters as Active Species in Copper-Ceria Catalyst for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide, *ACS Catal.*, vol. 5, no. 4, p. 2088–2099, **2015**.
- [26] Y. Borchert, P. Sonström, M. Wilhelm, H. Borchert, M. Bumer, e M. Ba, Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure and Catalytic Properties, *J. Phys. Chem.*, p. 3054–3063, **2008**.
- [27] J. M. Zalc e D. G. Lo, Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design, vol. 111, p. 58–64, **2002**.
- [28] Y. Li, Q. Fu, e M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 27, no. 3, p. 179–191, **2000**.
- [29] X. Qi and M. Flytzani-stephanopoulos, Activity and Stability of Cu - CeO₂ Catalysts in High-Temperature Water - Gas Shift for Fuel-Cell Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, p. 3055–3062, **2004**.
- [30] H. Jin, R. You, S. Zhou, K. Ma, e M. Meng, *In situ* DRIFTS and XANES

- identification of copper species in the ternary composite oxide catalysts CuMnCeO during CO preferential oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 10, p. 3919–3931, **2014**.
- [31] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, e C. Papadopoulou, A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO – CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, vol. 75, p. 157–167, **2002**.
- [32] S.-C. Huang, C.-H. Lin, e J.-H. Wang, Trends of Water Gas Shift Reaction on Close-Packed Transition Metal Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, p. 9826–9834, **2010**.
- [33] C. Lin, C. Chen, e J. Wang, Mechanistic Studies of Water Gas-Shift Reaction on Transition Metals, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 18582–18588, **2011**.
- [34] J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, e M. Pérez, Water gas shift reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO₂(111) and ZnO(0001): Intrinsic activity and importance of support interactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 8, p. 1329–1332, **2007**.
- [35] C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, e B.-H. Li, “Active sites on Cu/SiO₂ prepared using the atomic layer epitaxy technique for a low-temperature water–gas shift reaction, *J. Catal.*, vol. 263, no. 1, p. 155–166, 2009.
- [36] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, e M. Mavrikakis, On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 33, p. 1402–1414, **2008**.
- [37] G. C. Wang, S. X. Tao, e X. H. Bu, A systematic theoretical study of water dissociation on clean and oxygen-preadsorbed transition metals, *J. Catal.*, vol. 244, no. 1, p. 10–16, **2006**.
- [38] J. A. Rodriguez *et al.*, Water-gas shift reaction on a highly active inverse CeO_x/Cu(111) catalyst: Unique role of ceria nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 43, p. 8047–8050, **2009**.
- [39] X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, e M. Fernández-García, In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu–CeO₂ Catalysts: Complex Interaction between Metallic

- Copper and Oxygen Vacancies of Ceria, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 1, p. 428–434, **2006**.
- [40] J. A. Rodriguez *et al.*, In-situ characterization of water-gas shift catalysts using time-resolved X-ray diffraction, *Catal. Today*, vol. 145, no. 3–4, p. 188–194, 2009.
- [41] S. K. Meher and G. R. Rao, Journal of Colloid and Interface Science Tuning, via Counter Anions, the Morphology and Catalytic Activity of CeO₂ Prepared under Mild Conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 373, no. 1, p. 46–56, **2012**.
- [42] F. Zhao *et al.*, Pulse Studies to Decipher the Role of Surface Morphology in CuO/CeO₂ Nanocatalysts for the Water Gas Shift Reaction, *Catal. Letters*, vol. 145, no. 3, p. 808–815, **2015**.
- [43] Y. Li, Z. Wei, F. Gao, L. Kovarik, C. H. F. Peden, e Y. Wang, Effects of CeO₂ support facets on VO_x/CeO₂ catalysts in oxidative dehydrogenation of methanol, *J. Catal.*, vol. 315, p. 15–24, **2014**.
- [44] G. Zhou *et al.*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Influence of CeO₂ morphology on the catalytic oxidation of ethanol in air, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 1, p. 160–165, **2014**.
- [45] M. Monte *et al.*, Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support, *Catal. Today*, vol. 229, p. 104–113, 2013.
- [46] B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, and S. Park, Structural Characteristics e Catalytic Activity of Nanocrystalline Ceria - Praseodymia Solid Solutions, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 15882–15890, **2009**.
- [47] B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, and L. Katta, Design of efficient Ce_xM_{1-x}O_{2-δ} (M = Zr, Hf, Tb and Pr) nanosized model solid solutions for CO oxidation, *Catal. Letters*, vol. 141, no. 4, p. 572–581, **2011**.
- [48] W. Chun, G. W. Graham, J. A. Lupescu, R. W. McCabe, M. M. Koranne, e R. Brezny, Reducibility of catalyzed cerium – praseodymium mixed oxides, *Catal. Lett.*, Vol. vol. 106, no. February, p. 95–100, **2006**.
- [49] K. Bakhmutsky, G. Zhou, S. Timothy, and R. J. Gorte, The water-gas-shift reaction on Pd/ceria-praseodymia: The effect of redox thermodynamics, *Catal.*

- Letters*, vol. 129, no. 1–2, p. 61–65, **2009**.
- [50] V. Thangadurai, R. A. Huggins, e W. Weppner, Mixed ionic-electronic conductivity in phases in the praseodymium oxide system, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 5, no. 7–8, . 531–537, **2001**.
- [51] M. Rajendran, K. K. Mallick, e A. K. Bhattacharya, Preparation and Characterization of LnPrO_{3+y} (Ln=Y and lanthanide) - a Series of Mixed Lanthanide Oxides, *Mater. Lett.*, vol. 37, no. 1–2, p. 10–16, **1998**.
- [52] G. V. AntoshinKh. M. MinachevR. V. Dmitriev, Mobility of oxygen and catalytic properties of rare earth oxides with respect to oxidation of hydrogen, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 16, no. 8, pp. 1864–1866, **1967**.
- [53] J. Giménez-Mañogil, N. Guillén-Hurtado, S. Fernández-García, X. Chen, J. J. Calvino-Gámez, e A. García-García, Ceria-Praseodymia Mixed Oxides: Relationships Between Redox Properties and Catalytic Activities Towards NO Oxidation to NO_2 and CO-PROX Reactions, *Top. Catal.*, vol. 59, no. 10–12, p. 1065–1070, **2016**.
- [54] E. Poggio-Fraccari, F. Mariño, M. Laborde, and G. Baronetti, Copper and nickel catalysts supported on praseodymium-doped ceria (PDC) for the water-gas shift reaction, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 460–461, no. 3, p. 15–20, **2013**.
- [55] L. G. Rovira *et al.*, Synthesis of ceria-praseodimia nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation, *Catal. Today*, vol. 180, no. 1, p. 167–173, **2012**.
- [56] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, e X. Bokhimi, Synthesis, characterization and catalytic properties of $\text{Pt/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol-gel derived catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 167, no. 1–2, p. 91–99, **2001**.
- [57] A. Tschöpe, J. Markmann, P. Zimmer, R. Birringer, e A. V. Chadwick, N_2O temperature-programmed oxidation and EXAFS studies on the dispersion of copper in ceria-supported nanocatalysts, *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 15, p. 3935–3943, **2005**.
- [58] D. Gamarra, M. Fernández-García, C. Belver, e A. Martínez-Arias, Operando DRIFTS and XANES Study of Deactivating Effect of CO_2 on a $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ CO-PROX Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 43, p. 18576–18582, **2010**.
- [59] D. Bazin and J. Rehr, Comment on “Operando DRIFTS and XANES Study of

- Deactivating Effect of CO₂ on a Ce_{0.8}Cu_{0.2}O₂ CO-PROX Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, .p. 23233–23236, 2011.
- [60] A. Martínez-Arias e M. Fernandez-García, Reply to “Comment on ’Operando DRIFTS and XANES Study of Deactivating Effect of CO₂ on a Ce_{0.8}Cu_{0.2}O₂ CO-PROX Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 23237–23238, 2011.
- [61] R. E. Benfield, Mean coordination numbers and the non-metal–metal transition in clusters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 88, no. 8, p. 1107–1110, 1992.
- [62] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, e J. L. Morán-López, Direct enumeration of the geometrical characteristics of clusters, *Nanostructured Mater.*, vol. 8, no. 3, p. 269–287, 1997.
- [63] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, e S. W. Chan, Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, *Surf. Sci.*, vol. 563, no. 1–3, p. 74–82, 2004.
- [64] P. Nachimuthu, W.-C. Shih, R.-S. Liu, L.-Y. Jang, e J.-M. Chen, The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy, *J. Solid State Chem.*, vol. 149, no. 2, p. 408–413, 2000.
- [65] J. Zhang, Z. Wu, T. Liu, T. Hu, Z. Wu, and X. Ju, XANES study on the valence transitions in cerium oxide nanoparticles, *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 8, no. 2, p. 531–532, 2001.
- [66] K. I. Hadjiivanov e G. N. Vayssilov, Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule, *Adv. Catal.*, vol. 47, p.307-501, 2002.
- [67] H. Freund, P. Chemistry, e R. Bochum, Surface chemistry of carbon dioxide, *Surface Science Reports*, vol. 25, p. 225-273, 1996.
- [68] F. Boccuzzi e A. Chiorino, Preparation, Characterization, and Activity of Cu/TiO₂, *J. Catalysts*, vol. 139, p. 129–139, 1997.
- [69] X. Lai e D. W. Goodman, Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: New perspectives from STM, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 162, no. 1–2, p. 33–50, 2000.
- [70] A. Dandekar e M. A. Vannice, Determination of the dispersion and surface

- oxidation states of supported Cu catalysts, *J. Catal.*, vol. 178, no. 2, pp. 621–639, 1998.
- [71] J. J. F. Scholten e J. A. Konvalinka, Reaction of nitrous oxide with copper surfaces *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, no. 10, p. 2465–2473, **1969**.
- [72] P. C. P. Caldas, J. M. R. Gallo, A. Lopez-Castillo, D. Zanchet, e J. M. Correa Bueno, The structure of the Cu-CuO sites determines the catalytic activity of Cu nanoparticles, *ACS Catal.*, vol. 7, p.2419–2424, **2017**.
- [73] C. Decarne, Characterization of cerium and copper species in CuCeAl oxide systems by temperature programmed reduction and electron paramagnetic resonance, *J. of Mat. Sci.*, vol. 9, p. 2349–2356, **2004**.
- [74] A. I. Frenkel *et al.*, Combining X-ray Absorption and X-ray Diffraction Techniques for in Situ Studies of Chemical Transformations in Heterogeneous Catalysis: Advantages and Limitations, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, p. 17884–17890, **2011**.
- [75] K. Mudiyansele *et al.*, Intermediates Arising from the Water–Gas Shift Reaction over Cu Surfaces: From UHV to Near Atmospheric Pressures, *Top. Catal*, vol. 58, p. 271, **2015**.
- [76] C. Binet, M. Daturi, e J. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catal. Tod.* vol. 50, p. 207–225, **1999**.
- [77] F. J. R. Van Neer, B. Van Der Linden, e A. Bliet, Forced concentration oscillations of CO and O₂ in CO oxidation over Cu/Al₂O₃, *Catal. Tod.*, vol. 38, p. 115–128, **1997**.
- [78] A. L. Cámara, M. Monte, A. Martínez-Arias e J. C. Conesa, XPS and DRIFTS operando studies of an inverse CeO₂/CuO WGS catalyst: deactivating role of interfacial carbonates in redox activity, *Catal. Sci. and Tec. Comm.*, vol. 2, p. 2436–2439, **2012**.
- [79] A. L. Camara, S. Chansai, C. Hardacre, A. Martínez-Arias, The water e gas shift reaction over CeO₂/CuO: Operando SSITKA e DRIFTS e mass spectrometry study of low temperature mechanism, *Hyd. Energ.*, vol. 9, p. 1–7, **2013**.
- [80] H. Prats, P. Gamallo, F. Illas, e R. Sayós, Comparing the catalytic activity of the water gas shift reaction on Cu (3 2 1) and Cu (1 1 1) surfaces: Step sites do not

- always enhance the overall reactivity, *J. Catal.*, vol. 342, p. 75–83, **2016**.
- [81] T. Armaroli, T. Bécue, and S. Gautier, Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ Analysis of Catalysts, *Oil and Gas Science and Tech. Rev.*— vol. **59**, no. **2**, p. **215–237**, 2004.
- [82] Y. Borchert *et al.*, Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation , Structure , and Catalytic Properties, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p.3054-3063, **2008**.
- [83] A. Martínez-arias, D. Gamarra, M. Fernández-garcía, e X. Q. Wang, Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂, *J. Catal.*, vol. 240, p. 1–7, **2006**.
- [85] Gilbert F, Froment and Kenneth B, Bischoff, Chemical Reactor Analysis and design John Wiley, Ed. 8 Sons, 1979.

**APÊNDICE I. CONSUMO DE HIDROGÊNIO DOS CATALISADORES
NOS ENSAIOS DE RTP**

Tabela A-1. Consumo de H₂ dos catalisadores durante a redução nos ensaios de redução a temperatura programada.

Amostra	Consumo de H₂ (mmol H₂ g⁻¹)
5Cu	0,73
4Ce5Cu	0,85
12Ce5Cu	0,90
20Ce5Cu	0,80
10Cu	1,30
4Ce10Cu	1,50
12Ce10Cu	1,70
20Ce10Cu	1,4
4Pr10Cu	1,63
12Pr10Cu	1,54
20Pr10Cu	1,60
15Cu	1,80
4Ce15Cu	1,88
12Ce15Cu	1,94
20Ce15Cu	2,1

**APÊNDICE II. PARÂMETROS E VÍNCULOS UTILIZADOS NOS
AJUSTES DOS ESPECTROS DE EXAFS**

Tabela A-2. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros do padrão Cu metálico.

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

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

Tabela A-3. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros do padrão Cu₂O.

Caminhos	Parâmetros (cte)			Parâmetros (cte)		
	N	REFF	Amp	ΔR	σ^2	E_0
1	2	1,8884	Amp	ΔR_1	σ^2_1	E_0
2	12	3,0191	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
3	12	3,3583	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
4	6	3,5402	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
5	2	3,6976	Amp	ΔR_2	σ^2_2	E_0
6	2	3,6976	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
10	24	4,2040	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
11	6	4,2696	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
12	48	4,5286	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
13	6	4,6527	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0
15	12	4,7603	Amp	ΔR_3	σ^2_3	E_0

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

Tabela A-4. Vínculos utilizados entre os parâmetros de EXAFS para o ajuste dos espectros das amostras.

Padrão de Cu⁰						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	REFF	N	ΔR	σ^2	E_0
1	12	2,5527	Amp_C*N _c	ΔR	ΔR	E_0
Padrão de Cu₂O						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	REFF	N	ΔR	σ^2	E_0
1	2	1,8884	Amp_O*N _o	ΔR_1	σ^2_1	E_0

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

**APÊNDICE III. PARÂMETROS DE EXAFS AJUSTADOS PARA O COBRE
METÁLICO E ÓXIDO DE COBRE I**

Tabela A-5. Parâmetros ajustados para o Cu⁰.

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

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

Tabela A-6. Parâmetros ajustados para o Cu₂O.

	Amp	0,76 ($\pm 0,05$)
	E₀	7,86 ($\pm 0,77$)
Cu-O	r₁ (Å)	1,84 ($\pm 0,00$)
	σ_1^2 (Å²)	0,002 ($\pm 0,000$)
Cu-Cu	r₂ (Å)	3,02 ($\pm 0,009$)
	σ_2^2 (Å²)	0,018 ($\pm 0,001$)
Cu-O	r₃ (Å)	3,35 ($\pm 0,02$)
	σ_3^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₄ (Å)	3,53 ($\pm 0,02$)
	σ_4^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₅₋₆ (Å)	3,69 ($\pm 0,02$)
	σ_5^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₁₀ (Å)	4,20 ($\pm 0,03$)
	σ_{10}^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-Cu	r₁₁ (Å)	4,30 ($\pm 0,03$)
	σ_{11}^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₁₂ (Å)	4,53 ($\pm 0,03$)
	σ_{12}^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₁₃ (Å)	4,65 ($\pm 0,03$)
	σ_{13}^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)
Cu-O	r₁₅ (Å)	4,76 ($\pm 0,03$)
	σ_{15}^2 (Å²)	0,011 ($\pm 0,003$)

Amp = S_0^2 ; r = distância de ligação; σ^2 = fator Debye Waller, E₀ = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos estão relacionados com os caminhos de espalhamentos.

**APÊNDICE IV. METODOLOGIA DO CÁLCULO DOS GRADIENTES
INTERFACIAIS DURANTE A REAÇÃO DE WSG.**

Os gradientes interfaciais foram calculados como o proposto em [85]. Para a queda de pressão e temperatura foram usadas as equações A-1 e A-2, respectivamente. E os resultados obtidos são apresentados na Tabela A-7.

$$\Delta P = \frac{r_A M_m P_{fA} (Sc)^{2/3}}{a_m j_D G} \quad (\text{Equação A-1})$$

$$\Delta T = \frac{r_A (-\Delta H) Pr^{2/3}}{a_m j_H \frac{C_{pm}}{M_m} G} \quad (\text{Equação A-2})$$

Em que:

ΔP = Variação da pressão (atm);

ΔT = Variação da temperatura (K);

r_A = Taxa da reação ($\text{Kmol Kg}^{-1} \text{h}^{-1}$);

M_m = Massa molar da mistura (kg K mol^{-1});

P_{fA} = Fator de pressão no filme (atm);

Sc = Número de Schmid

a_m = Área superficial por grama de massa de catalisador ($\text{m}^2 \text{Kg}^{-1}$);

J_d = Coeficiente de transferência de massa;

Pr = Número de Prandtl;

J_H = Coeficiente de transferência de calor.

C_{pm} = Capacidade calorífica da mistura (JKmol^{-1})

G ($\text{Kgh}^{-1} \text{m}^{-2}$) = $\frac{\text{fluxo de massa do reagente (Kgh}^{-1}\text{)}}{\text{sessão trasnversal do reator (m}^2\text{)}}$.

Tabela A-7. Gradiente da pressão dos reagentes e da temperatura para os catalisadores em reação a 300°C.

Amostra	ΔP_{CO} (atm)	ΔP_{H_2O} (atm)	ΔT (K)
5Cu	0.0005	0.15	0.0001
12Ce5Cu	0.0007	0.16	0.0002
10Cu	0.0006	0.20	0.0001
4Ce10Cu	0.001	0.22	0.0006
12Ce15Cu	0.0006	0.20	0.0005
20Ce10Cu	0.0005	0.22	0.0006
4Pr10Cu	0.009	0.15	0.0001
12Pr10Cu	0.0009	0.22	0.0001
20Pr10Cu	0.0015	0.18	0.0003
15Cu	0.0008	0.19	0.0001
12Ce15Cu	0.0012	0.25	0.0007

**APÊNDICE V. ESPECTROS DE EXAFS OBTIDOS
EXPERIMENTALMENTE E SEUS RESPECTIVOS AJUSTES**

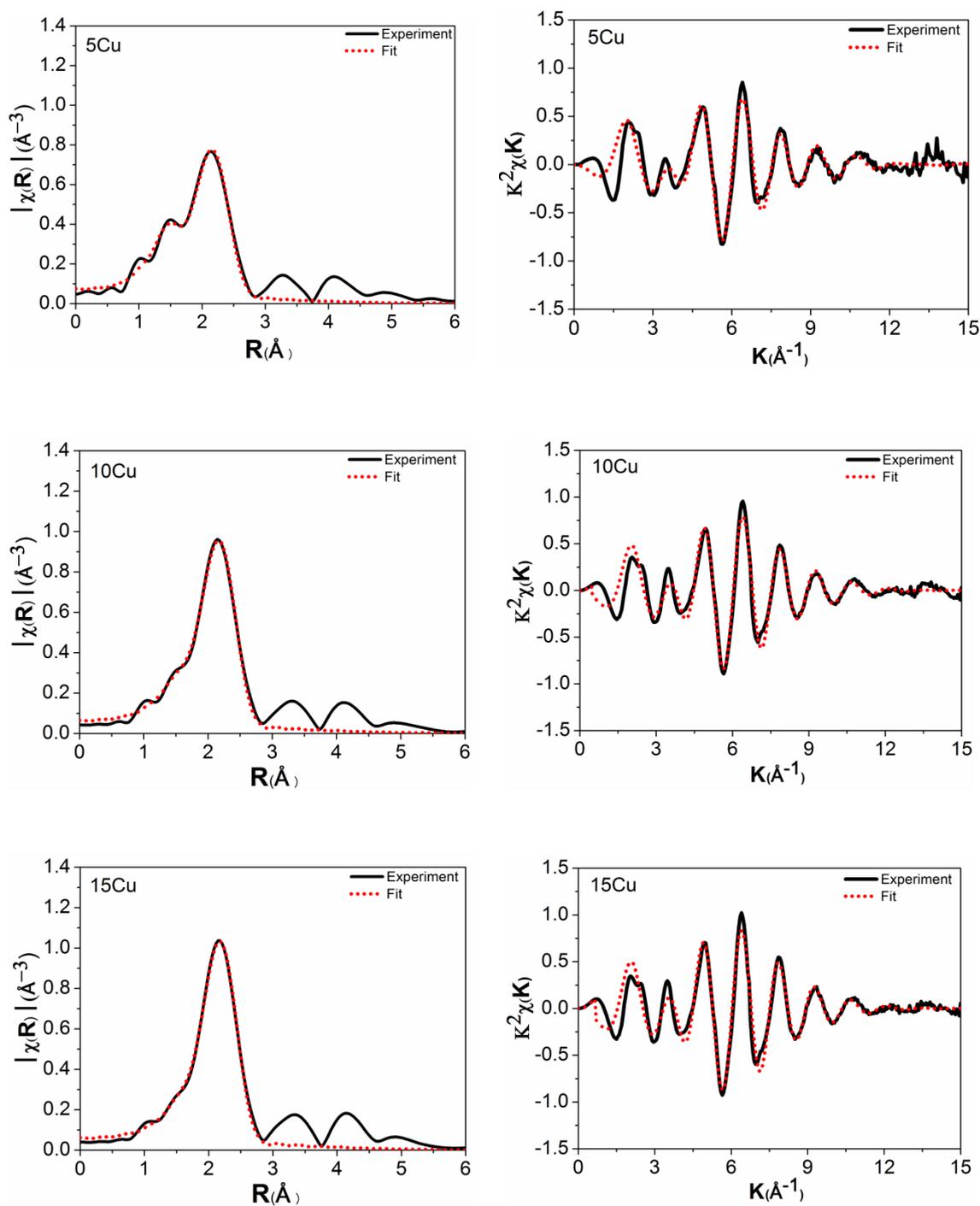


Figura A - 1: Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT $[\chi(R\text{\AA}^{-3})]$ (esquerda) e $[k^2\chi(k)]$ (direita), para os catalisadores xCu após a redução à 300 °C em atmosfera de H_2 ($\Delta k = 2.6\text{--}12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0\text{--}3.0 \text{\AA}$)

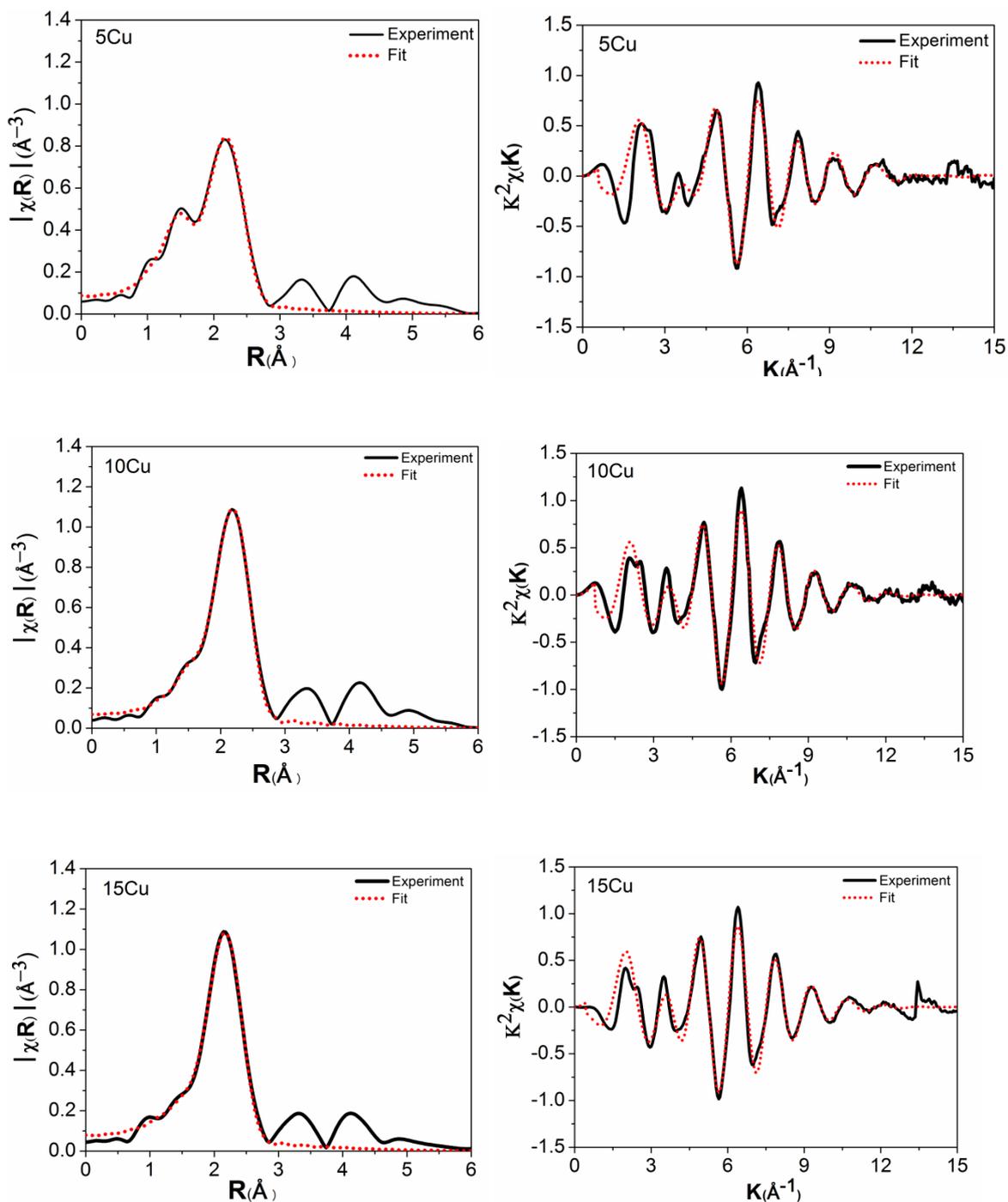


Figura A - 2: Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT $[\chi(R\text{\AA}^{-3})]$ (esquerda) e $[k^2\chi(k)]$ (direita), para os catalisadores $x\text{Cu}$ durante a reação de deslocamento gás água a $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta k = 2.6\text{-}12\text{ \AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0\text{--}3.0\text{ \AA}$)

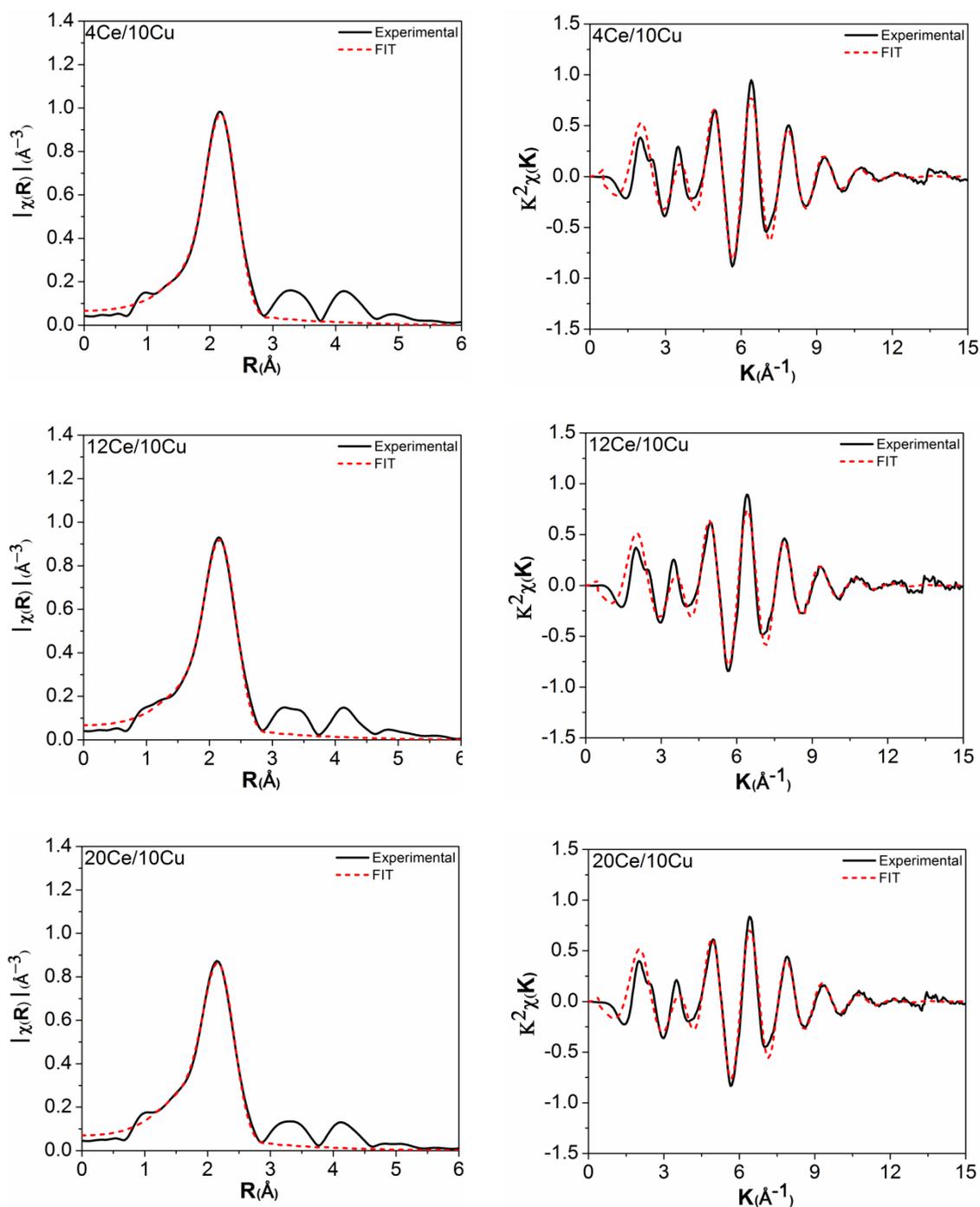


Figura A - 3: Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT $[\chi(R\text{\AA}^{-3})]$ (esquerda) e $[k^2\chi(k)]$ (direita), para os catalisadores $\gamma\text{Ce}10\text{Cu}$ após a redução à 300 °C em atmosfera de H_2 ($\Delta k = 2.6\text{-}12 \text{\AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0 \text{\AA}$)

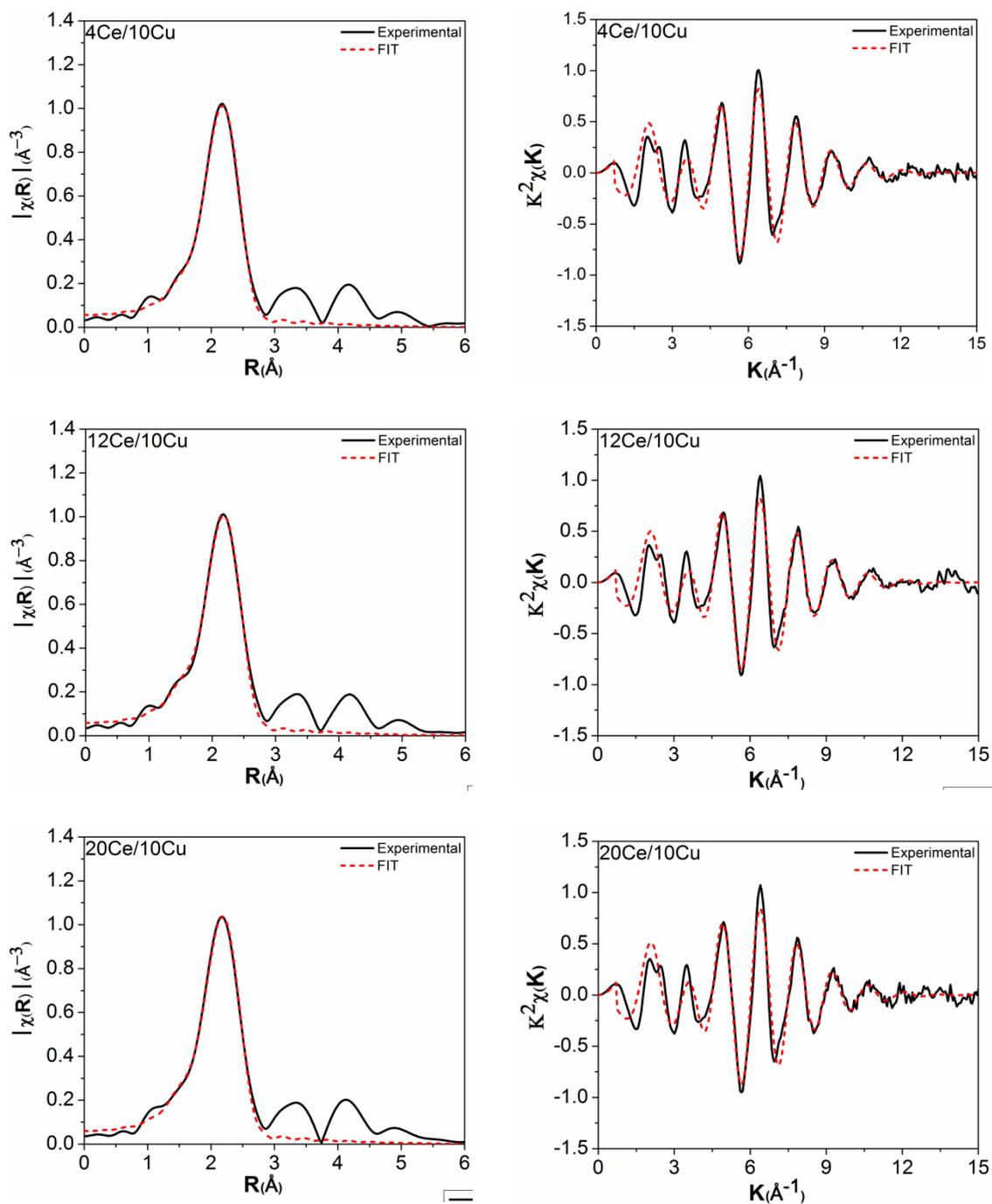


Figura A - 4: Espectros de EXAFS obtidos experimentalmente e seus respectivos ajustes, FT $[\chi(R\text{\AA}^{-3})]$ (esquerda) e $[k^2\chi(k)]$ (direita), para os catalisadores $\gamma\text{Ce}10\text{Cu}$ durante a reação de deslocamento gás água a $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta k = 2.6\text{-}12\text{ \AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.0 - 3.0\text{ \AA}$)

APÊNDICE VI. ESPECTROS DE DRIFTS APÓS A ADSORÇÃO DE CO E
OXIDAÇÃO DE N₂O

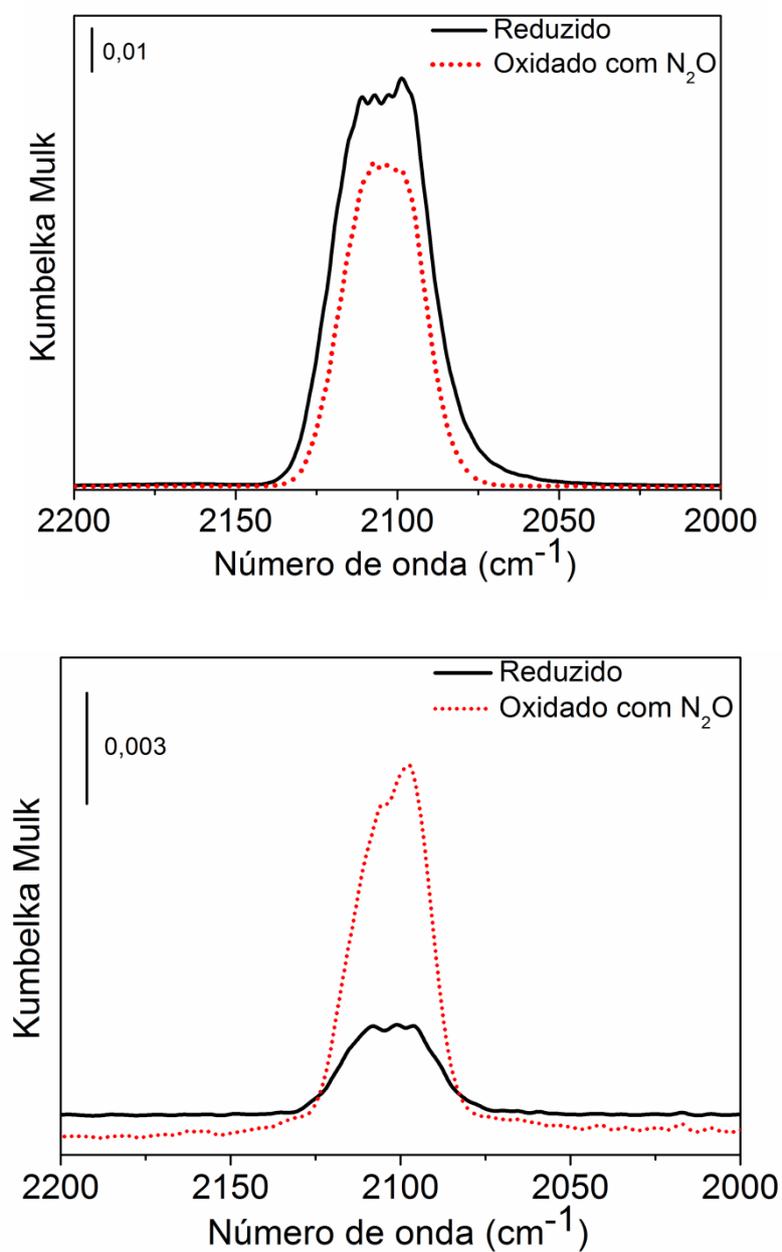


Figura A-5. Espectros de DRIFTS cinco minutos (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha contínua) e oxidação de N₂O (linha pontilhada) purgado com He para a amostra 5Cu.

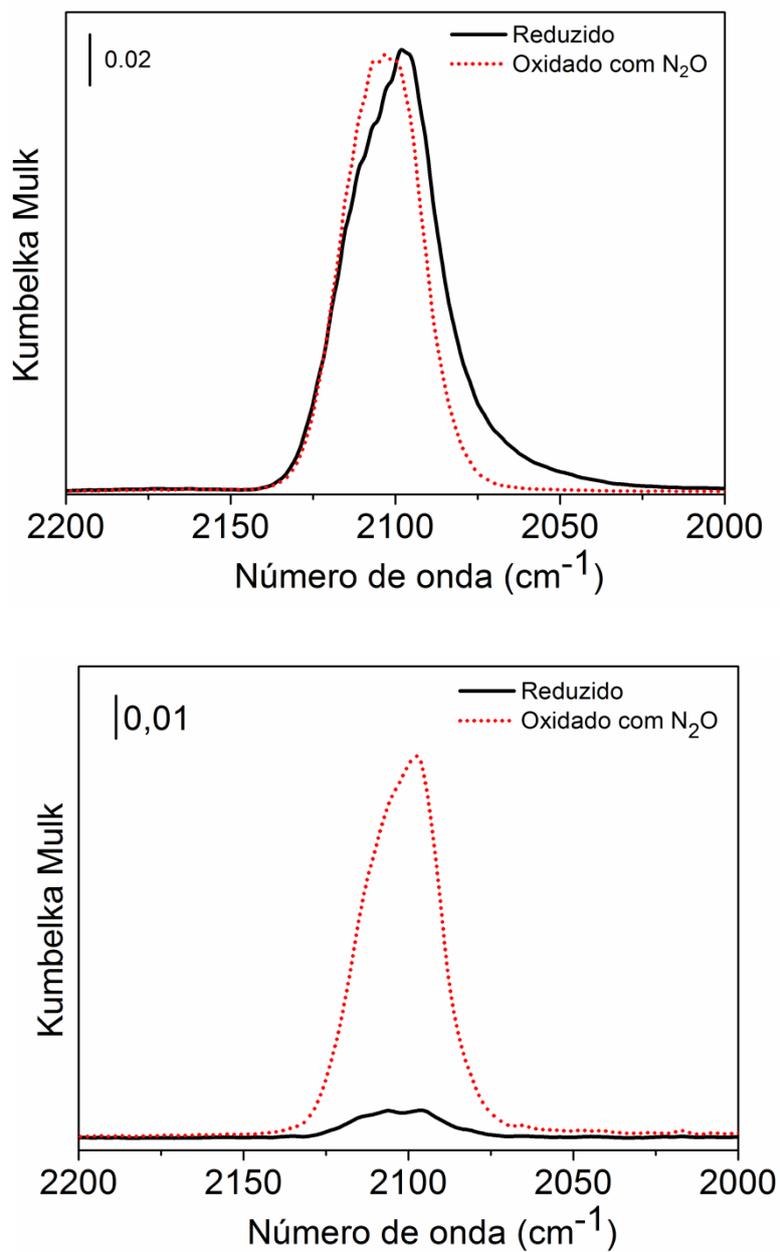


Figura A-6. Espectros de DRIFTS cinco minuto (superior) e 90 minutos (inferior) após a adsorção de CO (linha continua) e oxidação de N₂O (linha pontilhada) purgado com He para a amostra 10Cu.

APÊNDICE VII. RESULTADOS PRÉ – ELIMINARES DA APLICAÇÃO DOS CATALISADORES 10Cu E 12Ce10Cu NA REAÇÃO PROX

Para o estudo dos catalisadores de Cu/Al₂O₃ e CeO₂/Cu/Al₂O₃ aplicados na PROX dois catalisadores foram utilizados para estes experimentos: o 10Cu e o 12Ce10Cu. Para os ensaios de atividade os catalisadores foram testados sem pré-tratamento em H₂ (denominados catalisadores “frescos”) e com pré-tratamento em H₂ (denominados reduzidos”), os resultados da conversão de CO em função da temperatura são apresentados na Figura A-7.

Independentemente do pré-tratamento empregado, as amostras contendo céria são mais ativas do que as amostras 10Cu. Todavia, o catalisador 12Ce10Cu-Fresco apresenta uma atividade muito superior ao da amostra 12Ce10Cu-reduzida. Esta por sua vez, já apresenta valores de conversão próximos ao da amostra 10Cu-reduzida, apresentando uma conversão de CO significativamente maior apenas em temperaturas acima de 150°C.

Para sua aplicação na reação de PROX os catalisadores também devem ter alta seletividade para a oxidação do CO, evitando a oxidação do H₂ pelo O₂. Através da relação da conversão de CO em função da conversão de O₂ (Figura A-7) é possível analisar a seletividade dos catalisadores. Os catalisadores contendo céria são mais seletivos, principalmente em temperatura acima de 130°C.

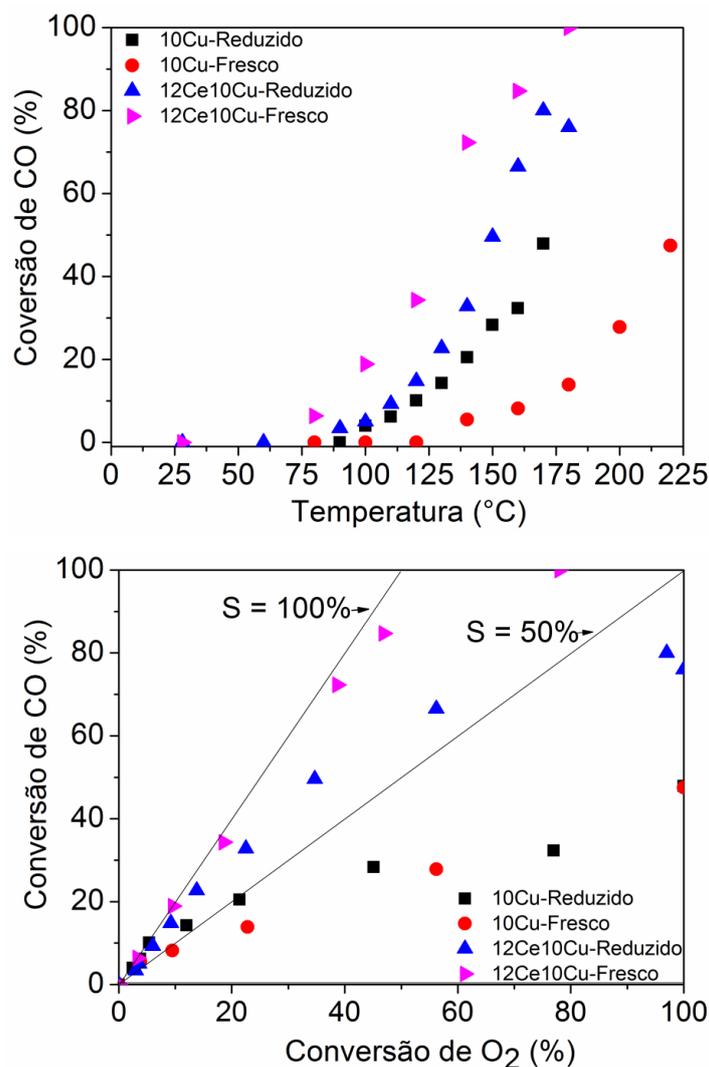


Figura A - 7. Conversão de CO em função da temperatura (superior) e Linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ (inferior) para os catalisadores 10Cu e 12Ce10Cu frescos e reduzidos aplicados na PROX (1%CO, 1% O₂, 50% H₂, balanço em He).

Com o intuito de investigar melhor atividade do catalisador 12Ce10Cu-Fresco, este foi submetido a um teste de estabilidade por 4 horas a 140 °C. A conversão de CO e de O₂ (Figura A-8) diminuem com o tempo, porém o decaimento de ambos não ocorre na mesma proporção. Enquanto que a conversão de CO diminui em aproximadamente 20% (de 77 para 64%) para a conversão de O₂ esse valor é de 40% (de 40 para 24%). Interessantemente, ao observamos a Figura A-8, notamos que com passar do tempo a

seletividade estaria acima de 100%, ou seja, ocorre um consumo de oxigênio menor do que o estequiométrico ($1\text{CO}:\frac{1}{2}\text{O}_2$).

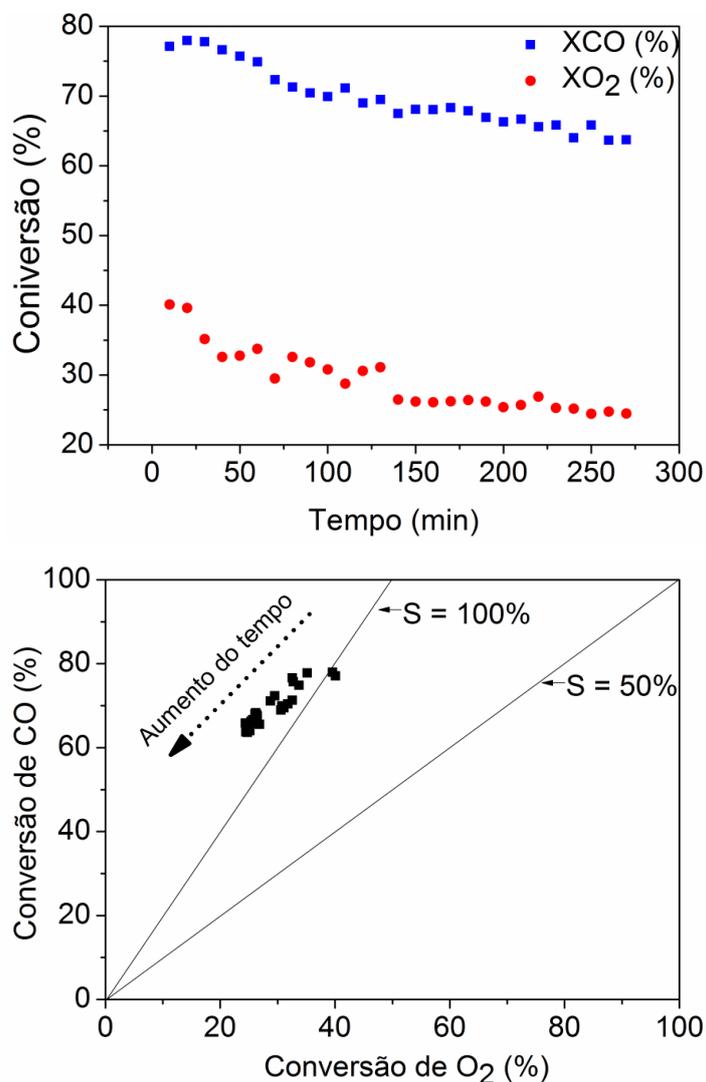


Figura A - 8. Conversão de CO e O₂ em função da temperatura (superior) e; linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ após 4 horas a 140°C em reação para o catalisador 12Ce10Cu fresco (inferior)

O menor consumo de O₂ pelo catalisador sugere que ocorre um consumo de oxigênio da estrutura do catalisador. Uma vez que o óxido de cério possui uma alta mobilidade de oxigênio, propõe-se que oxigênio estaria sendo fornecido pela estrutura da céria. Martínez-Arias et al, [83] demonstraram que o CO reduz a céria à baixas

temperaturas, portanto sugere-se que o CO seja ativado na partícula de cobre o qual é transferido para superfície do CeO₂ sendo oxidado por um oxigênio da estrutura, acarretando portanto no menor consumo de O₂ observado. A interação entre o CuO e o CeO₂ fica evidentes através dos ensaios de TPR no qual os óxidos no catalisador reduzem em temperaturas mais baixas do seus óxidos puros.

Os espectros de XANES coletados durante a reação PROX estão apresentados na Figura A-9. É notório que todas as amostras encontram-se oxidadas na forma de CuO. Observa-se que mesmo na amostra que foi previamente reduzida, apresentando 85% de Cu⁰ após a redução, encontra-se completamente oxidada em reações. Os espectros revelam que a amostra é completamente re-oxidada quando se troca a mistura reacional de H₂ para CO:O₂:H₂.

A relação entre as conversões de CO e O₂ (Figura A-10) obtidos durante os ensaios na linha de luz vão de acordo com os resultados obtidos na unidade catalítica do DEQ-UFSCar. O catalisadores 12Ce10Cu fresco e reduzido são mais ativos e seletivos do que o 10Cu. Observa-se que o catalisador 12Ce10Cu-Fresco na temperatura de 140°C possui seletividade maior do 100%. Uma vez que os espectros de XANES e EXAFS (Figura A-9) não apresentam mudanças eletrônicas e estruturais significativas nas partículas de cobre para justificar as diferenças catalíticas observadas, sugere-se que estrutura da céria é quem está afetando a atividade.

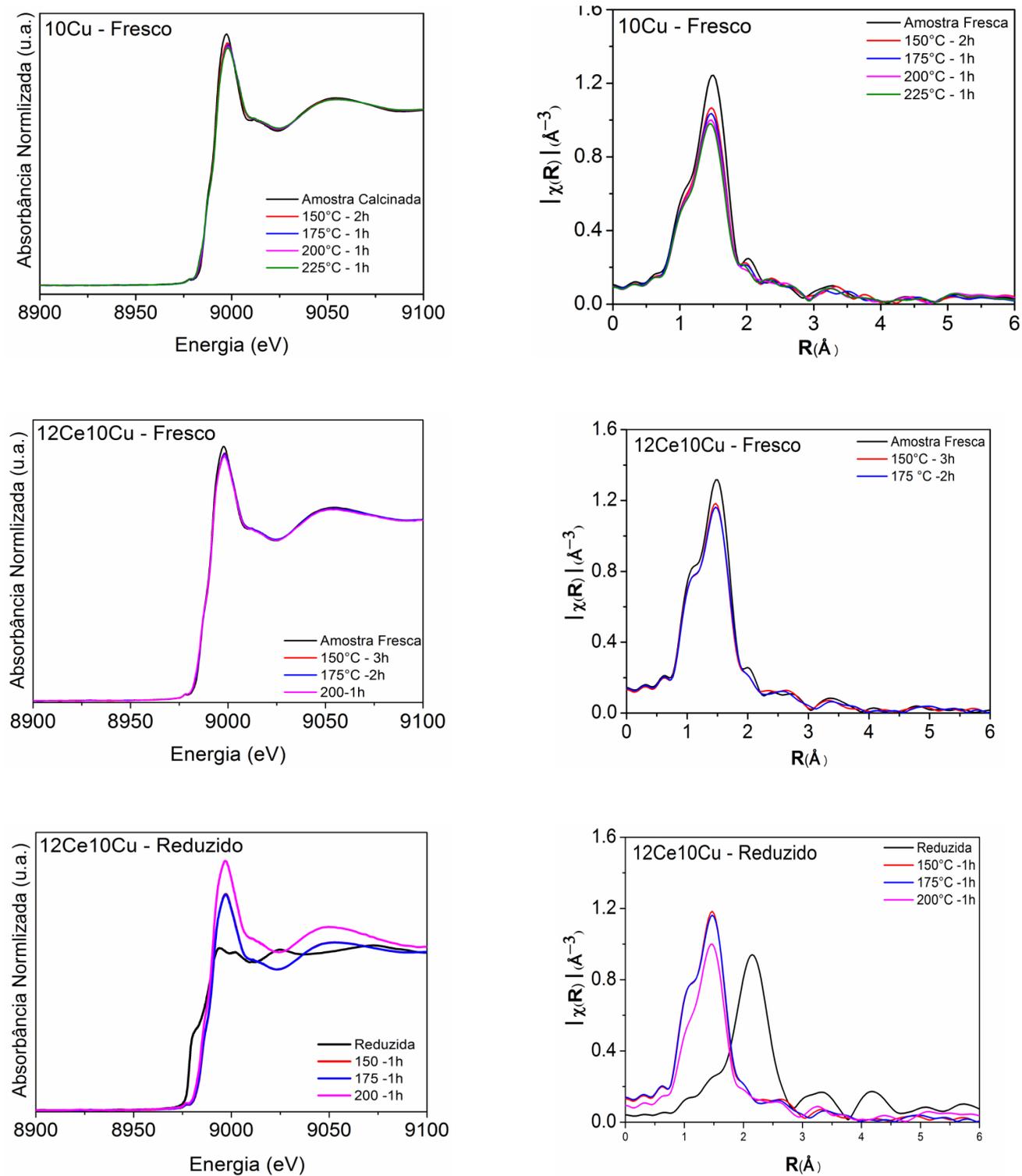


Figura A - 9. Espectros de XANES na borda K do cobre (Esquerda); e espectros de EXAFS obtidos experimentalmente, $[k^2\chi(k)]$, (esquerda), para os catalisadores 10Cu-Fresco, 12Ce10Cu fresco e 12ce10Cu-reduzido durante a reação de PROX.

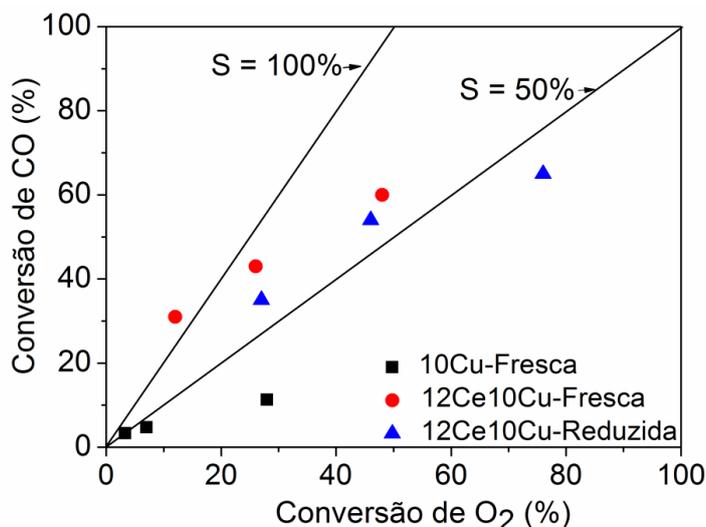


Figura A - 10. Linhas de seletividade para oxidação de CO em relação ao H₂ para os catalisadores 10Cu fresco, 12Ce10Cu-fresco e 12Ce10Cu. Obtidas durante as medidas de XANES E EXAFS na linha de luz DBO4-XAFS 1.

Como os resultados de XANES indicam que a diferença de atividade nos catalisadores promovidos pode ser atribuída a possíveis mudanças na estrutura da céria. Foram coletados difratogramas *in situ* (Figura A-11) das amostras 12Ce10Cu reduzidas e frescas. Os difratogramas mostram que na amostra 12Ce10Cu pré-reduzida ocorre aglomeração do Cu⁰ em temperaturas acima de 150°C, enquanto que o CuO ou Cu⁰ ou Cu₂O permanecem altamente dispersos na amostra fresca durante a reação. Sabe-se que a forte ligação céria-metal evita a aglomeração da partícula metálica, porém Wei-Wei Wang et al [25] demonstraram que a ligação Cu-O-Ce é diminuída quando os catalisadores de Cu suportado em CeO₂ são pré-reduzidos e posteriormente submetidos à PROX. Portanto a quebra dessa ligação Cu-O-Ce acarretaria na aglomeração do Cu⁰ e consequentemente a diminuição da seletividade e da atividade, uma vez que Cu⁰ em temperaturas acima de 120°C é sítio ativo para a oxidação do H₂ [30]. Não foram feitos ensaios de DRX *in situ* das amostras não promovidas portanto não é possível inferir nada sobre as partículas de cobre para estas amostras as quais pudessem esclarecer as mudanças de atividade.

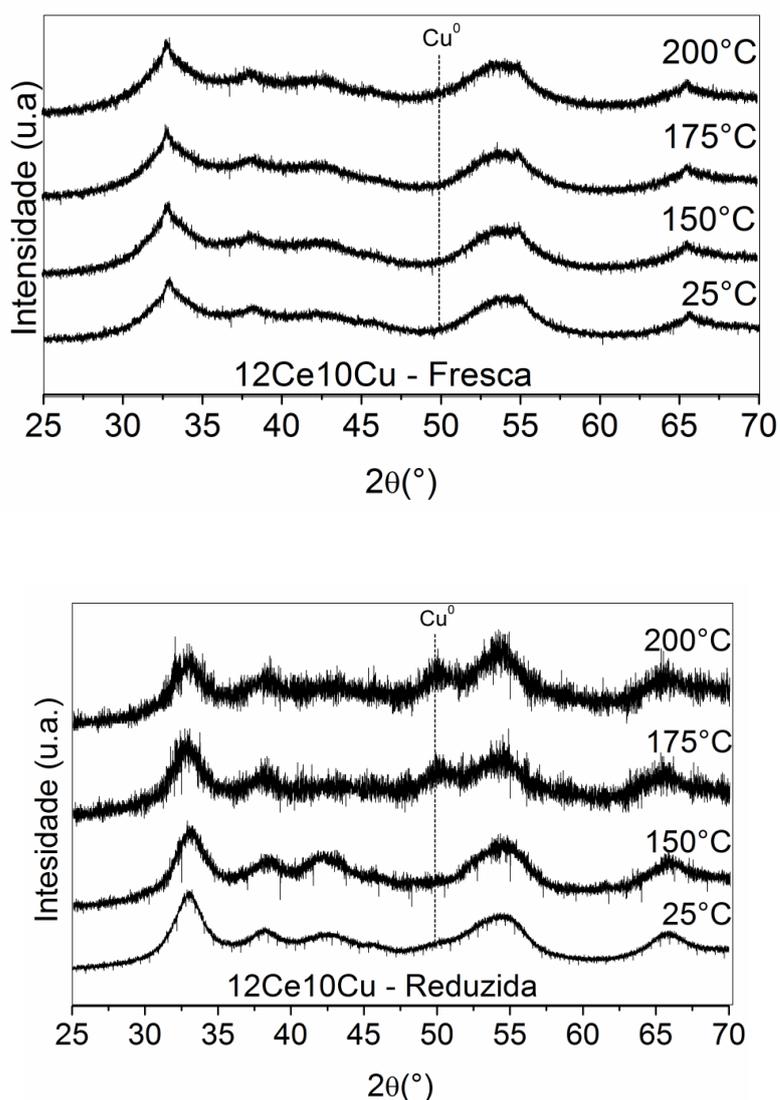


Figura A - 11. Difratoogramas de raios x coletados durante a reação de PROX para os catalisadores 12Ce10Cu-fresco (superior) 12Ce10Cu-reduzido (inferior).

Observou-se que não houve mudanças na posição do pico da céria em relação a amostra oxidada, sugerindo que não houve formação do cátion Ce^{3+} e conseqüentemente a céria não reduziu durante a reação.

Os resultados obtidos nesta parte são vagos e carecem de estudos mais aprofundados, pois várias perguntas ainda ficam em aberto, enfatizando também que a continuidade deste trabalho fica para sugestões futuras.