



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO
(PROX) SOBRE CATALISADORES DE Cu E Ce SUPORTADOS
EM DIFERENTES MATRIZES**

JOSÉ VIEIRA DO NASCIMENTO JÚNIOR

Salvador

2011

JOSÉ VIEIRA DO NASCIMENTO JÚNIOR

**OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO
(PROX) SOBRE CATALISADORES DE Cu E Ce SUPORTADOS
EM DIFERENTES MATRIZES**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Co-Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador – Bahia
2011

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Nascimento Júnior, José Vieira.

Oxidação preferencial de monóxido de carbono (prox) sobre catalisadores de Cu e Ce suportados em diferentes matrizes / José Vieira do Nascimento Júnior. - 2011.

171 f. : il.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Heloysa Martins Carvalho Andrade.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

1. Catalise. 2. Oxido de cobre. 3. Cério. 4. Monóxido de carbono. 5. Catalisadores de cobre. 6 Zeólita. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

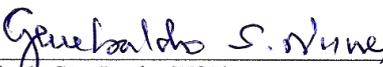
TERMO DE APROVAÇÃO

JOSÉ VIEIRA DO NASCIMENTO JÚNIOR

Oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX) sobre catalisadores de Cu e
Ce suportados em diferentes matrizes

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas – Co-Orientador 
Doutorado em Química Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP),
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade - Orientadora 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)
Universidade Federal de Campina Grande

Salvador, 20 de maio de 2011.

DEDICATÓRIA

A Deus que possibilitou a minha caminhada com paz e saúde e me guiou nas horas mais difíceis.

A todos os meus familiares pelo apoio, em especial à minha querida mãe, Elisabeth Câmara do Nascimento, pelos cuidados, e ao meu pai, José Vieira do Nascimento, pela dedicação e apoio nos estudos desde cedo.

A minha esposa Nancy, e meus filhos Luíza, Rafael e Dimitre pelo incentivo, apoio e paciência.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Heloysa Andrade, pela oportunidade concedida e pela sua conduta exemplar como pesquisadora e ser humano.

-Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pela co-orientação, amizade e dedicação ao na troca conhecimentos.

-À sociedade e ao governo do Estado da Bahia pela concessão do benefício do afastamento remunerado entre 2006 e 2008, para aperfeiçoamento em pós-graduação.

-Aos Profs.Hélio Pimentel, Edeilza, Walter, Renan Tavares, Suzana Modesto, Maria Auxiliadora, Leonardo Teixeira e Alailson.

-Aos colegas estudante e pesquisadores Alisson, Fábio, Ednaldo, Olivalter, Ingrid, Filipe, Alberto, Carlos, Marcos, Allan, Fredson, Idalba, Fernanda, Eliseu, Marcelino, Paulo Henrique, Lívia, Ivana, Ana Carla, Milena, Maurício, Bárbara, Camila Teles, Camila Carriço, Estelle, Milena Brotas, Raildo, Jefferson, Kleber, Vinícius, Murilo, Marina, Ana Paula, Marco Morales, Raigenis Fiúza e tantos outros pela colaboração.

-Aos técnicos Vilberto, Wilson titio, Bira e Celia.

-Enfim, ao corpo docente e discente, funcionários e pessoal de apoio do Instituto de Química da UFBA.

RESUMO

Catalisadores de cobre, impregnados ou não com cério, suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hidróxidos duplos lamelares (LDHs) baseados em Mg/Al, e zeólitas (ZSM-5, Y e MCM-22), foram preparados, caracterizados e avaliados com o objetivo de investigar a influência do ambiente químico e das propriedades físico-químicas destes suportes sobre a atividade na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX). Os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelos métodos da decomposição térmica e coprecipitação dos nitratos de Cu, Ce, e Al. Os catalisadores suportados nas hidrotalcitas e nas zeólitas foram preparados por troca catiônica. Eles foram submetidos a diversos métodos de ativação e caracterizados por ICP OES, FRX, DRX, FTIR, TPR- H_2 , TG/DTG, isoterma de adsorção de N_2 , MEV e teste catalítico na reação de oxidação preferencial e CO em atmosfera rica em hidrogênio com e sem H_2O . O catalisador mais ativo, preparado pelo método da coprecipitação dos nitratos (CP), também foi testado na presença de H_2O e CO_2 e mostrou-se pouco afetado pela presença desses contaminantes. Seu desempenho satisfatório pode ser atribuído às suas propriedades texturais e químicas, e à alta dispersão das fases de cobre no material nanoparticulado do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A topologia e o ambiente químico gerados pela γ -alumina, além das características texturais da sua superfície foram mais favoráveis à dispersão das espécies ativas de e à interação Cu-Ce, o que facilitou a redutibilidade das espécies de Cu. Por outro lado, a bidimensionalidade das LDHs e as topologias MWW, FAU e MFI das zeólitas mostraram-se menos eficazes para a formação e estabilização das espécies ativas de cobre para a reação PROX .

ABSTRACT

Several copper based catalysts impregnated with and without ceria, supported on γ -Al₂O₃, layered double hydroxides (LDHs) based on Mg/Al, and ZSM-5, Y and MCM-22 zeolites, were prepared, characterized and evaluated with the aim of investigating the influence of morphology and physicochemical properties of the supports about the activity of copper catalysts, doped with or without cerium. The catalysts were prepared by thermal decomposition, combustion and coprecipitation of nitrate of Cu and Al, beyond the means of impregnation with pH variable MgAl-LDH, and cationic exchange of zeolites methods. The catalysts, undergoing several activation methods, were characterized by ICPOES, FRX, EDX, DRX, FTIR, TPR-H₂, TG/DTG, N₂ adsorption isotherm, MEV and catalytic test on preferential oxidation of CO in atmosphere rich in hydrogen with and without H₂O. The catalyst (CP), prepared by coprecipitation of nitrate method, was the most active. It also was tested in the presence of H₂O and CO₂ and proved to be few affected by the presence of these contaminants. Its satisfactory performance can be attributed to its chemical and textural properties and high dispersion of phases of copper in the support of nanoparticles of γ -Al₂O₃. The γ -alumina's topology and chemical environment, beyond its surface chemical characteristics were more favourable to the dispersion of active copper's species and the interaction Cu-Ce, which facilitated its reducibility. Moreover, the bidimensionality of the LDHs and topology MWW, FAU and MFI zeolites proved less effective for the formation and stabilization of active species of copper for reaction PROX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes básicos de uma célula PEMFC.	22
Figura 2. Diminuição da diferença de potencial elétrico de uma célula PEMFC.	23
Figura 3. Esquema simplificado do processo de reforma a vapor do metano para a geração de hidrogênio para células PEMFC	25
Figura 4. Variação da conversão de CO com a temperatura na oxidação seletiva de CO, sobre os catalisadores Au/ α -Fe ₂ O ₃ , CuO–CeO ₂ e Pt/ γ -Al ₂ O ₃ .	33
Figura 5. Variação da seletividade com a temperatura na oxidação seletiva de CO, sobre os catalisadores Au/ α -Fe ₂ O ₃ , CuO–CeO ₂ e Pt/ γ -Al ₂ O ₃ .	33
Figura 6. Perfil de TPR- H ₂ de catalisadores de CuO e CuO-CeO ₂ .	35
Figura 7. Etapas da oxidação do CO sobre CeO ₂ puro ou suportado em ZrO ₂ ou Al ₂ O ₃ .	37
Figura 8. Variação taxa de reação de oxidação de CO sobre um catalisador de irídio metálico em função pressão parcial de CO.	41
Figura 9. Esquema de reações de oxidação de CO e H ₂ sobre um catalisador de CuO/CeO ₂ , segundo o mecanismo M-vK.	46
Figura 10. Esquema genérico do mecanismo formato, onde M representa um metal nobre.	47
Figura 11. Teste de estabilidade do catalisador CuO/CeO ₂ .	51
Figura 12. Representação da estrutura de espinélio invertido da γ -Al ₂ O ₃	53
Figura 13. Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (LDHs).	57
Figura 14. Estrutura da zeólita ZSM-5.	62
Figura 15. Estrutura da zeólita Y	63
Figura 16. Estrutura da zeólita Y e seus respectivos pontos de troca catiônica.	64
Figura 17. Estrutura da zeólita MCM-22.	65
Figura 18. Sítios de troca possíveis na estrutura do zeólito MCM-22	66
Figura 19. Esquemas de preparação dos catalisadores com Al presente no suporte.	73
Figura 20. Esquema do teste catalítico para avaliar a atividade dos catalisadores na oxidação seletiva do CO.	84
Figura 21. Difratogramas de raios-X referentes aos seis catalisadores Cu-Ce-Al-O	88

Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores Cu-Ce-Al-O	92
Figura 23. Distribuição de volume de poros dos catalisadores Cu-Ce-Al-O	93
Figura 24. Curvas de TG e DTG dos precursores dos catalisadores dos catalisadores Cu-Ce-Al-O	97
Figura 25. Redução termoprogramada dos catalisadores Cu-Ce-Al-O.	100
Figura 26. Conversão de CO durante a oxidação preferencial de CO sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos.	102
Figura 27. Seletividade na reação PROX na ausência de H ₂ O sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos.	106
Figura 28. Conversão de H ₂ durante a reação PROX na ausência de H ₂ O sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos.	106
Figura 29. Espectro FTIR dos catalisadores DC(Al ₂ O ₃ -f) e CP após os testes catalíticos sem água, entre 2000-400cm ⁻¹	108
Figura 30. (a) Conversão de CO, (b) seletividade da reação, (c) conversão de H ₂ , e (d) conversão de O ₂ , com e sem H ₂ O, sobre os catalisadores DC(Al ₂ O ₃ -f)JV02 e CP	110
Figura 31. Conversões para o catalisador CP: CO (▲), H ₂ (■) e O ₂ (●), na reação PROX na presença de 3 % de H ₂ O e 10 % de CO ₂ .	112
Figura 32. Difratomogramas de raios-X dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.	114
Figura 33. Difrátograma de raios-X da amostra CuMgAl-LDH 0,40:0,35:1 calcinada a várias temperaturas.	115
Figura 34. Termogravimetria Derivativa dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.	116
Figura 35. Espectros de FTIR dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.	117
Figura 36. Curvas de TG e DTG dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.	118
Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: (a) CuMgAl-LDH e (b) Ce/CuMgAl-LDH.	120
Figura 38. Conversão (a) e seletividade (b) na reação PROX em função da temperatura com e sem H ₂ O e na presença de H ₂ O e CO ₂ sobre o catalisador CuMgAl-LDH.	121

Figura 39. Conversão (a) e seletividade (b) na reação PROX em função da temperatura com e sem H ₂ O e na presença de H ₂ O e CO ₂ sobre o catalisador Ce/CuMgAl-LDH.	122
Figura 40. Difratoformas de raios-X dos zeólitos trocados com cobre: A. Cu-ZSM-5; B. Cu-MCM-22 e C. Cu-Y.	123
Figura 41. Difratoformas de raios-X das zeólitas trocadas com cobre: A. Cu-ZSM-5; B. Cu-MCM-22 e C. Cu-Y.	124
Figura 42. Redução termoprogramada das zeólitas trocados com cobre: (A) Cu-ZSM-5; (B) Cu-MCM-22 e (C) Cu-Y.	127
Figura 43. Conversões de CO, O ₂ e H ₂ , e seletividade na reação PROX sobre catalisadores zeolíticos: Cu-ZSM-5; Cu-MCM-22; Cu-Y, sem H ₂ O.	128
Figura 44. Comparação entre o desempenho do catalisador Cu-ZSM-5 na reação PROX sem H ₂ O, e o consumo de H ₂ por TPR.	129
Figura 45. Conversão de CO em CO ₂ : com os catalisadores Cu-ZSM-5; Cu-MCM-22, e Cu-Y com H ₂ O.	130
Figura 46. Difratoforma de raios-x dos ZSM-5 trocados com cobre e cério: (A) Cu ₄ :Ce ₁ /ZSM-5; (B) Cu ₃ :Ce ₂ /ZSM-5; (C) Cu ₂ :Ce ₃ /ZSM-5 e (D) Cu ₁ :Ce ₄ /ZSM-5.	131
Figura 47. Redução termoprogramada dos catalisadores Cu:Ce-ZSM-5	132
Figura 48. Conversões de CO, O ₂ e seletividade na reação PROX, e variação da conversão de CO em função da razão Cu:Ce a 200°C na reação PROX sem H ₂ O nos catalisadores traçados com Cu-Ce.	134
Figura 49. Conversão de CO e Seletividade na reação PROX sobre o catalisador Cu ₁ :Ce ₄ /ZSM-5 na presença de H ₂ O.	137
Figura 50. Conversão de CO sobre catalisadores de Cu suportados em (a) CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ , (b) MgAl-LDH, e (c) zeólitas Y, ZSM-5, e MCM-22 na ausência de H ₂ O.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Raio iônico de cátions bi e trivalentes (Å)	58
Tabela 2. Códigos dos catalisadores Cu-Ce-Al-O com os respectivos precursores e métodos de preparação.	73
Tabela 3. Razões molares Cu:Ce utilizadas para preparar os catalisadores Cu:Ce-ZSM-5.	77
Tabela 4. Composição em % de massa dos padrões utilizados nas curva de calibração nas análises de FRX dos catalisadores Cu/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ .	79
Tabela 5. Codificação, teores de Cu e Ce, e razões mássicas Cu/(Cu+Ce), dos catalisadores preparados pelas vias da decomposição térmica, coprecipitação e combustão.	87
Tabela 6. Diâmetro de cristalito das principais fases de Ce e Cu dos catalisadores.	89
Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores CeO ₂ /CuO/Al ₂ O ₃ .	95
Tabela 8. Propriedades texturais, composição e T ₅₀ dos catalisadores Cu-Ce-Al-O.	103
Tabela 9. Desempenho do catalisador CP em condições diferentes.	112
Tabela 10. Razão molar Cu:Mg e composição química dos precursores dos catalisadores suportados nos LDHs.	113
Tabela 11. Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.	119
Tabela 12. Análise elementar e área superficial BET para zeólitos antes e após troca iônica com íons Cu(II).	126
Tabela 13. Razão molares Cu:Ce, porcentagem de Cu e Ce, e máxima conversão de CO a 200°C na ausência de vapor d'água nos catalisadores Cu/Ce-ZSM-5.	135
Tabela 14. Máxima conversão de CO e respectiva temperatura sobre catalisadores de Cu suportados de cobre suportados em γ -Al ₂ O ₃ , MgAl-LDH, e zeólitas Y, ZSM-5, e MCM-22 na ausência de H ₂ O.	139

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	método de Brunnauer-Emmett-Teller
BJH	método de Barret, Joyner e Halenda
DRX	difratometria de raios-X
DTG	termogravimetria derivativa
E-R	mecanismo Eley Rideal
FRX	fluorescência de raios-X
FTIR	Fourier transform spectroscopy infrared
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (velocidade espacial horária do gás)
HTS	high temperature shift
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDH	layered double hydroxide
L-H	mecanismo Langmuir-Hinshelwood
LTS	low temperature shift
M-vK	mecanismo Mars and van Kravelen
MEV	microscopia eletrônica de varredura
p/p_0	pressão relativa de um gás
p_0	pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura de ensaio
PEM	polymer electrolyte membrane or proton exchange membrane
FC	fuel cell
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell (em português: célula a combustível de membrana trocadora de prótons)
PROX	preferential CO oxidation
PSA	pressure swing adsorption
rWGS	reverse water gás shift
S	seletividade por um dado reagente ou a uma dada reação
S_{BET}	área superficial específica pelo método de BET
T_{50}	temperatura de isoconversão de 50% de um reagente

DCT	detector de condutividade térmica
TG	termogravimetria
T_m	temperatura de redução
T_{max}	temperatura de máxima conversão
TPR	redução termoprogramada
WGS	water gás shift reaction
X	conversão
α_i	ordem parcial de reação em relação a um dado componente da mistura
ΔH_{ads}	calor de adsorção de um adsorbato em uma dada superfície
θ_i	grau de cobertura superficial de um dado adsorbato
λ	excesso de oxigênio ou parâmetro de processo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Oxidação preferencial do CO em H ₂ (PROX)	21
2	ESTADO DA ARTE	30
2.1	Catalisadores de PROX	30
2.1.1	Catalisadores mássicos de óxidos de metais redutíveis	31
2.1.1.1	A Interação CuO-CeO ₂	34
2.2	Cinética e mecanismos de reação	39
2.3	Desativação e regeneração	48
2.4	Diferentes ambientes químicos para as espécies ativas de cobre	52
2.4.1	Alumina	52
2.4.2	Hidróxidos duplos lamelares	55
2.4.3	Zeólitas	60
3	OBJETIVOS	69
4	PARTE EXPERIMENTAL	70
4.1	Preparação dos catalisadores Cu/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	70
4.1.1	Método da coprecipitação	70
4.1.2	Método da combustão	71
4.1.3	Método da decomposição térmica a seco dos nitratos	72
4.2	Preparação dos catalisadores suportados em hidróxidos duplos lamelares	74
4.2.1	CuMgAl-LDH	74

4.2.2 Ce/CuMgAl-LDH	74
4.3 Preparação dos catalisadores Cu/ zeólitas	75
4.3.1 Preparação das zeólitas	75
4.3.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5	75
4.3.1.2 Síntese da zeólita MCM-22	76
4.3.1.3 Incorporação do cobre nas zeólitas	77
4.3.1.4 Influência da razão molar Cu/Ce	77
4.4 Caracterização dos catalisadores	78
4.4.1 Análise elementar	78
4.4.1.1 Análise elementar para os catalisadores Cu/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	78
4.4.1.2 Análise elementar para os catalisadores Cu-LDH	79
4.4.1.3 Análise elementar dos catalisadores Cu/zeólita	79
4.4.2 Difractometria de raios-X (DRX)	80
4.4.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa- (TG/DTG)	81
4.4.4 Redução termoprogramada (TPR)	81
4.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	82
4.4.6 Determinação de propriedades texturais por adsorção de N ₂	82
4.5 Testes catalíticos	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1 Caracterização dos catalisadores suportados em CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	87
5.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)	87
5.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)	88

5.1.3 Isotermas de adsorção	91
5.1.4 Termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG)	96
5.1.5 Redução termoprogramada (TPR)	99
5.1.6 Atividade dos catalisadores de CO/CO ₂ /γ-AL ₂ O ₃ em PROX	102
5.1.6.1 Influência do vapor d'água	109
5.1.6.2 Desativação por CO ₂ e H ₂ O	111
5.2 Catalisadores de cobre suportados em MgAl-LDHs	113
5.2.1 Análise elementar por EDX	113
5.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)	114
5.2.3 Termogravimetria (TG/DTG)	116
5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	117
5.2.5 Redução termoprogramada (TPR)	118
5.2.6 Propriedades texturais	119
5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	119
5.2.8 Testes catalíticos na reação PROX	120
5.3 Síntese e caracterização dos catalisadores Cu/zeólitas	123
5.3.1 Influência da morfologia zeolítica	123
5.3.2 Análises elementar e textural	125
5.3.3 Redução termoprogramada	126
5.3.4 Testes catalíticos	127
5.3.5 Influência do vapor d'água	130
5.3.6 Influência da razão Cu/Ce	131

5.3.7 Teste dos catalisadores Cu,Ce/ZSM-5 na reação PROX	133
5.3.8 Influência da presença de vapor d'água	136
6 COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS TIPOS DE CATALISADORES	138
7 CONCLUSÕES	144
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	146
9 PERSPECTIVAS	147
10 REFERÊNCIAS	149
11 ANEXO	166

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos cinco anos tem crescido o interesse pelos catalisadores de CuO promovidos por CeO₂ como uma alternativa aos de metais nobres para a reação de oxidação preferencial do CO em misturas ricas em H₂ (PROX)¹. As características texturais do suporte não são as únicas a desempenhar um papel importante no sistema catalítico. Outras características do suporte como a natureza química da sua superfície, a geometria com que os orbitais do cátion se dispõem dentro da esfera de coordenação, ou seja, o seu ambiente químico, além de suas características topológicas, também interferem nas características do catalisador².

Sendo assim, é de se esperar que as espécies ativas de CuO, em conjunto com o suporte, cuja topologia e ambiente químico sejam mais favoráveis à formação e estabilização das mesmas, devam gerar sistemas catalíticos bastante seletivos para a reação PROX entre 50-150°C, faixa de temperatura em que os catalisadores de metais nobres suportados são os mais ativos³ e dentro da qual as células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) atuam com maior eficiência⁴.

O uso do hidrogênio via células a combustível segue uma tendência global de substituição gradual dos combustíveis de origem fóssil por de fontes renováveis de energia, de acordo com uma melhor qualidade e sustentabilidade ambientais. Nesse sentido, o H₂ poderia ser obtido pela eletrólise da água, porém isso seria comercialmente inviável, sendo mais vantajoso obtê-lo a partir da reforma do gás natural, biomassa ou hidrocarbonetos. Uma vantagem adicional para o uso do hidrogênio

combustível é a sua maior eficiência em relação aos combustíveis de origem fóssil – um motor movido a H_2 pode ser duas vezes mais eficiente que um ótimo motor a combustão interna sem produzir CO, hidrocarbonetos ou NO_x ⁵. Portanto é menos agressivo ao meio-ambiente gerar o hidrogênio e consumi-lo do que queimar o gás natural diretamente. Uma vez implantada a logística de produção, distribuição e armazenamento e superados os desafios tecnológicos para a sua produção no local de consumo para aplicações automotivas, a tendência é que esse combustível torne-se mais competitivo, o que deverá proporcionar inúmeros ganhos ambientais.

Visando investigar a influência do ambiente químico e do tipo de matriz sobre o comportamento das espécies ativas de CuO dopadas com CeO_2 na reação PROX, e a obtenção de altas seletividades nesta reação através do uso de catalisadores mais baratos, catalisadores à base de CuO/ CeO_2 foram avaliados em três tipos de suportes: (i) com estrutura indefinida em 3D (γ - Al_2O_3) em conjunto um material cristalino com estrutura do tipo fluorita, em misturas de óxidos de Cu/Ce com e sem Al, (ii) 2D, no suporte à base de hidrotalcita (LDH), e (iii) em suportes zeolíticos com topologias MFI, FAU e MWW, também tridimensionais. Também foi avaliada a influência dos métodos de preparação sobre a atividade de catalisadores de cobre suportados em CeO/γ - Al_2O_3 na reação PROX foi avaliada, visando adequar a temperatura de máxima atividade com a de operação das células PEMFC

1.1 Oxidação preferencial do CO em H₂ (PROX)

O uso dos combustíveis fósseis em escala mundial tem gerado efeitos nocivos ao meio ambiente como o aquecimento global e a poluição atmosférica. A queima incompleta dos combustíveis fósseis, decorrente da baixa eficiência dos motores de combustão interna e a presença de contaminantes, como o nitrogênio e o enxofre nesses combustíveis, resulta na liberação de substâncias que contribuem de forma negativa para as mudanças climáticas e para a degradação ambiental, como o CO, SO_x, NO_x, HCs, CH₄ e CO₂⁶. Isso impõe a necessidade da substituição gradual da matriz energética, hoje baseada principalmente em fontes não renováveis como o petróleo e o carvão mineral, por fontes renováveis e limpas, além do desenvolvimento de motores mais eficientes.

O uso em grande escala de fontes energéticas alternativas como o hidrogênio requer a superação de desafios tecnológicos e a implantação de uma infra-estrutura de distribuição que torne o seu uso competitivo. Hoje, a sua geração e uso em transporte, através das células PEMFC em automóveis de montadoras como a General Motors, Ford e Toyota, avança a passos largos⁵. As vantagens comparativas como fácil acionamento e desligamento, alta eficiência com baixa emissão de poluentes, baixa temperatura de uso, baixo peso e pequeno volume, robustez, resistência a choques e vibrações, além de resposta imediata para mudanças de demanda de potência, tornam essas células mais promissoras que os demais tipos de células como alternativa para motores a combustão para aplicações automotivas⁴. Na Figura 1, está representado um esquema de uma célula PEMFC.

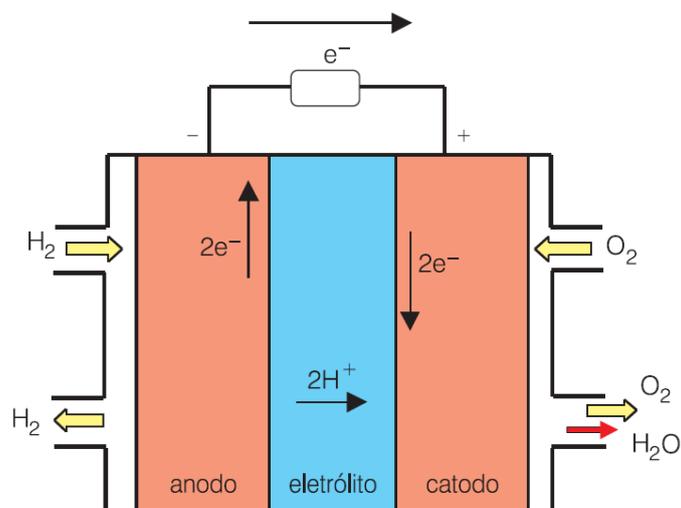


Figura 1. Esquema de uma célula a combustível PEMFC⁷

A temperatura ótima de operação das células PEMFC é de 80°C ⁵, o que representa uma vantagem em relação a outras células, porém ela apresenta uma desvantagem importante; a composição da mistura rica em H_2 , oriunda da reforma do gás natural, não pode conter mais que 10 ppm de CO pois isso leva à desativação do catalisador do ânodo de platina da célula, com consequente perda de potência da mesma. Outras células como as de ácido fosfórico (PAFC) toleram até 0,5% de CO, e compostos sulfurosos, operando entre $160\text{-}220^{\circ}\text{C}$. As alcalinas (AFC), que além de desativarem na presença de CO, CO_2 , O_2 e compostos sulfurosos, operando entre $60\text{-}90^{\circ}\text{C}$, apresentam risco de vazamento da solução eletrolítica de KOH, cuja concentração varia entre 30-50%⁸. A perda de potência da célula PEMFC por ação do CO é ilustrada nos gráficos da Figura 2⁹.

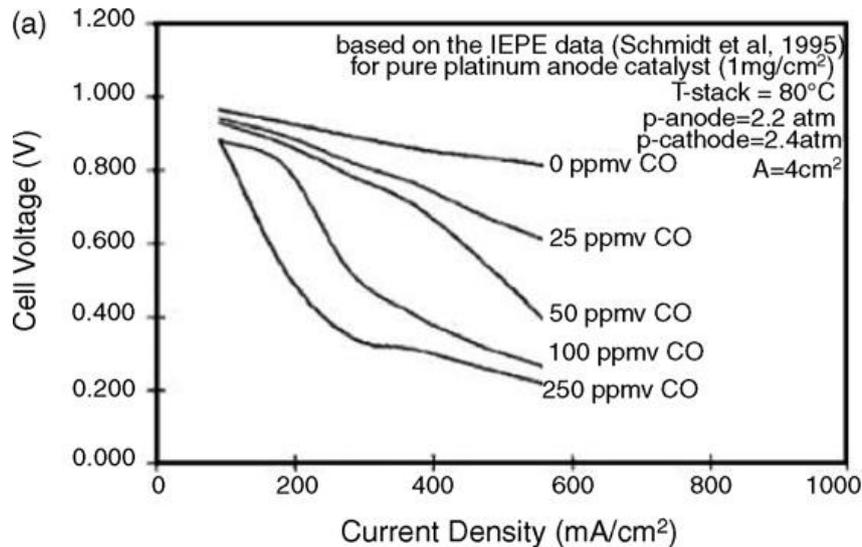


Figura 2. Diminuição da diferença de potencial elétrico de uma célula PEMFC em função do aumento da densidade de corrente, devido ao aumento da concentração de CO no gás de síntese rico em H₂, oriundo da reforma do gás natural⁹.

Para aplicações automotivas o hidrogênio combustível poderia ser estocado e transportado ou produzido no próprio veículo. A primeira opção é arriscada, pois há relatos de explosões envolvendo H₂ estocado e transportado¹⁰. Além disso, seria necessário um tanque de armazenamento muito grande para proporcionar uma autonomia adequada a um veículo pequeno, o que ocuparia um espaço relativamente grande no mesmo. Porém, com a utilização de veículos maiores como os ônibus resolve-se o problema da baixa autonomia.

A segunda opção, sua produção *on board*, resolveria o problema da baixa autonomia do veículo e é mais segura. Por esta via, o H₂ é produzido a partir da reforma do gás natural previamente dessulfurizado, seguindo para os reatores de HTS e LTS com uma etapa adicional para a remoção completa do CO, visando preservar o ânodo de Pt da célula PEMFC^{11,12,13}.

As matérias-primas usuais para se obter o hidrogênio são de origem fóssil, como o gás natural e hidrocarbonetos. Além destas, derivados de

biomassa como o metanol e o etanol, e mais recentemente o glicerol¹⁴, têm sido investigados como matérias primas alternativas para a produção de H₂.

O gás natural, que tem o metano como principal componente, pode ser transformado em gás de síntese ao ser submetido às reações de oxidação parcial catalítica, equação (1), reforma a vapor, equação (2), reforma autotérmica, equações (2) e (3) combinadas, ou mesmo reforma seca com CO₂, equação (4). O importante é que o H₂ é o principal componente do gás de síntese, que por sua vez, também contém CO, CO₂ e traços de CH₄^{15,16,17}.. Em relação a esses processos, a reforma a vapor apresenta a vantagem de permitir a reciclagem do gás de síntese, o que pode levar a uma maior razão H₂/CO > 4 com um menor custo¹⁸. Na Figura 3 está ilustrado um esquema de geração de H₂ a partir do gás natural.



Em seguida, para purificação desta corrente, a mesma é submetida à reação de deslocamento do gás d'água (WGS) ou reação de shift. Isso ocorre em dois reatores: o primeiro (HTS) operando em alta temperatura, entre 300-450°C, e o segundo (LTS) entre 160-270°C, usualmente com um catalisador de Fe-Cr-O e Cu-Zn-Al-O, respectivamente, onde nos efluentes do primeiro reator o teor de CO é de 3%, e no segundo reator o teor de CO pode variar entre 0,3-2%¹⁹, como ilustra a Figura 3.

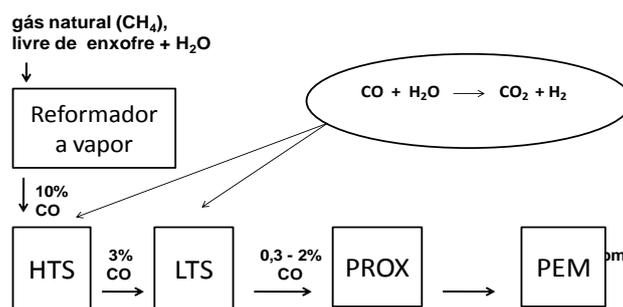
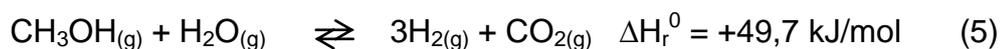


Figura 3. Esquema simplificado do processo de reforma a vapor do metano para a geração de hidrogênio para células PEMFC¹².

Para aplicações automobilísticas, este método convencional de geração de H₂ requer uma etapa de dessulfurização prévia do gás natural antes de sua distribuição.

Outra tecnologia alternativa de interesse para a indústria automobilística, que deve ser desenvolvida é a reforma do metanol para gerar H₂ diretamente para uso nas PEMFC. Nesse caso, o metanol gasoso, cujo ponto de ebulição a 1 atm é 64,5°C²⁰, reage com a água para formar H₂ e CO₂, de acordo com a equação (5).



As maiores vantagens da reforma do metanol são a ausência de compostos sulfurosos, as baixas temperaturas necessárias para a sua reforma, entre 200-250°C, e baixa produção de CO₂ - apenas 1 mol, para cada 3 mol de H₂ produzido. Esta reação é moderadamente endotérmica, portanto, somente pouca quantidade de calor é necessária para sua realização. Portanto, por esta via, a dessulfurização e a reação WGS não são necessárias e a etapa de reforma ocorre a baixas temperaturas, se compararmos com a produção

industrial de H₂²¹.

Como os teores de CO presentes nos efluentes vindos da reforma de hidrocarbonetos ou de álcoois estão muito acima do tolerado pelas células PEMFC, um estágio final para sua remoção completa é imprescindível. Os métodos empregados atualmente para a remoção de CO são: (a) metanação, que consome H₂, com subsequente perda de eficiência na geração de combustível¹, além disso, requer altas temperaturas e ausência de água, portanto, não é um método eficaz; (b) difusão seletiva de H₂ através de membranas, as quais são caras e pouco eficientes, além de necessitarem de altas temperaturas e gradientes de pressão²². Outra desvantagem das membranas é que elas são feitas de Pd puro ou em ligas, susceptíveis a envenenamento pelo CO e diminuição da sua vida útil, o que leva a perda de carga de H₂²³, (c) adsorção de CO a pressões controladas em peneiras moleculares (PSA, do inglês *pressure swing adsorption*)²⁴, e (d) oxidação catalítica do CO de forma seletiva, também conhecida como oxidação preferencial do CO (PROX), com menor custo^{25,26} de acordo com a equação (6):



Para tanto, adiciona-se O₂ à mistura gasosa oriunda do reator LTS, que apresenta uma composição molar média de 50-75% H₂, 15-25% CO₂, 0,5-2% CO, 10% H₂O em suficiente N₂ para completar 100%^{27,28}.

O oxigênio, quando adicionado em grande excesso, pode garantir conversões de CO da ordem de 100%²⁹, mas, perde-se muito em seletividade

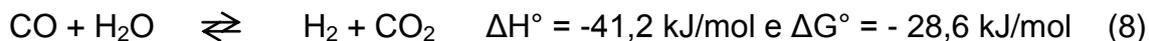
devido à reação paralela de oxidação do H₂ (equação 7).



Nesse sentido, a seletividade na reação de oxidação do CO é um muito importante, visto que o CO e o H₂ competem pelo O₂ disponível na mistura reacional, e segundo as variáveis termodinâmicas ambas as reações de oxidação são espontâneas, como visto nas equações (6) e (7). Daí a necessidade de controlar o excesso de oxigênio no reator PROX. Adota-se então, o parâmetro de processo (λ), onde $\lambda = 2P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$, sendo P é igual à pressão parcial do componente na mistura³⁰. Na proporção estequiométrica adequada para a oxidação completa do CO na ausência de H₂ o valor de λ é igual a 1.

Como visto, a reação de PROX ocorre em condições diferentes daquelas requeridas para os processos de reforma a vapor para a geração do gás de síntese e das reações de shift. É necessária a presença de O₂ e uma temperatura abaixo de 200°C²⁰. É um método simples e eficiente para a remoção do CO proveniente de correntes gasosas ricas em H₂, consistindo da adição de oxigênio ao efluente oriundo do processador de combustível, o qual oxida preferencialmente o CO ao invés do H₂, pelo uso de catalisadores apropriados.

Nas condições em que a mistura gasosa sai do reator LTS há possibilidade de ocorrência de outras reações, como a de formação do metanol, ou mesmo o estabelecimento do equilíbrio da reação shift (equação 8)³¹.



Nesse caso, deve-se evitar a reação r-WGS, que, de acordo com a termodinâmica ($\Delta G^\circ = +28,6 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta H^\circ = +41,2 \text{ kJ/mol}$), é desfavorecida à temperatura ambiente, contudo, mesmo em pequena extensão, é favorecida pelas altas temperaturas proporcionadas pelas oxidações do CO e H₂, que são exotérmicas, e pela presença de CO₂, que ajudam a deslocar o equilíbrio no sentido da reação r-WGS, diminuindo as conversões de CO e a seletividade da reação PROX.

Dentro da própria faixa de temperatura de máxima conversão de CO, entre (150-200°C), usando catalisadores de metais nobres como a Pt, o Rh e o Ru, já há diminuição da seletividade, que pode ser atribuída à reação r-WGS. Para isso, contribui o calor liberado pelas oxidações do CO e H₂¹². Segundo Snytnikov³², perda de seletividade devido à reação r-WGS se dá até mesmo na ausência de CO₂ na mistura gasosa acima de 200°C, pois suficiente CO₂ para que ocorra a reação r-WGS é formado a partir da reação PROX.

O possível aproveitamento da mistura reformada rica em hidrogênio como combustível nas células PEMFC, requer como uma das condições básicas que a reação PROX ocorra de forma apreciável próximo da temperatura ótima de operação da mesma, que é de 80°C^{5,8}. Porém, um problema de difícil solução surge quando se trabalha em torno dessa temperaturas: a quantidade adicional de H₂O no sistema, oriunda da oxidação do H₂, pode levar à desativação catalítica devido ao bloqueio dos poros do catalisador pela adsorção da mesma na superfície do catalisador, bem como

pela formação de aquocomplexos superficiais CO-H₂O²⁰.

Para resolver essa questão é preferível o uso de catalisadores mais seletivos. Os catalisadores à base de metais nobres como a platina e o ouro, por serem muito ativos, convertem apreciavelmente o CO até mesmo em baixas temperaturas³³. Entretanto, além de dispendiosos, são pouco seletivos, e pouco resistentes a CO₂ e H₂O, pois também tendem a formar carbonatos insolúveis, desativando-se, como é o caso de catalisadores de Au suportados em α -Fe₂O₃^{3,34}.

Por outro lado, o vapor d'água dos efluentes do reator PROX pode ser benéfico para que as células PEMFC operem com melhor eficiência acima dos 60°C. Desse modo, a presença de H₂O deixa de ser um problema para ser uma solução. Isso é decorrente da necessidade de umidade adicional para manter alta a condutividade da membrana polimérica difusora, que é permeável apenas aos prótons e não aos elétrons, portanto seletiva⁵. Para isso, faz-se necessário um controle térmico da célula e do equilíbrio entre a água produzida e evaporada na mesma.

2. O ESTADOS DA ARTE

2.1 Catalisadores de PROX

Um catalisador PROX para auxiliar no funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC de forma eficiente deve atender a alguns requisitos, como ser bastante seletivo em relação à reação de oxidação de CO numa corrente rica em H₂, proporcionar conversões acima de 90%, com redução do teor de CO de 0,5% para 10 ppm. Além disso, deve operar numa ampla faixa de temperatura para permitir um controle térmico preciso por um longo período e ser efetivo em altas velocidades espaciais (GHSV). Por outro lado, não deve promover a reação r-WGS, ser estável térmica e hidrotermicamente, e ser resistente à desativação, principalmente por H₂O e CO₂.

Os catalisadores PROX de primeira geração consistiam de um metal nobre suportado em γ -alumina, sendo o sistema cuja fase ativa era constituída de Pt o primeiro a ser estudado^{12,25,35}. Os catalisadores de metais nobres suportados em alumina são bastante ativos, porém são pouco seletivos, dispendiosos, e desativam facilmente na presença de CO₂ e H₂O³. Por isso houve a necessidade de desenvolver catalisadores alternativos mais aperfeiçoados e de menor custo.

Desta forma, os catalisadores de PROX mais avaliados recentemente são formulados a partir de uma diversidade muito grande de combinações entre seus componentes, com a fase ativa à base de metais nobres, promovida com metais redutíveis como os óxidos de Ti³⁶, Mn^{1,28}, Fe³, Ce³⁷ e de Co^{38,39}. Além disso, catalisadores mássicos, à base de óxidos mistos CuO:CeO₂:Zr-

O⁴⁰, e sistemas bimetálicos como Pt-Sn²⁶, têm proporcionado bons resultados em termos de conversão de CO e seletividade a CO₂.

2.1.1 Catalisadores mássicos de óxidos de metais redutíveis

Em virtude do custo elevado dos metais nobres, as pesquisas visando o aproveitamento de materiais alternativos têm se intensificado. Além disso, o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais seletivos tem se constituído numa meta para atender a viabilidade comercial que satisfaça a indústria automobilística. Esses fatores levaram ao desenvolvimento dos catalisadores à base de óxidos de metais facilmente redutíveis para a reação de PROX.

Esses catalisadores, geralmente, consistem da combinação da fase ativa com suportes de óxidos de metal de transição como os de Ce⁴⁰, Mn^{1,28}, Fe^{41,42}, etc. e em certos casos o óxido de zircônio atua como dopante^{40,43}. Porém, há relatos na literatura de bons resultados em termos de seletividade e atividade na reação PROX, em que o CeO₂ pode atuar como dopante e a fase ativa, que pode ser CuO, se apresenta como suporte ou dispersa sobre diferentes suportes^{44,45}.

As condições de síntese do catalisador e o tratamento térmico interferem no grau de dispersão das espécies ativas, e em conseqüência, resulta em fortes interações eletrônicas dessas espécies com o suporte. Isso deve favorecer a adsorção do oxigênio, e seu ciclo redox, apesar da forte tendência do CO e H₂ adsorverem nesses óxidos⁴⁶, o que se reflete no bom desempenho catalítico quando esses materiais são utilizados.

Acrescente-se ainda, que há uma correlação direta entre o coeficiente de difusão superficial do oxigênio e a acidez desses suportes, o que se traduz

em altas conversões de oxigênio. A ordem das atividades, de acordo com o suporte, tem o óxido de cério como o que produz a maior atividade; $\text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁵.

Outro motivo pelo qual o CeO_2 se destaca é que este óxido pode assumir uma estrutura cristalina do tipo fluorita, que proporciona uma excepcional mobilidade relativa de oxigênio, tanto na superfície como no *bulk*. Essa mobilidade, comum nos óxidos básicos, pode ser explicada, principalmente, pela presença de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do sólido⁴⁷, o que facilita a troca de átomos desse elemento; localizados nesta estrutura, com os da fase gasosa, na forma molecular.

No processo acima descrito, o ciclo redox ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$) é envolvido, acompanhado da estocagem/liberação do oxigênio de forma bastante eficiente no CeO_2 ⁴⁸. A estabilidade térmica que este óxido proporciona ao catalisador é outro motivo que justifica o seu uso em conversores catalíticos automotivos de três vias⁴⁹.

Dentre essas combinações, a formada pelos óxidos de cobre e cério, CuO/CeO_2 , é uma das que têm sido mais estudadas^{1,37}. Entretanto, esses sistemas tendem a ser menos ativos que os catalisadores de metais nobres suportados em Al_2O_3 e Fe_2O_3 quando o CO_2 e o vapor d'água se fazem presentes em temperaturas inferiores a 135°C , como mostra a Figura 4.

Em termos de seletividade, o catalisador CuO/CeO_2 tem se mostrado superior aos de metais nobres como o Au e a Pt, independente da presença de CO_2 e H_2O , e atinge valores próximos a 100% entre $50\text{-}130^\circ\text{C}$, quando começa a diminuir na presença de vapor d'água, como ilustra a Figura 5. A partir dos 130°C , o equilíbrio estabelecido pela reação de WGS pode levar à formação de

CO e a dessorção do CO nesta temperatura passa a ter um papel significativo, favorecendo a oxidação do hidrogênio com diminuição da seletividade do catalisador CuO/CeO₂.

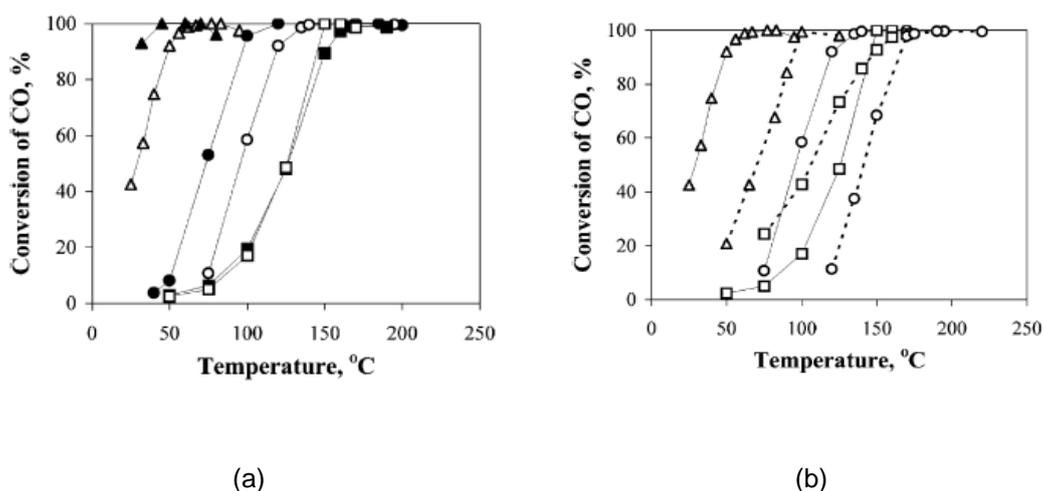


Figura 4. Variação da conversão de CO com a temperatura na oxidação seletiva de CO, sobre os catalisadores Au/α-Fe₂O₃ (Δ), CuO-CeO₂ (o), e Pt/γ-Al₂O₃ (□). (a): na ausência de CO₂ (símbolos ■), na presença de 15% vol. CO₂ na mistura (□); (b): com 15% Vol. de CO₂ (—) e com ambos; 15% de CO₂ e 10% de H₂O (····) ³.

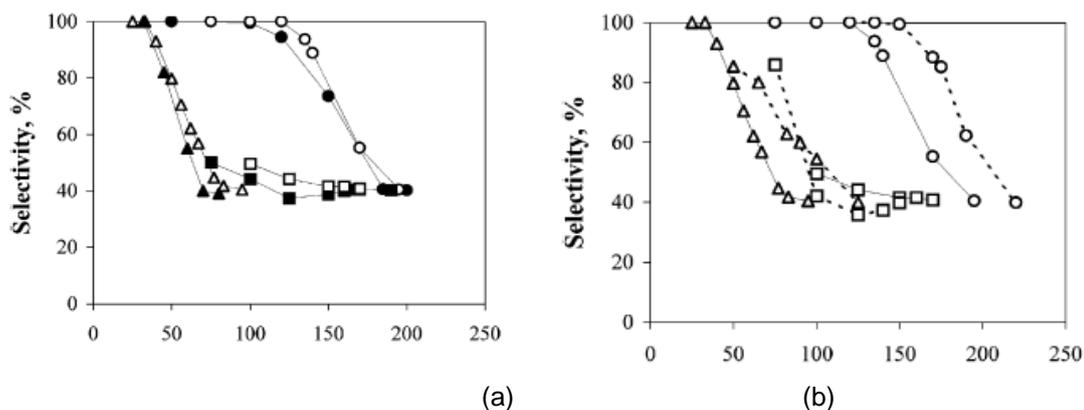


Figura 5. Variação da seletividade em PROX com a temperatura na oxidação seletiva de CO, sobre os catalisadores Au/α-Fe₂O₃ (Δ), CuO-CeO₂ (o), e Pt/γ-Al₂O₃ (□). (a): na ausência de CO₂ (símbolos ■), na presença de 15% vol. CO₂ na mistura (□); (b): com 15% Vol. de CO₂ (—) e com ambos; 15% de CO₂ e 10% de H₂O (····) ³.

As ótimas seletividades do catalisador CuO/CeO₂ sugerem que o mecanismo de oxidação do H₂ segue uma rota diferente do que ocorre nos metais nobres, nos quais observa-se preferencialmente o mecanismo

Langmuir-Hinshelwood, com baixa energia de ativação. Relatos da literatura^{50,51} mostram que o mecanismo de estocagem/liberação de H₂ ocorre sobre os catalisadores de Ce. Sendo assim, a formação da cobertura de H₂ e sua migração na superfície tornam o processo de oxidação do H₂ mais ativado pois mais etapas são necessárias. Isso, em parte, justifica a maior seletividade do catalisador CuO/CeO₂ em relação aos catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ e Au/ α -Fe₂O₃.

Apesar da oxidação do CO ser um processo pouco ativado com o catalisador Au/ α -Fe₂O₃⁵², obtendo-se 100% de conversão de CO em baixas temperaturas (65°C), testes de resistência de longa duração na presença de CO₂ e H₂O demonstram que após 4 dias de uso a conversão de CO cai para 45%, com leve perda de seletividade³³. Já o catalisador CuO/CeO₂, apesar de menos ativo em baixas temperaturas, permanece mais estável, mantendo altas seletividades por longos períodos, quando submetido às mesmas condições.

A resistência à desativação dos catalisadores de CuO/CeO₂ também tem sido demonstrada em testes de longa duração, nos quais ele mostra-se superior ao catalisador padrão de Pt/ γ -Al₂O₃. Apesar do efeito negativo da presença de CO₂ e H₂O sobre a sua atividade, ele se mostra mais tolerante a esses contaminantes que catalisadores de metais nobres mais ativos, tornando-o bastante promissor para a remoção do CO em correntes ricas em H₂ usadas como combustível em células PEMFC^{45,53}.

2.1.1.1 A Interação CuO-CeO₂

O CuO puro, quando submetido a condições redutoras com hidrogênio revela um perfil de redução que tem início em 200°C, com máximo próximo a

300°C, revelando a presença de um espectro de partículas de CuO de tamanho reduzido e facilmente redutíveis até agregados maiores redutíveis em altas temperaturas, e que pouco contribuem para a atividade, chamadas de espécies β , vide Figura 6.

Quando suportadas no óxido de cério(IV), ao menos três espécies de cobre podem ser identificadas, de acordo com a Figura 6: a espécie α de Cu^{2+} com estrutura octaédrica distorcida e tamanho reduzido, e que interage fortemente com os cristalitos de CeO_2 ; e as espécies correspondentes aos picos β_1 e β_2 que representam CuO de maior tamanho e que interagem fracamente com o CeO_2 , e têm estrutura bidimensional nanométrica, cuja concentração relativa aumenta com o teor de cobre^{54,43}.

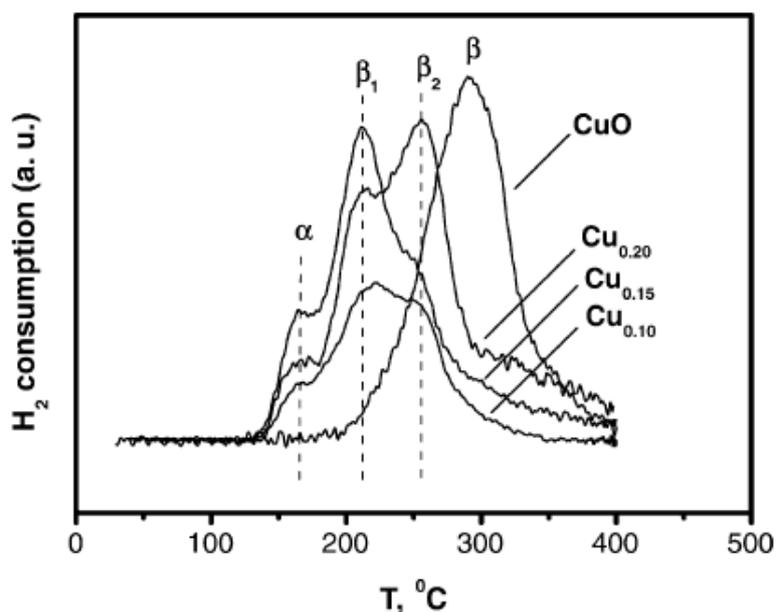


Figura 6. Perfil de TPR- H_2 de catalisadores de CuO e CuO- CeO_2 com razões molares $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$ iguais a 0,20; 0,15 e 0,10.⁵⁵

Essas espécies sofrem redução em temperaturas distintas, de acordo com o tamanho médio de partículas e o estado de oxidação do cobre, Figura 6, de modo que quanto menor o tamanho de partículas de óxido de cobre, melhor

a dispersão das mesmas na superfície do CeO_2 , o que torna mais fácil o processo de redução, que deve ocorrer em menores temperaturas⁵⁵.

O processo de oxi-redução das espécies de cobre isoladas ou dispersas no suporte pode ser repetido diversas vezes, especialmente nas espécies α , β_1 e β_2 . Já a espécie β não pode ser regenerada após a sua reoxidação, a não ser que um promotor eletrônico como o CeO_2 auxilie no processo de redução. Essa facilidade no comportamento redox das espécies reativas de cobre a temperaturas relativamente baixas traz efeitos positivos, como a produção de catalisadores que promovem conversões de CO acima de 85% em torno dos 90 °C⁴⁰.

O óxido de cério, por sua vez, quando isolado ou em associação com outros estocadores de oxigênio como o estabilizante térmico, ZrO_2 , gera íons Ce^{3+} e óxido^{40,43}. Segundo alguns autores como Martinez-Árias e Jernigan et al⁵⁶, o ciclo $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ gera CO_2 a partir do CO⁵⁷ e deve auxiliar no ciclo redox do cobre, atuando esses processos mútuos de forma sinérgica, o que aperfeiçoa a capacidade de estocagem de oxigênio do CeO_2 ⁵⁸, de acordo com a Figura 7. Vale ressaltar que o CeO_2 em baixas temperaturas estoca hidrogênio⁵⁰, o que reduz a pressão parcial deste componente acima da superfície do sólido, com a consequente diminuição da cobertura (θ_H), o que também acentua a seletividade a CO_2 ⁵⁷.

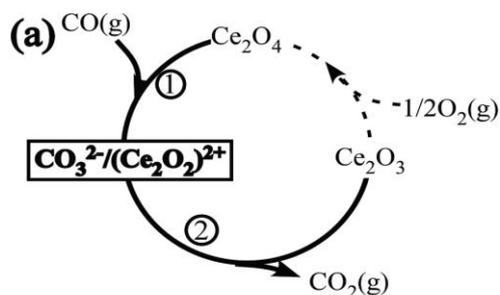


Figura 7. Etapas da oxidação do CO sobre CeO_2 puro ou suportado em ZrO_2 ou Al_2O_3 ⁵⁷

Embora o CuO isoladamente seja pouco ativo na oxidação do CO na ausência de H_2O , há espécies de cobre como o Cu^0 e Cu_2O que são ativas, sendo esta última a mais ativa devido à sua maior propensão à variação do estado de oxidação, o que facilita a mobilidade dos íons O^{2-} na estrutura do sólido⁵⁹. Entretanto, com a contribuição advinda do ciclo redox do Ce, mesmo na presença de vapor d'água, o cobre na forma de $\text{Cu}(\text{II})$ torna-se suficientemente ativo na reação PROX, a ponto de minimizar a diminuição do número de vacâncias, provocada pelo oxigênio molecular, e o bloqueio de parte dos sítio de adsorção do CO, provocado pela presença do vapor d'água na mistura reacional⁴⁹. Sendo assim, o papel do estocador/liberador de oxigênio para efetivar o CuO como fase ativa é fundamental, especialmente em temperaturas abaixo dos 100°C .

A formação de espécies ativas de oxigênio na superfície do suporte está diretamente relacionada com a capacidade de estocagem/liberação dos átomos desse elemento e o seu coeficiente de difusão superficial, e essas espécies tendem a se formar preferencialmente em óxidos básicos como os de Ce, Cu ou La^{45,59}. O CuO , em particular, como *clusters* na forma meta-estável, transporta oxigênio superficial de maneira bastante eficaz, o que demonstra que óxidos não-estequiométricos são mais propensos ao *spillover*

(espalhamento em inglês) de oxigênio na interface metal-suporte devido à presença de vacâncias estruturais.

O efeito promotor do suporte sobre a atividade e seletividade do CuO não se restringe à capacidade de estocagem e liberação de oxigênio, mas também à diminuição dos potenciais de redução dos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e Cu^+/Cu^0 especialmente quando óxidos como o CeO_2 ou ZrO_2 estão presentes. Isso torna o cobre mais susceptível a diversos ciclos redox. Dentre as implicações desse fenômeno, destaca-se a adsorção não-competitiva das espécies reagentes com o CO adsorvendo nos sítios de Cu^{2+} , e o O_2 ou o H_2 e a H_2O , adsorvendo preferencialmente nos sítios de Cu^0 e/ou no suporte de Ce, de acordo com o que propõem Ratnasamy et al.⁴³. De modo diferente, outros como Martínez-Arias⁶⁰, Park et al.⁶¹, defendem a hipótese de que o CO e o H_2 competem pelo mesmo tipo de sítio de cobre (Cu^{2+}), atuando o CeO_2 como mero provedor de oxigênio. Isso demonstra que ainda não há um consenso quanto aos possíveis mecanismos da reação PROX em óxidos redutíveis.

A despeito da controvérsia sobre os possíveis mecanismos da reação de PROX sobre óxidos redutíveis, os bons resultados de conversão de CO em temperaturas relativamente baixas (próximas dos 100°C) e as ótimas seletividades, obtidos por Avgouropoulos et al.⁵⁵ e M. F. Stephanopoulos⁴⁹, reforçam as hipóteses da adsorção não-competitiva entre H_2 e CO, defendida anteriormente por Ratnasamy et al.⁴³ e outros^{53,62}.

As dimensões das partículas de óxido de cobre (II) são outro fator preponderante sobre o nível de interação com o óxido de cério e interfere na atividade visto que, ao contrário do que ocorre nos metais nobres, essa reação é sensível à estrutura quando na presença de óxidos redutíveis⁶³. Assim,

quando em dimensões nanométricas, o CuO se dispersa facilmente no suporte, o que favorece a acessibilidade das espécies reagentes aos sítios ativos. Quando estruturadas nesta forma, as espécies de óxido de cobre se dispersam de modo mais uniforme na superfície do suporte, necessitando apenas de pequenos teores para serem ativas. Sendo assim, os relatos publicados demonstram que altos teores de CuO geram partículas maiores, que pouco contribuem para a oxidação do CO.

A composição da mistura reacional também tem um papel importante no desempenho desses catalisadores. Assim a presença de CO₂ induz à perda de seletividade pela competição com o CO pelos sítios de cobre e à inibição da mobilidade do oxigênio no suporte de CeO₂ pois o CO₂ adsorve na forma de carbonatos. Tais carbonatos devem dificultar a mobilidade do oxigênio até o limite de saturação superficial do CO₂ nesse suporte, que é de aproximadamente 15% em volume de CO₂ na carga. Isso pode ser verificado experimentalmente, à medida em que aumenta a concentração de CO₂, ocorre um aumento da temperatura de isoconversão de 50% de CO (T₅₀) para o catalisador CuO/CeO₂.

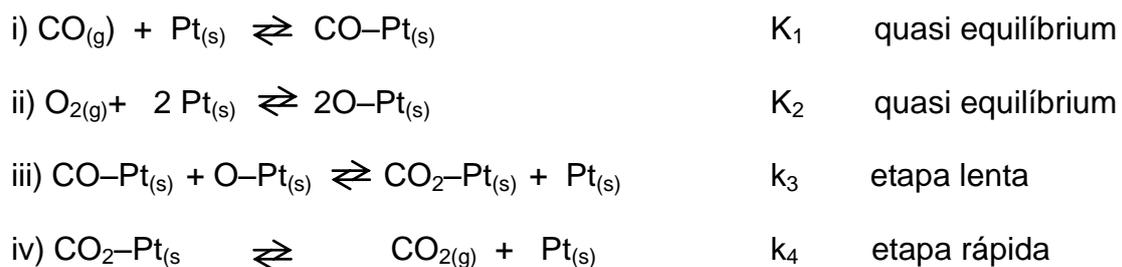
2.2 Cinética e mecanismos de reação

Os estudos realizados para esclarecer a cinética da oxidação do CO em atmosfera rica em H₂ sobre metais nobres levam em consideração que o CO adsorve mais intensamente nos metais que o H₂^{64,65,66,67}. Outros fatores como o grau de cobertura da superfície, barreiras de ativação das etapas elementares em equilíbrio⁶⁴ e as taxas de oxidação para o CO e o H₂^{65,41} indicam o favorecimento da adsorção do CO em relação ao H₂, embora este

esteja em excesso na carga.

A despeito da adsorção preferencial do CO e da possibilidade de sua conversão completa a CO₂, há que se considerar também que a adsorção competitiva do H₂ pelo mesmo tipo de sítio, pode levar à formação de H₂O ou CH₄, se espécies adsorvidas de CO e H₂ se formarem em sítios adjacentes.

Dentre os possíveis mecanismos para a reação PROX sobre metais nobres (Pt, Pd, Ru), o mais aceito tradicionalmente baseia-se no princípio da adsorção competitiva entre o CO, H₂ e O₂ pela superfície metálica segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)^{68,69}, em processo de várias etapas elementares envolvendo equilíbrio de adsorção, seguido de uma etapa lenta, onde as espécies adsorvidas em sítios vicinais formam o CO₂ adsorvido, que depois é liberado na etapa final, que é rápida. A seguir, esse processo está representado em quatro etapas, em um sítio de platina, onde K representa as respectivas constantes de equilíbrio de adsorção:



Levando em conta que o CO adsorve fortemente, saturando a superfície do metal, o que inibe consideravelmente a adsorção de O₂, a equação de velocidade para a reação de oxidação do CO sobre metais nobres, segundo o mecanismo L-H, pode ser descrita pela equação (E1), onde P_{CO} e P_{O_2} são as pressões parciais de CO e O₂, respectivamente, e r é a expressão da

velocidade para a velocidade da etapa determinante^{26,33,29,70,71}.

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2^{0.5} P_{CO} P_{O_2}^{0.5}}{[1 + K_1 P_{CO} + (K_2 P_{O_2})^{0.5}]^2} \quad (E1)$$

A dependência da taxa de reação da oxidação de CO em função da pressão parcial de monóxido de carbono, P_{CO} , é ilustrada na Figura 8 para um catalisador de irídio metálico, Ir(111)⁷².

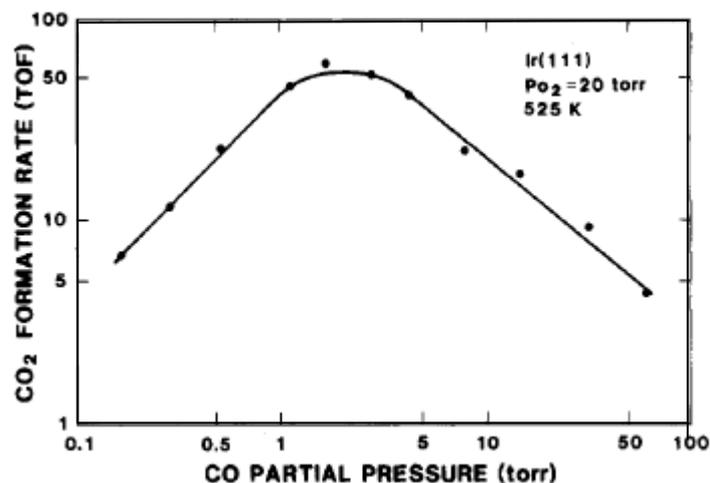


Figura 8. Variação da taxa de reação de oxidação de CO sobre um catalisador de irídio metálico em função da pressão parcial de CO (P_{CO}), a pressão parcial de O_2 (P_{O_2}) constante, segundo o mecanismo L-H⁷².

De acordo com a equação E1 e a Figura 8, em baixas pressões parciais de CO, a taxa de reação aumenta com o aumento da P_{CO} (ordem parcial, $\alpha_{CO} > 0$) por causa da pequena cobertura de CO, θ_{CO} . Em valores intermediários de P_{CO} , a taxa de reação atinge o ponto máximo, e em elevadas pressões parciais de CO, a taxa de reação decresce, com $\alpha_{CO} < 0$, porque em altas θ_{CO} a adsorção do O_2 é inibida, em conseqüência, diminui a velocidade da reação,

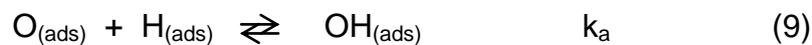
que passa a ser ditada pela dessorção do CO^{72,73}.

Essas observações fundamentam-se nos valores de energia de ativação da reação CO-O₂ entre 150-450°C, na superfície do Pd, Rh e Ir, próximos às respectivas entalpias de dessorção do CO⁴¹, uma clara evidência de que o CO é primeiramente adsorvido na superfície, o que é consistente com o mecanismo de adsorção competitiva. Desta forma, tudo indica que quando essa reação ocorre sobre metais nobres, a ordem parcial em relação ao CO pode ser positiva ou negativa, dependendo da sua pressão parcial, variando de um modo geral entre ($-1 \leq \alpha_{CO} \leq +1$) para uma razão O₂/CO próxima à estequiometria da reação⁴¹.

Como a reação de oxidação do CO deve ocorrer em uma atmosfera tipicamente redutora, com uma fração em quantidade de matéria de H₂ bem superior à dos demais componentes da mistura, seria de esperar que a reação PROX fosse suprimida pela reação H₂-O₂, que compete pelo oxigênio disponível na mistura. Há que considerar a possibilidade de formação de OH terminais na superfície, e isso, a princípio, favorece a formação de H₂O ao invés de CO₂.

Para esclarecer essa questão, Kandai e colaboradores⁶⁵, usando parâmetros cinéticos derivados de cálculos da teoria do funcional de densidade auto-consistente (DFT) e dados termoquímicos referentes aos reagentes das oxidações do CO e do H₂, construíram um modelo micro-cinético baseado no mecanismo L-H, para melhor esclarecer o porquê das seletividades a CO₂ obtidas por Avgouropoulos et al³ para os catalisadores de Pt, Au e Cu. De acordo com as energias de ativação calculadas, que estão em boa concordância com a literatura, as etapas elementares propostas como

determinantes da velocidade das oxidações foram:



No estado estacionário, para o Au e Cu, $k_b > k_a$, e para Pt, $k_b < k_a$, o que indica que a formação da espécie CO_2 adsorvida foi menos favorecida na Pt. A razão k_b/k_a seguiu a ordem $Au > Cu > Pt$. Quanto ao grau de cobertura relativa da superfície, a razão θ_{CO}/θ_H , houve decréscimo no sentido $Pt > Cu > Au$. Segundo mecanismo adotado, a razão θ_{CO}/θ_H reflete a tendência para oxidação do H_2 . Os parâmetros cinéticos acima calculados aliados a θ_{CO} e θ_H sugerem que a menor seletividade da Pt se deu em função da fraca interação do CO_2 com as superfícies do Au e Cu, e da forte adsorção do CO na superfície da Pt, que mantém-se próxima da saturação para o CO nas condições da reação. Além disso, a adsorção dissociativa do H_2 sobre a Pt é espontânea, enquanto que no Au e Cu essa etapa é ativada.

Os catalisadores convencionais de metais nobres foram aperfeiçoados com a inclusão de óxidos de metais redutíveis na sua formulação. Esses novos catalisadores atuam via mecanismo L-H não-competitivo, através dos respectivos sítios duais para o CO e o O_2 . O sítio metálico adicional, que geralmente é de Ce, Fe, Mn, Zr ou Co^{1,39,43,74,75}, adsorve dissociativamente o O_2 , visto que o CO e o H_2 são adsorvidos preferencialmente no metal nobre, contribuindo assim para o aumento das taxas de reação⁷⁴. Além de proporcionar um mecanismo de reação alternativo, esses óxidos atuam como promotores texturais, possibilitando uma maior dispersão dos sítios ativos no

suporte, além de altas seletividades e resistência térmica. Dentre esses sistemas catalíticos são citados o Pt/CeO₂-ZrO₂⁴³, Au/TiO₂ e Au/α-Fe₂O₃³⁶.

Isso pode ser constatado no caso da platina. Esse metal, por ser muito ativo, é pouco seletivo em condições usuais. Porém, há relatos recentes na literatura de que o emprego de dopantes como o Ce, Zr, Fe e Co, dentre outros^{37,45,76,77}, favorecem a cinética da oxidação do CO, e seletividades acima de 40% a 150°C e $\lambda = 1$, em condição estequiométrica, são obtidas como consequência do melhor desempenho proporcionado pela formulação de catalisadores à base de metais nobres com óxidos de metais redutíveis.

Essa melhora na atividade, seletividade e durabilidade, até mesmo em baixas razões O₂/CO, pôde ser constatada em sistemas bastante ativos como catalisador Pt/Al₂O₃, através do uso de MnO_x e Fe₂O₃ como promotores^{1,74}. Além disso, em consequência dos sítios adicionais de adsorção de oxigênio gerados pelo óxido de metal redutível, houve uma melhora importante nos resultados em termos de velocidades iniciais e no estado estacionário, o que confirma a importância desses promotores sobre a cinética da oxidação do CO sobre metais nobres.

Em condições usuais de reação, os catalisadores de metal nobre atuando via simples mecanismo L-H competitivo numa faixa de temperatura entre 170-200°C para a conversão completa do CO necessitam de um excesso de oxigênio ($\lambda \approx 2,2$)⁴². Um catalisador promovido por óxido com propriedades redox, atuando via mecanismo L-H não-competitivo é mais seletivo pois necessita de um λ menor, que significa menos oxigênio, para a remoção completa do CO, o que é positivo pois diminui o consumo de H₂, a uma temperatura menor, e desfavorece a ocorrência indesejável da reação rWGS.

O mecanismo L-H não-competitivo também pode ser proporcionado por catalisadores cuja fase ativa é um óxido redutível como o CuO, ao invés de um metal nobre, associado a um suporte ativo à base de óxidos com capacidade de estocagem de oxigênio como o CeO₂, CeO₂-ZrO₂ e MnO_x^{1,75}. Por essa rota, o cátion de metal de transição, Cu(II), em um ambiente rico em H₂, é reduzido a Cu⁰. O CO adsorve nesse sítio formando espécies de CO adsorvidas. Por sua vez, o óxido estocador-liberador de oxigênio, CeO₂, que atua como dopante, adsorve O₂ gasoso em sítio vizinho. Finalmente, as espécies de CO e O₂ adsorvidos se combinam para formar o CO₂.

Estudos recentes com catalisadores invertidos como o CeO₂/CuO⁴⁴ também têm revelado bons resultados na oxidação de CO por esse caminho. Segundo esses autores^{44,44,78}, o mecanismo proposto inicialmente em 1954 por Mars e van Krevlen (M-vK)⁷⁸ é o mais apropriado para a oxidação de CO em atmosfera rica em H₂, em duas etapas:

(i) o CO é adsorvido nos sítios metálicos, oxida-se pela ação dos átomos de oxigênio da estrutura do suporte, preferencialmente nos sítios ativos localizados na região interfacial metal-suporte. Em consequência disso, uma vacância de oxigênio é criada e o átomo metálico vizinho é reduzido;

(ii) O átomo metálico do suporte é re-oxidado pelo oxigênio gasoso. Nesse mecanismo, o CO e o H₂ competem pelo mesmo sítio de adsorção e a oxidação do hidrogênio é suprimida devido à forte adsorção do CO⁴⁸. Esse processo é ilustrado no esquema da Figura 9, onde o provedor de oxigênio adicional é o CeO₂.

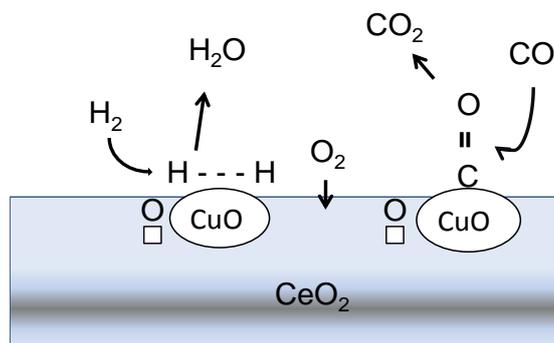


Figura 9. Esquema de reações de oxidação de CO e H₂ sobre um catalisador de CuO/CeO₂, segundo o mecanismo M-vK.

O H₂ e o CO adsorvem competitivamente nos sítios ativos, podendo formar tanto a água como o CO₂. O hidrogênio também pode reagir diretamente com o oxigênio da estrutura do suporte CeO₂, criando uma vacância aniônica e aumentando a mobilidade dos átomos de oxigênio que permanecem na estrutura do óxido de cério. Os ânions hidroxila resultantes podem se combinar dando H₂O e O²⁻, com os cátions Ce³⁺ se re-oxidando pelo O₂ molecular, resultando em Ce⁴⁺, fechando assim, o ciclo redox.

Enquanto alguns autores defendem a hipótese de que a formação do CO₂ ocorre por um processo redox via mecanismos L-H, competitivo ou não⁷⁹, outros, baseados em evidências que comprovam a existência de espécies OH superficiais, oriundos da adsorção dissociativa do H₂, entendem que a oxidação do CO ocorre via mecanismo formato^{43,80}. De acordo com esta proposta, as espécies OH adsorvidas reagem com o CO para gerar carboxilatos, carbonatos e formatos superficiais, que na presença de água transformam-se em carbonatos unidentados^{80,81,82}, para em seguida se decomporem em CO₂. Este processo é esquematizado na Figura 10.

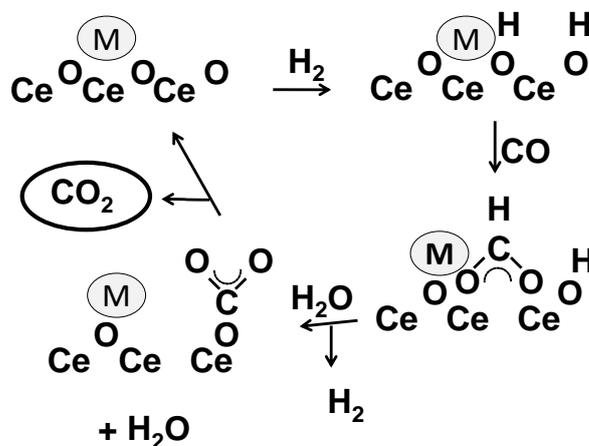


Figura 10. Esquema genérico do mecanismo formato, onde M representa um metal nobre⁸⁰.

Estudos em espectroscopia na região do infravermelho^{76,83,84} revelaram a existência de complexos superficiais de adsorção do tipo formato, resultantes da presença de H₂ e CO na carga sobre catalisadores de metais nobres⁸⁵. Neste caso, a melhora da atividade também pode ser atribuída à presença dessa espécie, pois a mesma desorve numa temperatura inferior àquela requerida para a oxidação do CO via mecanismo L-H caso o H₂ estivesse ausente²⁵. Essa evidência experimental sugere que o mecanismo envolvendo espécies formato não se restringem à catálise sobre catalisadores suportados em óxidos redutíveis. Além disso, reforça a hipótese da existência de diferentes tipos de sítios ativos e mecanismos para a reação CO-O₂.

Apesar dos mecanismos acima citados proporcionarem uma descrição cinética razoável da catálise em misturas contendo CO, H₂ e O₂, esses estudos ainda não são totalmente conclusivos, pois baseiam-se em muitas aproximações e simplificações. Sempre é importante ter em mente que eles representam apenas uma aproximação da realidade e muitas observações

experimentais ainda carecem de explicações. Nesse sentido, consideráveis avanços nos métodos de detecção das espécies de adsorção e no desenvolvimento de métodos computacionais para modelagem microcinética podem auxiliar nas interpretações teóricas, que expliquem os resultados experimentais para elucidar os possíveis mecanismos desse processo.

2.3. Desativação e regeneração

Ao longo do tempo de uso, qualquer catalisador está sujeito a transformações estruturais, sinterização e envenenamento devido à deposição de impurezas e à presença de agentes químicos, constituintes da mistura gasosa reacional e produtos da reação, portanto, susceptíveis a fenômenos de desativação física e/ou química, respectivamente. Em condições realistas, certamente, a sua vida útil dependerá desses fatores.

No caso da reação PROX, uma tentativa para contornar essa situação seria monitorar as propriedades do processo, como a temperatura, a pressão e a velocidade espacial, mantendo sob controle o nível de envenenamento. Deve-se buscar também os sistemas catalíticos mais resistentes à ação de contaminantes presentes na carga originária da reforma dos combustíveis fósseis e gerados no próprio processo, inevitáveis e tecnicamente difíceis de remover como a H_2O e CO_2 .

Segundo Johnson e colaboradores⁸⁶, a desativação química, em especial por água resultante da reação paralela de oxidação do H_2 , é crucial quando o sistema opera em temperaturas inferiores a $100^\circ C$, pois o vapor d'água se condensa bloqueando os poros do catalisador e, conseqüentemente, o desativa.

Nem sempre o envenenamento catalítico é desvantajoso. Em alguns casos ele pode proporcionar ganho em seletividade. Isso foi demonstrado em estudo realizado por Ayastuy et al.⁷⁷, que avaliaram catalisadores de Pt suportada em óxidos redutíveis ($\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) onde foi verificado que, para $x = 1$, houve envenenamento seletivo apenas nos sítios de adsorção do H_2 , afetando diferentemente as duas reações de oxidação, e gerando ganho de seletividade, embora o sistema deva ser aperfeiçoado para corrigir a perda de atividade. Ficou claro que, parte dos sítios de adsorção de H_2 também adsorviam o CO mas a recíproca não é verdadeira, o que sugere distintos mecanismos de desativação.

Segundo Zhang et al.⁸⁷, a desativação pela presença de H_2O na mistura reacional também afeta catalisadores à base de óxidos redutíveis. Isso foi verificado após avaliação de um catalisador de CuO , suportado em CeO_2 , cuja fase ativa ao ser exposta ao ar úmido forma nanocristais de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que são mais estáveis, portanto, menos redutíveis que os nanocristais de CuO_x que, por sua vez, são maiores (6-9 nm) e menos dispersos que os de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, cujo tamanho varia de (1-4 nm). Nesse caso, pode haver regeneração catalítica por tratamento do material com aquecimento, recuperando assim, a atividade.

Esse é um caso típico de desativação reversível que levou à desativação física, no qual houve a possibilidade de regeneração, porém isso nem sempre é possível. Quando a desativação é provocada por algum produto de reação ou impureza presente nos reagentes que tenham baixa pressão de vapor, o envenenamento é permanente⁸⁸.

A solução para esse problema consiste em pré-tratar o catalisador CuO/CeO_2 em temperaturas controladas, acima de 200°C ^{87,88}. Entretanto, se

esse procedimento for realizado sucessivas vezes, por muito tempo, certamente haverá crescimento no tamanho dos cristalitos maiores de CuO_x e CeO_2 e, com aumento na população de cristalitos maiores do sólido como um todo, haverá perda de superfície disponível por parte do suporte.

A desativação de catalisadores à base de óxidos redutíveis e submetidos a sucessivos ciclos redox pode ser solucionada por processos regenerativos através do tratamento cíclico dos cristalitos em atmosferas oxidante e redutora para re-dispersar os cristalitos maiores. Há relatos na literatura^{6,89,90} de que a regeneração pode ser redutiva, controlada em atmosfera de H_2 em altas temperaturas, e que às vezes é seguida por aquecimento oxidativo, em atmosfera de O_2 ou ar em temperaturas menores. No entanto, há casos em que se faz necessário submeter o catalisador a atmosfera de gás inerte com vapor d'água, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ⁹¹.

Nas condições típicas da reação PROX, com carga oriunda da reforma a vapor dos combustíveis fósseis, a deposição de coque e hidrocarbonetos ao longo do tempo é certa^{88,89}. Assim, o catalisador da reação de PROX deve ser lavado com um solvente adequado para a remoção da pasta de hidrocarbonetos remanescente e submetido à combustão para eliminação do coque.

Entretanto, a regeneração de catalisadores envenenados pela deposição de coque não é simples e difere bastante do envenenamento que se dá devido à formação de monocamada de veneno adsorvido com perda de atividade. A formação de coque compromete bastante a difusibilidade do catalisador, sendo de difícil solução, com perda gradativa de atividade a cada regeneração.

Um dos recursos utilizados para recuperar a atividade consiste no

aumento gradual da temperatura de operação, mas aí corre-se o risco da ocorrência de reações indesejadas como a metanação e a reação RWGS, além de não impedir a perda de atividade pela deposição de cera de hidrocarbonetos⁸⁷.

A aplicação desta técnica pôde ser verificada em testes de resistência à presença de CO_2 e H_2O , durante seis dias, com o catalisador CuO/CeO_2 , sintetizado pelo método citrato³⁷. Nos três primeiros dias, a conversão de CO foi considerada completa, onde seus níveis nos efluentes foram menores que 100 ppm, e seletividade em torno de 68% na presença de 15% de CO_2 na carga a 170°C . Após 3 dias, 10% de H_2O foi adicionado e isso resultou numa diminuição da conversão de CO, porém, foi aplicado o recurso da elevação da temperatura, que passou a 200°C , necessária para trazer a conversão de CO aos níveis iniciais. Nesse último período, o catalisador mostrou comportamento estável com 99% de conversão de CO e seletividade de 57%, ilustrado na Figura 11.

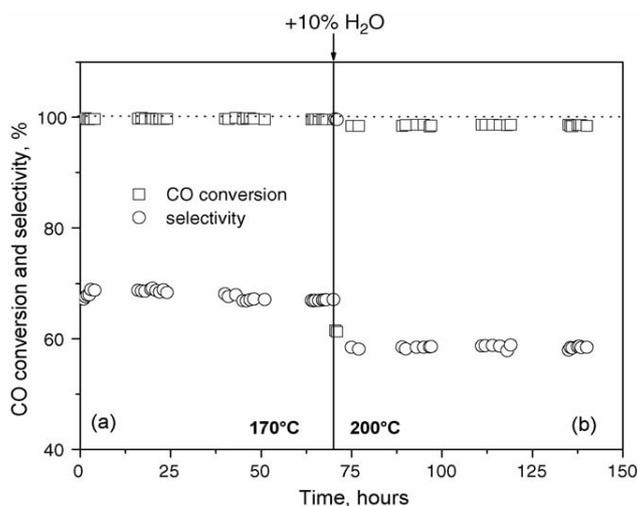


Figura 11. Teste de estabilidade do catalisador CuO/CeO_2 . (a) Nos três primeiros dias com 15% de CO_2 . (b) após 3 dias, com acréscimo de 10% de H_2O ³⁷.

Apesar da regeneração catalítica constituir-se numa das etapas dos processos industriais há muito estabelecida, os fatores que contribuem para a desativação, quando combinados, tornam a solução desse problema bastante complexa. Certamente, um maior entendimento quanto aos mecanismos dos processos físico-químicos que envolvem a redução do número de sítios ativos e o porquê de algumas formulações catalíticas resistirem aos sucessivos ciclos catalíticos e às condições impostas pela reação PROX podem oferecer elementos adicionais que auxiliem na interpretação teórica dos resultados experimentais. A aquisição desses conhecimentos pode proporcionar avanços significativos para o desenvolvimento de métodos de preparação de catalisadores que permaneçam ativos por períodos cada vez maiores e de processos regenerativos mais eficientes.

2.4 Diferentes ambientes químicos para as espécies ativas de cobre

2.4.1 Alumina

A alumina é um dos materiais mais usados como suporte catalítico, tais como nas reações Fischer–Tropsch (Co-Re/Al₂O₃)⁹², craqueamento catalítico do petróleo⁹³, e também na remoção de CO dos efluentes dos motores automobilísticos para o controle da poluição atmosférica (Pt-Rh-Pd/Al₂O₃)²⁶.

Dentre as aluminas, a forma γ ou γ -Al₂O₃.3H₂O, é a mais usada em catálise. Ela corresponde às várias fases que surgem durante a transição da fase bayerita, Al(OH)₃, em boemita, AlO(OH), seguida da decomposição térmica desta, resultando na fase γ -Al₂O₃⁹⁴.

Sua alta estabilidade térmica é um requisito importante para sua aplicação como suporte em processos que operam em temperaturas inferiores a 450°C como as reações HTS e PROX.

Outras qualidades como a alta capacidade adsorptiva, elevada área superficial específica⁹⁵, a presença de grupos hidroxila, acidez e basicidade superficiais, justificam aplicação em reações do tipo ácido-base

Apesar das dificuldades de caracterização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido à sua estrutura e estequiometria indefinidas⁹⁶, e conseqüente complexidade da natureza de sua superfície, há um consenso quanto à descrição aproximada de sua estrutura. A γ -alumina, segundo essa descrição, estrutura-se em escala micro numa rede cúbica de empacotamento fechado, com células possuindo 32 átomos de oxigênio e 24 átomos de alumínio: 16 octaédricos e 8 tetraédricos. Nessa estrutura, semelhante à de um espinélio defeituoso, há vacâncias de Al e O que se constituem em potenciais sítios ativos (Figura 12).

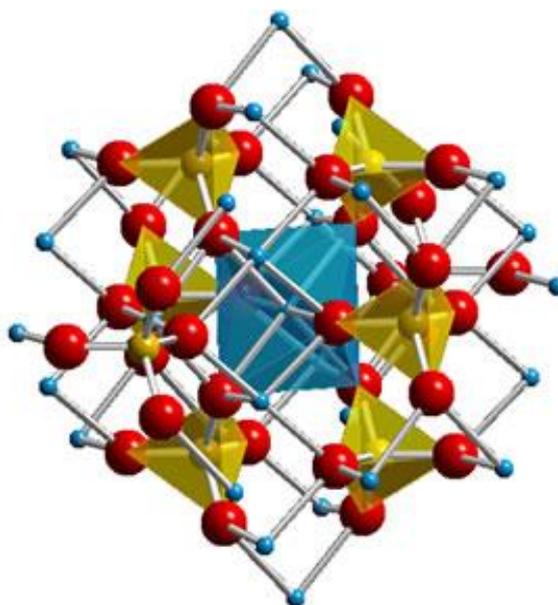


Figura 12. Representação da estrutura de espinélio da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Al octaédrico: azul claro, Al tetraédrico: amarelo, O: vermelho⁹⁷.

De especial interesse para a oxidação de CO são as vacâncias dessa estrutura e a natureza das hidroxilas superficiais, sendo o estado eletrônico das mesmas, determinado pelo ambiente químico local. Disso decorrem implicações na interação fase ativa–suporte, cujos reflexos se dão no mecanismo dominante e na atividade catalítica.

O controle do estado de hidratação da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode se dar através do método de preparação, mas também, e mais importante, pelo tratamento térmico no processo de ativação do catalisador, onde deverão ser gerados os sítios ácidos e básicos por desidratação⁹⁸. A interação desses sítios com espécies adsorvidas de CO produzem formatos superficiais, podendo determinar a rota da oxidação do CO⁹⁹.

As espécies de cobre, por outro lado, quando submetidas às condições da reação PROX podem assumir três formas principais: Cu^0 , Cu_2O e CuO . sendo pouco ativas no *bulk* por não realizarem de forma satisfatória o processo de estocagem-liberação de oxigênio nem o ciclo redox. Daí a necessidade de formas facilmente redutíveis contendo esse elemento se dispersarem numa fina camada sobre a superfície da alumina, para permitir que as vacâncias de oxigênio da rede participem do mecanismo de oxidação do CO⁵⁹.

A alumina pura, neste caso, não atua como um suporte ativo, porém, sua superfície porosa favorece a dispersão das espécies ativas, porém, se essas espécies se apresentam em tamanhos maiores ou no bulk o processo de estocagem-liberação de oxigênio também é desfavorecido.

O aumento da temperatura nesse sentido, exerce um efeito facilitador da redução das espécies de cobre nos compósitos $\text{Cu}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, diferentemente do que ocorre quando o CeO_2 está presente no sistema. O efeito promotor

eletrônico e de estocagem-liberação de oxigênio da céria tende a diminuir a temperatura de redução das espécies de cobre, além de facilitar o seu ciclo redox.

Dentre as dificuldades para a redução dessas espécies nos sistemas $\text{Cu}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão a obstrução dos poros de menor diâmetro da γ -alumina, o que leva à diminuição de área superficial específica do suporte, e a temperaturas de redução acima de 300°C devido à formação de clusters de CuO ¹⁰⁰. Portanto, além de sua área superficial da γ -alumina, os sítios ácidos e básicos de sua superfície, especialmente nos defeitos estruturais, podem interagir com as espécies ativas de cobre, facilitando a formação de estados de transição estáveis para a formação de CO_2 nas condições da reação PROX.

2.4.2 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (LDHs) são amplamente usados na indústria como precursores de catalisadores heterogêneos, e os óxidos mistos resultantes da sua calcinação controlada têm sido empregados em diversos processos catalíticos como na remoção de SO_x ¹⁰¹ e na desidratação de alcoóis para formar olefinas e éteres^{102,103}, mas seu potencial de aplicação em PROX ainda não foi devidamente explorado.

Esses materiais fazem parte do grupo das argilas, classificando-se como argilas aniônicas, sendo estruturados em rede do tipo lamelar intercaladas de hidróxidos mistos metálicos carregadas positivamente, contendo ânions e água nos interstícios, ou seja, no espaço interlamelar¹⁰⁴.

A presença de cátions relativamente pequenos muito próximos a íons OH^- leva à formação dessa estrutura nos LDHs, cujas propriedades dependem

de variáveis, como natureza e razão dos cátions lamelares, a carga e tipo dos ânions de balanço, a quantidade de água interlamelar e o tamanho e morfologia dos cristais¹⁰⁵. Assim, as forças eletrostáticas entre as lamelas do tipo da brucita e as espécies aniônicas e as moléculas de água situadas nas galerias determina o valor do seu espaçamento e a área superficial específica do material.

Devido à semelhança entre os padrões cristalográficos das hidrotalcitas, os hidróxidos duplos lamelares ou hidróxidos mistos metálicos recebem também essa denominação, desde que as lâminas hidroxiladas possam conter dois metais em estado de oxidação diferentes. Dessa forma, a composição química, espaçamento basal e sequência de empilhamento são fatores que determinam a estrutura dos LDHs¹⁰⁶.

A hidrotalcita, um hidroxicarbonato de magnésio-alumínio, de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, é obtida a partir da estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$. Nesta estrutura primária, os íons Mg^{2+} são coordenados na forma octaédrica por grupos hidroxila e os octaedros compartilham arestas, formando camadas neutras infinitas¹⁰⁷.

Quando um cátion de magnésio, Mg^{2+} , é removido e isomorficamente substituído por um cátion de alumínio, Al^{3+} , é gerada uma carga positiva nas lâminas de $Mg_6Al_2(OH)_{16}$. Estas lâminas octaédricas compartilham as extremidades para formar infinitas lamelas empilhadas umas sobre as outras via ligações de hidrogênio, Figura 13.

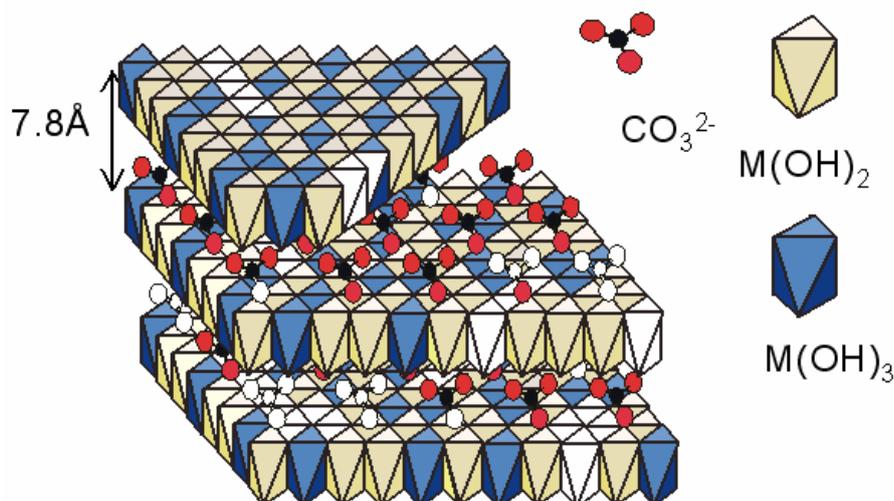
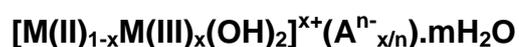


Figura 13. Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (LDHs)¹⁰⁸.

Para tornar este sistema eletricamente neutro, um determinado número de ânions CO_3^{2-} localiza-se entre cada lamela hidroxilada. Na área entre as camadas adjacentes de $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_x$ estão contidas moléculas de água, de modo a ocupar todos os sítios intersticiais disponíveis¹⁰⁷¹⁰⁹.

Os hidróxidos duplos lamelares (LDHs) ou compostos do tipo hidrotalcita (HTLc) são obtidos quando outros cátions substituem o Mg^{2+} e/ou Al^{3+} nas camadas hidroxiladas. Outros ânions também podem substituir os íons carbonato. Portanto, LDHs são obtidos com composições variadas pela troca de íons Mg^{2+} e Al^{3+} por outros íons bivalentes como Cu, Co, Ni, Zn e/ou trivalentes, como Ni, Co, Fe, Cr, respectivamente, assim como, pela substituição do ânion carbonato, CO_3^{2-} , por uma grande variedade de diferentes ânions interlamelares tipo Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , WO_4^{2-} , mantendo a mesma fórmula geral:



onde M(II) representa o metal divalente, M(III) representa o metal trivalente, A^{n-} representa o ânion de carga n^- , m é o número de moléculas de água na estrutura do LDH e x corresponde à densidade de carga positiva na lamela.

Através da fórmula geral é possível prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar LDHs, entretanto, a estrutura da lamela carregada positivamente deve estar associada a uma razão apropriada de $1,5 < M^{2+}/M^{3+} < 4$ ¹¹⁰.

Todos os pares de cátions M(II) e M(III) que possam se encaixar em um sítio octaédrico da configuração empacotada de uma camada do tipo da brucita são aptos a formar LDHs. Para cátions divalentes esta condição é dada a todos os metais que possuam raio iônico não muito diferente do Mg^{2+} . A Tabela 1 apresenta o raio iônico de alguns cátions di e trivalentes¹¹¹.

Tabela 1. Raio iônico de cátions bi e trivalentes (Å)¹¹²

M(II)	Be	Mg	Ni	Cu	Co	Zn	Fe	Mn	Cd
	0,30	0,65	0,72	0,73	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ce
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	1,01

Na prática, os cátions divalentes do Mg^{2+} ao Mn^{2+} na Tabela 1, formam LDHs, porém íons metálicos como Cu^{2+} , Mn^{3+} e Ni^{3+} , com raios maiores que o do Mg^{2+} , formam compostos caracterizados pela presença do efeito Jahn-Teller, onde a distorção na estrutura de coordenação octaédrica leva a um ganho de energia. Portanto, a inserção do cobre na forma de cátions Cu^{2+} na estrutura octaédrica regular da camada da brucita só é possível para razões

molares $\text{Cu(II)/M(II)} \leq 1$. Assim, obtém-se um arranjo coordenado octaédrico não distorcido dos cátions Cu^{2+} , típico de estruturas do tipo da brucita. Quando a razão Cu(II)/M(II) é maior que 1, os íons Cu^{2+} podem se situar na linha limite da estrutura octaédrica e, preferencialmente, são formados compostos octaédricos distorcidos, por exemplo, a malaquita^{106,112}.

Vale ressaltar que a configuração eletrônica do cátion Cu(II) é d^9 . Ela comumente leva a um número de coordenação seis, com estrutura octaédrica regular. Se houver distorção trigonal dessa estrutura via efeito Jahn-Teller, a incorporação de ligantes como o CO ao cátion Cu(II) fica mais difícil pois o número de valências disponíveis na sua esfera de coordenação diminui, o que limita muito a ocorrência de formação de complexos ativados estáveis que levem à oxidação do CO^{112,113}.

O espaço interlamelar também pode ser modificado para introduzir novos componentes metálicos na estrutura dos LDHs. Metais de transição ou metais nobres podem ser introduzidos na forma aniônica, como cromatos, ferricianetos¹¹⁴, e, quelatos como o $[\text{Ce(EDTA)}]^-$, levando à formação de materiais pilarizados com novas características estruturais, térmicas, texturais e eletrônicas¹¹⁵. Uma das vantagens desta técnica é a inserção no LDH de metais contidos nesses ânions, que podem atuar como promotores, facilitando o ciclo redox das espécies catiônicas trocadas.

Dentre as espécies ativas de cobre inseridas na estrutura dos LDHs as principais são CuO na forma de nanoparticulada na superfície das lamelas e Cu(II) em substituição a cátions Mg(II) ^{116,117}. Esta última é facilmente redutível, o que provavelmente resulta na formação de sítios ativos para a oxidação do CO.

Na faixa de temperaturas típicas de máxima conversão da reação PROX, em torno dos 150°C, os LDHs ou os compostos pilarizados não perdem as características estruturais e morfológicas iniciais. Entretanto, quando submetidos a tratamentos térmicos acima de 200°C há perda irreversível de água, seguido de colapso parcial da estrutura lamelar ou diminuição do espaço interlamelar, dificultando a acessibilidade aos microporos. Acima dos 300°C ocorre completa destruição da estrutura lamelar, com formação de óxidos mistos amorfos¹¹⁸.

Apesar das modificações estruturais desses hidróxidos com o aumento da temperatura eles podem reassumir sua estrutura lamelar original após calcinação sob a ação de certos ânions e da umidade, por efeito de memória, ainda que haja perda parcial da cristalinidade inicial^{119,120}.

2.4.3 Zeólitas

Desde sua aplicação pioneira nos anos 1960 no craqueamento catalítico do petróleo¹²¹ até os dias atuais, as zeólitas têm assumido um papel de destaque como adsorventes na purificação de gases, troca iônica em detergentes, bem como componente catalítico em diversos processos de interesse industrial, a exemplo da conversão do metanol em gasolina e isomerização de alcanos.

As primeiras pesquisas visando o aproveitamento das zeólitas como suporte catalíticos em PROX usavam como fase ativa metais nobres, como a platina¹²². O uso do CuO suportado em zeólitas ZSM-5 tem proporcionado altas conversões de CO em torno dos 250°C e demonstram seu potencial catalítico para a remoção de CO na reação de shift¹²³, e quando a este catalisador

adiciona-se o promotor estrutural Zn, testado na reação PROX, mostra-se mais ativo e seletivo em temperaturas superiores a 220°C que catalisador padrão Pt/ γ -Al₂O₃. Recentemente, têm-se empregado amplamente as zeólitas como monólitos para conversores catalíticos automotivos¹²⁴.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, com estrutura cristalina bem definida e aberta, poros de tamanhos específicos, constituindo-se basicamente de unidades tetraédricas TO₄ (onde T = Si ou Al), ligados entre si por átomos de oxigênio e se encadeiam formando estruturas tridimensionais.¹²⁵ Suas altas áreas específicas e porosidade, oriundas das cavidades e/ou complexa rede de canais de difusão no seu espaço intracristalino, são responsáveis pela sua alta capacidade de adsorção e seletividade de forma. Além disso, a presença de sítios ácidos em sua superfície, realçam as suas propriedades catalíticas.

A zeólita ZSM-5 pertence à família MFI, série Zeolite Socony Mobil, com abertura de poros médios de 5Å. Na sua estrutura há ciclos de 5 tetraedros em cadeias que se combinam gerando um sistema com 2 tipos de canais elípticos com anéis de 10 membros cada: retilíneos (abertura de 5,6 x 5,3 Å) e os sinuosos (abertura de 5,5 x 5,1 Å), que são responsáveis pelo volume dos poros. Na Figura 14 estão ilustradas as intrincadas redes de canais da ZSM-5.

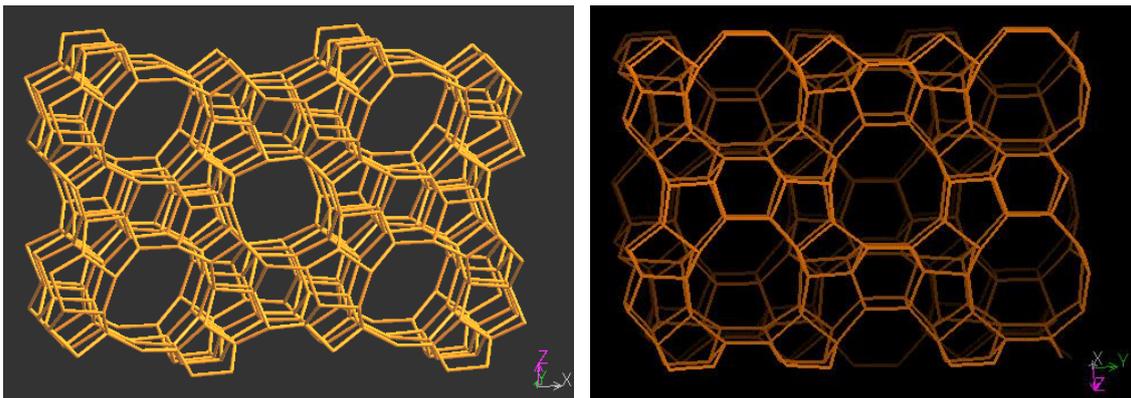


Figura 14. Estrutura da zeólita ZSM-5¹²⁶.

Os sítios de troca iônica para a inserção do cobre na estrutura MFI são idênticos e localizam-se indistintamente nas paredes dos canais mais largos com aberturas elípticas de 9 Å, mas também nas interseções entre as cavidades maiores. Nessa estrutura, não há impedimento devido ao volume da esfera de coordenação do cátion hidratado a ser introduzido, Cu^{2+} , o que pode conferir a formação e estabilização de espécies ativas facilmente redutíveis.

Espécies de Cu^{2+} inseridas na estrutura foram identificadas, porém outros estados de oxidação como Cu^+ também se fazem presentes na forma isolada² a 77K, sendo também ativa nas condições da reação PROX. Em caso de coexistência das duas formas catiônicas de cobre, a espécie divalente por ter um menor raio iônico deve apresentar maior mobilidade e penetração nos canais, localizando-se em sítios mais internos da estrutura².

A zeólita Y com topologia FAU pertence à família das faujasitas e é uma zeólita natural que possui um sistema de arranjo cristalino tridimensional cúbico, com cela unitária contendo 192 sítios tetraédricos, vide Figura 15.

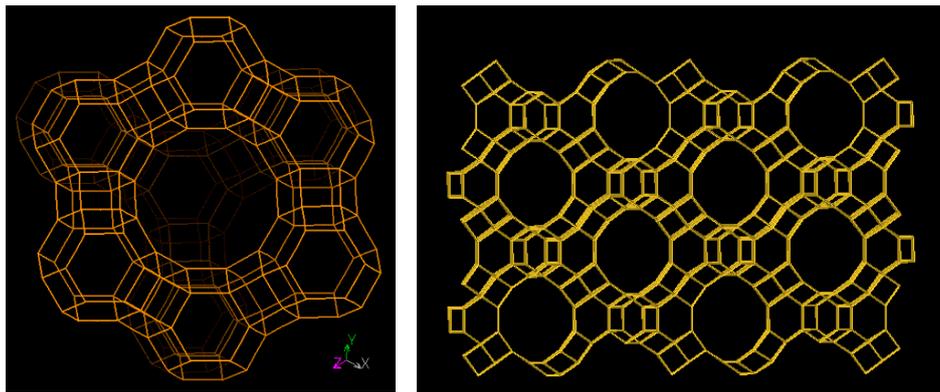


Figura 15. Estrutura da zeólita Y¹²⁶.

Sua estrutura pode ser descrita como um arranjo espacial que combina dois tipos de poliedros: (i) prismas hexagonais, formados pela união de anéis duplos oriundos de seis tetraedros; e (ii) octaedro truncado, formado pela combinação de vinte e quatro tetraedros. Essa estrutura denomina-se cavidade sodalita. A união dos prismas hexagonais com quatro faces da sodalita forma um poliedro dentro do qual se encontra a supercavidade α .

A supercavidade α apresenta diâmetro de 12 Å e está conectada ao sistema interno de canais por aberturas constituídas por 12 átomos de oxigênio, e apresentam diâmetro de 8 Å, que interliga duas supercavidades α , o que torna esta estrutura útil para no processamento de moléculas mais volumosas, típicas de produtos farmacêuticos e na química fina¹²¹. Existe também um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de sodalitas e supercavidades α , cuja entrada constitui-se por anéis de seis átomos de oxigênio e diâmetro de 2,2 Å. A sodalita tem diâmetro de 6,6 Å¹²⁷.

Dentre os possíveis sítios de troca catiônica para as espécies de cobre da estrutura FAU os principais localizam-se: no sítio I, que fica no centro do prisma hexagonal (6 MR); no sítio II, localizado na face do anel de 6 membros (6MR) da cavidade β (sodalita); no sítio II', vizinho à face 6MR dentro da

cavidade β ; no sítio II*, vizinho à face 6MR, deslocado para dentro da cavidade α (supercavidade faujasita). Os sítios III e III' são vizinhos à face 4MR da cavidade β (dentro da cavidade α). Os sítios IV, V e U só estão presentes em amostras hidratadas. As localizações desses sítios encontram-se ilustradas na Figura 16¹²⁸.

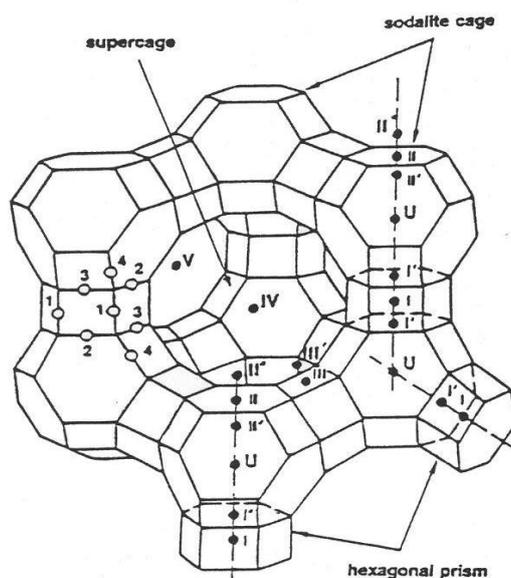


Figura 16. Estrutura da zeólita Y e seus respectivos pontos de troca catiônica¹²⁸.

As mesmas espécies presentes na estrutura MFI também estão presentes na estrutura FAU. Nesta topologia elas estabilizam-se preferencialmente nas cavidades mais estreitas, estando neste caso, parte dos íons de cobre pouco acessíveis, cercados por anéis hexagonais de oxigênios, o que limita a interação das espécies de Cu^{2+} com as moléculas reagentes^{129,130}.

A zeólita MCM-22 é um material sintético que foi elaborado em 1990 por pesquisadores da Mobil Oil corporation¹³¹. Sua estrutura é composta por dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO_4 (T = Si ou Al).

Na representação esquemática da Figura 17 encontra-se a

supercavidade central MWW O primeiro sistema é constituído por canais

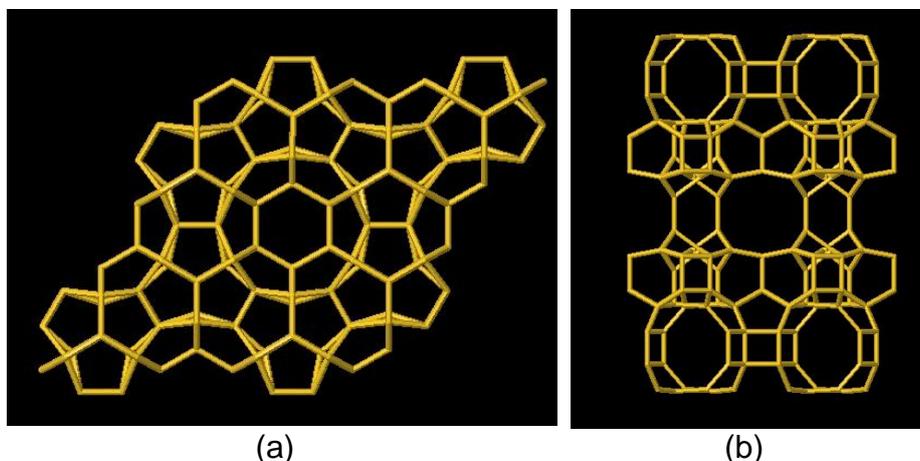


Figura 17. Estrutura da zeólita MCM-22. Em destaque os canais sinusoidais (a), e a supercavidade (b)¹²⁶.

senoidais bidimensionais de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$ e o segundo sistema é formado por empilhamento de supercavidades de doze membros, cujo diâmetro é de $7,1 \text{ \AA}$ e altura de $18,2 \text{ \AA}$. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$. A cela unitária tem simetria hexagonal e contém 72 átomos T, e sua altura é de $18,2 \text{ \AA}$ ¹³²

Diversos tipos de sítios de troca catiônica têm sido propostos para a estrutura da MCM-22¹³³, e eles podem ser classificados em dois grupos de acordo com a Figura 18: os sítios do tipo SI, SII e SIII, na supercavidade MWW com SI no centro do prima hexagonal, SII no centro do anel de 6 membros pertencente a uma das faces do prisma hexagonal, SII' correspondente ao deslocamento de SII para o interior da supercavidade MWW, SIII e SIII' que localizam-se no centro de um anel de 6 membros da supercavidade MWW, e ao deslocamento para o interior da mesma, respectivamente. No outro grupo temos SIV, que localiza-se no centro de uma anel de 5 membros, SIV' e SIV*,

que estão deslocados para fora e para dentro da cavidade MWW, respectivamente. SV está no centro de um anel de 5 membros que constitui o canal senoidal bidimensional e SV' corresponde ao deslocamento de SV para o centro do canal.

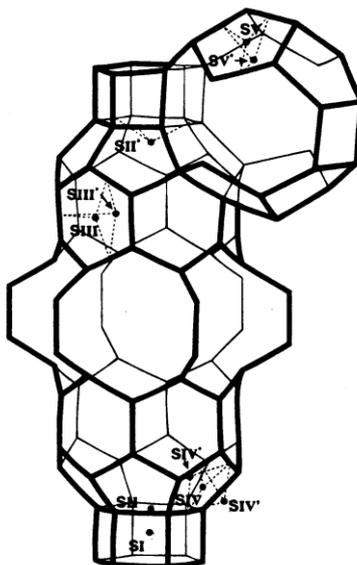


Figura 18: Sítios de troca possíveis na estrutura do zeólito MCM-22 ¹³³.

As espécies catiónicas de cobre inseridas na zeólita MCM-22 desempenham uma função como fase ativa em reações redox como no abatimento de NO_x, podendo também ser ativas em outras reações redox como na oxidação preferencial de CO em correntes ricas em H₂, foram identificadas por técnicas como FTIR, TPR e ESR (ressonância de spin eletrônico)¹³⁴.

As espécies ativas que geralmente se formam nas estruturas das zeólitas são: Cu²⁺ e Cu⁺ em sítios de troca, dímeros de [Cu-O-Cu]²⁺, e nanopartículas de CuO finamente dispersos nas paredes dos canais¹³⁵. Por

outro lado, agregados maiores de CuO, que levam à destruição local da cristalinidade da zeólita, precipitados de Cu(OH)₂ e cadeias poliméricas de [-Cu-O]_n, formadas no interior dos canais do suporte, estão entre as espécies que provocam desativação. A espécie pouco ativa Cu⁰, por sua vez, só se forma em altas temperaturas.

As espécies ativas de cobre que foram identificadas nas estruturas zeolíticas MFI, FAU e MWW apresentam a mais baixa temperatura de redução, T_α, nos ensaios TPR-H₂ em torno de 380°C para Cu²⁺ em sítios de troca, a espécie [Cu-O-Cu]²⁺ com T_α igual a 250-320°C, e CuO nanoparticulado finamente disperso nas paredes dos canais exibe T_α em 235°C¹³⁵. Esses valores de temperaturas são altos se comparadas com condições usuais da reação PROX. Daí a necessidade do uso de promotores eletrônicos como o CeO₂, para facilitar a redutibilidade das espécies de cobre nesses catalisadores.

Quanto ao ambiente em que as espécies catiônicas de cobre na estrutura zeolítica se torna mais estável, não há um comportamento uniforme. Assim, espécies pertencentes aos grupos de simetria C_{3V} e C_{4V} podem ocupar espaços diversos, dependendo da topologia da zeólita. Na estrutura MFI, por exemplo, essas espécies localizam-se preferencialmente em sítios de troca nas paredes dos canais mais largos, ao passo que na topologia FAU as mesmas espécies situam-se na maior parte nas cavidades mais estreitas, estando neste caso, parte dos íons de cobre pouco acessíveis, cercados por anéis hexagonais de oxigênios, o que limita a interação das espécies de Cu²⁺ com as moléculas reagentes. Quando se trata da topologia MWW, entretanto, as espécies catiônicas de Cu²⁺ trocadas localizam-se preferencialmente em sítios

do tipo II, III e IV, e se diferenciam umas das outras a depender do ambiente em que se encontram, localizando-se todas nas supercavidades ou nas cavidades cujos anéis tem 6 membros ao invés de 5 devido à grande proximidade de átomos de oxigênio neste último.

A formação das espécies ativas nas cavidades porém, ainda necessita de mais esclarecimentos. O que se sabe, atualmente, é que a presença de íons de metais facilmente redutíveis, ligados ao íon óxido, em sítios de troca pode favorecer a interação dessas espécies com a estrutura do suporte, o que resulta na formação de fortes campos eletrostáticos que levam à formação de complexos ativados de menor energia em fase gasosa a partir das espécies reagentes¹²¹, como é o caso da oxidação preferencial do CO na presença de H₂.

Deve-se também considerar que as estruturas de alguns suportes são mais propensas à estabilização de estados de oxidação não usuais, que pouco contribuem para a atividade. Por outro lado, topologias que dificultam o acesso das espécies reagentes aos sítios ativos, como nas estruturas que possuem cavidades ou canais muito estreitos resultam em baixa atividade¹³⁶. Portanto, esse conjunto de fatores estruturais dos suportes pode desempenhar um papel bastante relevante sobre o ciclo redox do Cu em diferentes meios, com reflexos sobre o mecanismo dominante na reação PROX .

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar, caracterizar e avaliar catalisadores à base de CuO/CeO₂ em diferentes suportes, visando a investigação da influência da natureza química e morfológica, e do tipo de matriz, sobre as propriedades destes catalisadores na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas oriundas do gás natural, ricas em H₂.

3.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar os precursores e/ou catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ preparados por diferentes métodos de síntese quanto às propriedades texturais, estruturais e químicas;
2. Avaliar a influência do método de preparação sobre a atividade dos catalisadores quando submetidos a condições da reação PROX;
3. Avaliar a influência do promotor CeO₂ sobre as características dos catalisadores;
4. Avaliar a influência de diferentes suportes: γ -Al₂O₃, hidróxidos duplos lamelares (LDHs) e zeólitas, sobre as fases ativas de cobre, em função das condições de preparação e ativação, em condições próximas das operacionais da reação PROX nas células a combustível PEMFC;
5. Avaliar a influência da presença de vapor d'água e CO₂ sobre a atividade e seletividade dos catalisadores Cu/CeO₂ em diferentes suportes.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃

Os catalisadores foram preparados de forma que a razão mássica nominal Cu/(Cu+Ce) fosse 0,20. Segundo a literatura¹³⁷, este valor é o que leva às melhores atividades na reação PROX. Para assegurar que a razão Cu/(Cu+Ce) seja igual a 0,2, os sais precursores foram pesados de modo a obter-se uma razão nominal Cu/(Cu+Ce) um pouco superior, em torno de 0,219, que representa uma margem de 9,5% para mais, como forma de assegurar a razão mássica próxima de 0,20. Os teores nominais, em massa de Cu, para os catalisadores Cu-Ce com Al, e sem Al, segundo a razão Cu/(Cu+Ce) de 0,219, foram de 12,78% e 17,78%, respectivamente, que equivale a uma proporção molar nominal para os óxidos metálicos de 0,73CuO: 1,18CeO₂: Al₂O₃.

Desta forma, todos os catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ foram preparados de modo a obter-se a proporção molar entre os óxidos de 0,73CuO: 1,18CeO₂: Al₂O₃, segundo os métodos da: (i) co-precipitação a quente dos nitratos; (ii) combustão, empregando uréia como combustível; e (iii) decomposição térmica em fase sólida dos precursores nitratos com ou sem alumina. Segundo o fornecedor, Aldrich, as aluminas empregadas variam quanto ao grau de acidez superficial. Estes métodos foram escolhidos pela maior simplicidade de aplicação e por envolver poucos reagentes, o que implica em menores custos e impacto ambiental.

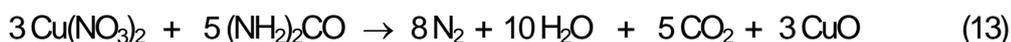
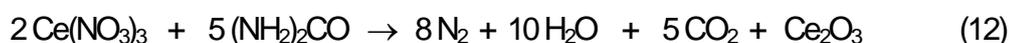
4.1.1 Método da coprecipitação

Foram misturadas quantidades molares previamente definidas dos sais precursores Cu(NO₃)₂.3H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, e Al(NO₃)₃.9H₂O, todos de grau PA.,

marca Across para obter a razão molar desejada entre os respectivos óxidos. Para isso, foram preparadas três soluções aquosas $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ da cada nitrato: 2,4301 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 20,11 mL de solução; 7,0646 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 32,24 mL de solução e 10,2973 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 27,45 mL de solução. As três soluções foram misturadas- formando uma solução multicomponente, que foi aquecida em placa, com agitação constante até 80°C . Paralelamente, 650 ml de uma solução $0,64 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{NaOH}(\text{aq})$ é aquecida próximo à fervura. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota a solução multicomponente dos nitratos, mantendo a temperatura em 95°C sob agitação por 1 hora. Em seguida a mistura permaneceu em repouso por 12 h, foi filtrada, e o precipitado lavado com água deionizada e acetona até $\text{pH} = 7$ no filtrado. O filtrado foi seco em estufa a 110°C por 12 h e calcinado, em seguida, a 500°C por 4 horas^{138,139}.

4.1.2 Método da combustão

Os sais precursores de nitratos e uréia foram misturados para se obter a mesma proporção molar definida na seção 4.1, segundo as equações:



Os precursores foram misturados com uma mínima quantidade de água para formar uma pasta homogênea em cadinho de porcelana. Em seguida, esse sistema foi posto em mufla a 400°C em ar atmosférico, permanecendo por 15 minutos adicionais, para a remoção de resíduos carbônicos¹⁴⁰.

4.1.3 Método da decomposição térmica a seco

Os precursores foram misturados para se obter as quantidades molares definidas para a mistura de óxidos metálicos citados no item 4.1.1. Quatro catalisadores foram preparados por este método, de acordo com os respectivos precursores: (I) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Al_2O_3 PA (Aldrich) com acidez superficial fraca; (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Al_2O_3 PA (Aldrich) com acidez superficial forte. A área superficial específica das duas aluminas, $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e o grau de acidez superficial, foram fornecidos pelo fabricante; (III) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, e (IV) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Neste 4º catalisador, sem Al, a razão molar nominal entre os óxidos foi mantida em $0,73\text{CuO} : 1,18\text{CeO}_2$.

Os precursores pesados foram previamente homogeneizados antes do tratamento térmico, adicionando-se 3 mL de água para garantir boa dispersão. A mistura foi acondicionada em cápsula de porcelana e aquecida em placa com homogeneização constante com um bastão de vidro, quando após 30 minutos de aquecimento resultou num gel de coloração verde-azulada a uma temperatura de 200°C . Esse material foi posteriormente resfriado e mantido em estufa a 110°C por 12 h. Em seguida a cápsula de porcelana contendo o material resultante foi à mufla para calcinação a 500°C por 4 h^{141,142,143}.

Os sólidos resultantes das três técnicas de síntese foram macerados e peneirados a 80 *mesh*. O esquema que segue na Figura 19 ilustra os métodos acima descritos.

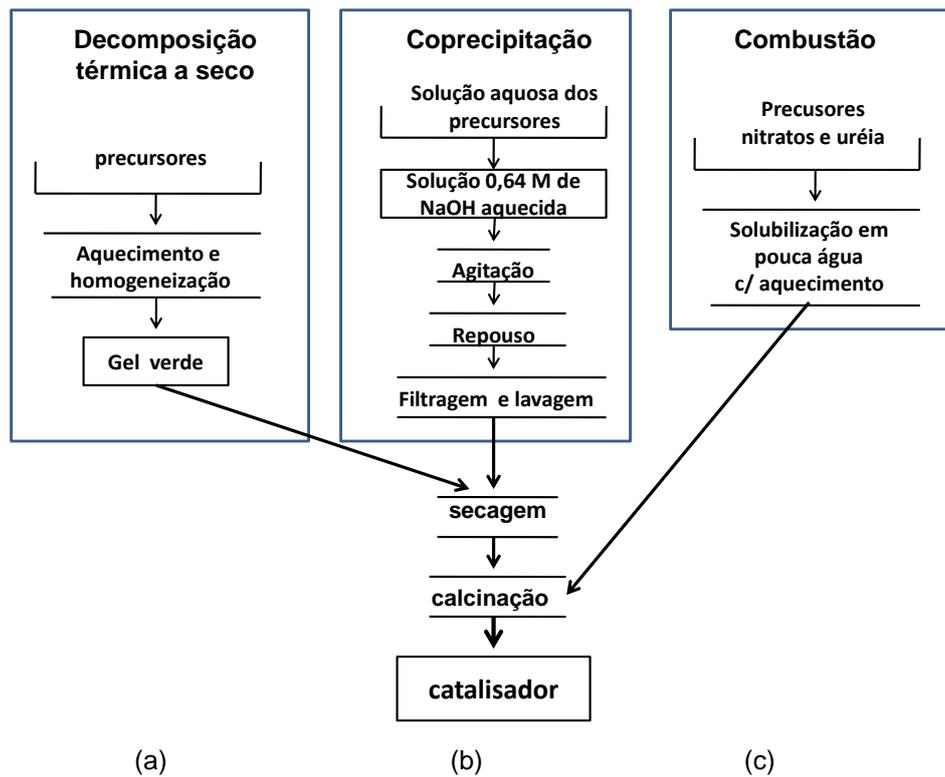


Figura 19. Fluxogramas das sequências de preparação pelas vias da decomposição térmica (a), coprecipitação (b), e combustão (c).

A identificação dos catalisadores, com os precursores e métodos empregados em sua preparação, é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Códigos dos catalisadores Cu-Ce-Al-O com os respectivos precursores e métodos de preparação.

Amostra	Precusores	Método de preparação
DC(Al_2O_3 -f)	Nitratos de Cu e Ce, e Al_2O_3 *	Decomposição
DC(Al_2O_3 -F)	Nitratos de Cu e Ce, e Al_2O_3 **	Decomposição
DC(Cu,Ce,Al)	Nitratos de Cu, Ce e Al	Decomposição
DC(Cu,Ce)	Nitratos de Cu e Ce	Decomposição
CP	Nitratos de Cu, Ce e Al	Coprecipitação
CB	Nitratos de Cu, Ce e Al, e Uréia	Combustão

(*) alumina fracamente ácida; (**) alumina fortemente ácida.

4.2 Preparação dos catalisadores suportados em hidróxidos duplos lamelares(LDH)

4.2.1 CuMgAl-LDH

O primeiro catalisador suportado na hidrotalcita, CuMgAl-LDH, foi preparado pelo método da coprecipitação a partir dos nitratos de Cu, Mg e Al hidratados, fornecidos pela Vetec, obedecendo a razão molar Cu:Mg:Al igual 0,8:1:1. Essa proporção visa manter a razão molar Cu(II)/Mg(II) ≤ 1 , pois esta é a faixa que permite a inserção dos cátions Cu(II) na estrutura octaédrica regular na camada do tipo da brucita, de modo a favorecer a superposição dos orbitais do cátion e do ligante CO^{112,113}. Desta forma, uma solução aquosa de 0,05 mol.L⁻¹ de Mg(NO₃)₂, 0,05 mol.L⁻¹ de Al(NO₃)₃ e 0,04 mol.L⁻¹ de Cu(NO₃)₂ preparadas com 70 mL de água deionizada, foi adicionada gota-a-gota a um balão volumétrico de 100 mL contendo uma solução de carbonato de sódio (0,090 mol.L⁻¹) e avolumado em água deionizada. A solução multicomponente pré-aquecida a 60°C e aferido ao volume foi transferida para um béquer e o precipitado foi agitado vigorosamente, com o pH do meio mantido em 11 por meio de uma solução 3,5 mol.L⁻¹ de NaOH. Em seguida, a solução foi agitada durante 1 hora a 60°C, logo após, permaneceu sem agitação à mesma temperatura por mais 24 h para maturação. O gel resultante foi envelhecido por 18 h a 65°C. O sólido foi filtrado, lavado com água deionizada até pH = 10, seco em estufa a 100°C, e peneirado a 80 mesh¹⁴⁴.

4.2.2 Ce/CuMgAl-LDH

O segundo catalisador suportado na hidrotalcita, Ce/CuMgAl-LDH, foi preparado a partir do catalisador preparado segundo o item 4.2.1. Inicialmente, 1,5 g

do catalisador CuMgAl-LDH foi calcinado a 500°C durante 8 horas sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de ar sintético, a fim de obter a respectiva mistura de óxidos. A fim de adicionar 10% de cério ao material calcinado, o mesmo foi misturado com uma solução de complexo [Ce(EDTA)]⁻, preparada à temperatura ambiente a partir de uma massa pré-determinada de Ce(NO₃)₃.6H₂O, fornecido pela Vetec, com o pH ajustado em 10,5 por meio de uma solução aquosa 3,5 mol.L⁻¹ de NaOH, e mantida sob agitação vigorosa durante 24 horas à temperatura ambiente¹⁴⁵. Após este período, o sólido foi separado por centrifugação, lavado até pH = 10, seco em estufa durante 24 h a 100°C, triturado e peneirado a 100 mesh.

4.3 Preparação dos catalisadores Cu/ zeólitas

4.3.1 Preparação das zeólitas

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada por um método adaptado do padrão IZA (*International Zeolite Association*)¹⁴⁶. O método de preparação da zeólita MCM-22 seguiu o procedimento de Mascarenhas et al.¹⁴⁷. A zeólita Y (SiO₂/Al₂O₃ = 27) foi obtida comercialmente da Wessalith.

4.3.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5

Iniciou-se a síntese da zeólita ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 30) pelo preparo do gel de sementes: adicionou-se 0,69 g de hidróxido de sódio (Synth PA) e 5,76 mL de hidróxido de tetrapropilamônio 1 mol.L⁻¹ (TPAOH Aldrich) em 35,5 mL de água destilada. A esta solução, foram adicionados 4,96 g de SiO₂ Aerosil 200 (Degussa) sob agitação vigorosa. O gel formado foi mantido sob agitação por 1 h e envelhecido por 16 h à temperatura ambiente. Na preparação do gel de síntese, dissolveram-se

0,44 g de NaOH (Synth PA) e 2,35g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec PA) em 43,4 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação vigorosa e, em seguida, adicionou-se 3,53 g de SiO_2 Aerosil 200 (Degussa), permanecendo sob agitação por 1 h. Após este período, ainda sob agitação magnética, adicionou-se todo o gel de sementes permanecendo em agitação por mais 1 h. O gel obtido foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável com copo interno de Teflon®, levado a tratamento hidrotérmico a 180°C por 3 dias. Após este período, o autoclave foi resfriado e o produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco a 80°C por 24 h, peneirado a 100 mesh e então calcinado a 500°C por 3 h em fluxo de ar sintético.

4.3.1.2 Síntese da zeólita MCM-22

A zeólita MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) foi preparado dissolvendo-se 4,63 g de nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, PA), em 100 mL de uma solução de NaOH 0,40 mol.L⁻¹, que foi mantida sob agitação mecânica por 20 min ou até completa dissolução dos sais. Após este período 12,5 mL de hexametilenoimina (HMI) foi adicionada gota a gota a partir de uma bureta, em um tempo total de 40 min. A esta mistura foi adicionada sílica Aerosil 200 (Degussa) em 30 min, sob agitação vigorosa. Este gel, de composição nominal $4,5\text{Na}_2\text{O}:30\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:18\text{HMI}:900\text{H}_2\text{O}$, foi amadurecido à temperatura ambiente, por 30 min sob agitação contínua. Posteriormente, foi medido o pH e então colocado em uma autoclave e submetido a tratamento hidrotérmico estático a 150°C por 10 dias. O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco a 80°C por 24h. Em seguida, o produto foi aquecido da temperatura ambiente até 500°C, com uma taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, sob vazão de 50 mL.min⁻¹ de argônio, sendo mantido nesta temperatura por 12 h. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 580°C, na

mesma taxa, ainda sob vazão de argônio, que foi depois substituído por oxigênio e mantido nesta temperatura por 6 h ¹⁴⁷.

4.3.1.3 Incorporação do cobre nas zeólitas

Para a incorporação dos cátions Cu(II) nas zeólitas obedeceu-se a razão molar Cu/Al = 1,0. Utilizou-se o método da troca iônica com os zeólitos ZSM-5 (topologia MFI), MCM-22 (topologia MWW) e Y (topologia FAU), e a codificação dos catalisadores foi Cu-ZSM-5, Cu-MCM-22 e Cu-Y, respectivamente.

Para cada catalisador, uma massa de 1,5 g da respectiva zeólita foi adicionada a uma solução preparada dissolvendo-se 0,1845 g Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck, PA) em 100 ml de água deionizada. O pH final foi ajustado com NH₄OH para 7,5 a fim de favorecer uma maior incorporação de cobre. Esta mistura foi agitada por 24 h. Os sólidos foram filtrados, lavados com água deionizada, secos a 70°C por 8 h e calcinados a 350°C por 3 h em fluxo de 15 ml.min⁻¹ de ar sintético.

4.3.1.4 Influência da razão molar Cu/Ce

Os catalisadores Ce/Cu-ZSM-5 com diferentes razões Cu/Ce foram preparados via impregnação úmida, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Razões molares Cu:Ce utilizadas para preparar os catalisadores Cu:Ce-ZSM-5.

Catalisadores	Razão Cu:Ce
Cu4:Ce1-ZSM-5	4:1
Cu3:Ce2-ZSM-5	3:2
Cu2:Ce3-ZSM-5	2:3
Cu1:Ce4-ZSM-5	1:4

Para 1,5 g de ZSM-5 foi utilizado 50 mL da solução multicomponente de nitratos de Cu e Ce com a razão molar desejada, preparada pelo método utilizado no item 4.3.1.3.

As suspensões foram secas em um evaporador rotativo e, em seguida, os sólidos foram aquecidos da temperatura ambiente até 500°C, com taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, sob vazão de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio e, posteriormente, o gás foi trocado por ar sintético, permanecendo nesta temperatura por 3 h.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 Análise elementar

Foram empregadas três técnicas para a determinação dos analitos metálicos: (i) espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) para os catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃, (ii) fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) para os catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH, e (iii) espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para Cu/zeólita e Cu-Ce/zeólita.

4.4.1.1 Análise elementar para os catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃

A análise elementar por FRX por dispersão de comprimento de onda (WD) foi realizada utilizando-se um equipamento Shimadzu XRF-1800, operando uma corrente de 95 mA e tensão de 40 kV, e fonte de radiação de ródio. A curva analítica foi construída variando os teores dos elementos desejados em padrões de concentração de 5-30% para o CuO, 10-90% CeO₂, e 5-60% Al₂O₃, em 5 pontos. Os óxidos puros foram pesados, triturados, homogeneizados e secos a 100°C, em

seguida prensados a 300 kgf.cm^{-2} para formar pastilhas com 1 g cada. A relação dos padrões encontram-se na Tabela 4. Os coeficientes de correlação das curvas analíticas foram 0,9887 para o Al_2O_3 , 0,9920 para o CuO , e 0,9951 para o CeO_2 .

Tabela 4. Composição em % de massa dos padrões utilizados nas curvas de calibração nas análises de FRX dos catalisadores Cu-Ce-Al-O.

Óxido	Porcentagem em massa				
CuO	5	10	15	20	30
CeO ₂	90	70	50	30	10
Al ₂ O ₃	5	20	35	50	60

4.4.1.2 Análise elementar para os catalisadores Cu-LDH

Com a finalidade de verificar a composição real dos catalisadores, foi utilizada a técnica analítica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) pelo método semiquantitativo (*qualiquanty*). Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, marca Shimadzu, modelo EDX-720, com fonte de radiação de ródio.

4.4.1.3 Análise elementar dos catalisadores Cu/zeólita

A análise elementar foi realizada por espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A fim de determinar as concentrações de cobre, alumínio e sódio, cerca de 0,2 g de cada amostra foram secas e dissolvidas com 3 mL de HNO_3 (Merck PA), 3 mL de HF (Merck 40%) e 2 gotas de HClO_4 (Mallinckrodt PA, 70%) em cadinho de Teflon®. O cadinho foi aquecido em banho de areia até a secura. A adição de ácidos seguida de evaporação foi repetida até a completa dissolução da amostra. Aos sais formados foram adicionados cerca de 5 mL de

HNO₃ 1% (v/v) e a solução final foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e seu volume completado com HNO₃ 1% (v/v). Da solução neste balão foram tomadas alíquotas e diluídas para volumes adequados de modo que as concentrações dos analitos estivessem na faixa de 10 mg.L⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado, Varian Vista Pro com configuração axial. As linhas de emissão utilizadas para Cu, Al e Na foram respectivamente 324, 396, e 589 nm.

4.4.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores foram coletados em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com ânodo de cobre e monocromador de grafite, operando com uma radiação CuK α a uma tensão de 40kV, 30 mA de corrente, numa faixa de 5 a 80° (2 θ). As fases cristalinas presentes em cada amostra foram determinadas por comparação com os difratogramas padrão, disponíveis na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

O tamanho de cristalito foi estimado pelo alargamento da linha de difração mais intensa, utilizando a equação de Scherrer.

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta, \quad \text{onde:}$$

D = tamanho do cristalito em Å

K = 0,9 (representa o fator de forma)

β = é a largura da meia altura, em radianos

λ = é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418 Å)

θ = representa o ângulo, em radianos, de difração de Bragg (que deriva da

divisão do valor de 2θ , lido no difratograma, por 2).

4.4.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa- (TG/DTG)

As análises de termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) foram realizadas num equipamento Shimadzu TG 50, com aproximadamente 5,0 mg de amostra, numa taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de N_2 de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, até 600°C para os catalisadores $\text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nas análises de TG/DTG das amostras de LDH a região de temperaturas investigada foi de $25\text{-}1.000^{\circ}\text{C}$, mantidas as demais condições.

4.4.4 Redução termoprogramada (TPR)

As medidas foram realizadas em um equipamento Chemisorb 2720 Pulse Chemisorption System Micromeritics acoplado a um termopar. Nesta técnica, uma massa de 20 mg do catalisador $\text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ou 50 mg de CuMgAl-LDH , ou 100 mg de Cu/zeólita é pré-tratada a 350°C , por 1 h com ar sintético em um fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para garantir que todo o cobre permaneça como Cu^{2+} antes da reação com o H_2 .

Após resfriamento até a temperatura ambiente, o fluxo de ar foi substituído pela mistura redutora (10% em mol H_2 , balanço Ar; White Martins), gás de referência Ar 5.0 analítico White Martins, sob um fluxo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Sob esta condição, a temperatura da amostra foi aumentada numa taxa linear de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 1.000°C , à medida que o consumo de hidrogênio era monitorado pelo detetor de condutividade térmica (DCT)

4.4.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer modelo spectrum BX, empregando pastilhas de KBr como dispersante, com diversos teores em massa de catalisador: 0,1% para os catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃, 1% para catalisadores de cobre suportados em zeólitas, e para os catalisadores CuMgAl-LDH empregou-se um acessório para reflectância difusa (DRIFTS) acoplado ao espectrômetro de infravermelho. As atribuições das principais bandas de absorção das espécies adsorvidas foram feitas de acordo com Nakamoto⁸⁴ e outros autores^{53,80,83}.

4.4.6 Determinação de propriedades texturais por adsorção de N₂

A textura e a porosidade dos sólidos catalíticos são características importantes para a compreensão do seu comportamento cinético. Uma caracterização textural básica exige a determinação de parâmetros como área específica, volume de poros e distribuição de volume de poro. Os mesmos foram determinados a partir das isotermas de fisissorção de N₂ pelo método BET.

As isotermas de adsorção de N₂ foram coletadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Os catalisadores foram submetidos a degaseificação a vácuo (50 µmHg) e aquecimento a 350°C por 3 h para a remoção de impurezas fisissorvidas. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) e a distribuição do volume médio de poro (d_p) foram obtidas através da análise das isotermas empregando-se os métodos de BET e BJH.

Na determinação das áreas superficiais específicas (S_{BET}) usou-se a equação de BET (*Brunnauer-Emmett-Teller*), uma derivação do modelo cinético de adsorção de Langmuir para adsorção. Para a determinação da distribuição do volume médio

de poro (d_p) utilizaram-se as isotermas de adsorção/dessorção, obtidas pelo método desenvolvido por *Barret, Joyner e Halenda* (BJH)¹⁴⁸.

A determinação do tamanho médio de partícula dos materiais (diâmetro médio equivalente) foi feita através da Equação 36, que relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e área superficial BET⁶⁴

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \cdot S_{BET}}$$

em que,

D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (nm)

ρ_T é a densidade teórica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

S_{BET} é a área superficial BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

Os parâmetros avaliados na técnica foram: área superficial específica, diâmetro e volume de poro, área e volume de microporos e diâmetro médio de partícula.

4.5 Testes catalíticos

Antes dos testes catalíticos os catalisadores foram ativados por processos distintos, de acordo com as matrizes que serviam de suporte para a fase ativa:

a) catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ativação em fluxo de gás He a 100%, com uma vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura de 400°C e intervalo de tempo de 1 h;

b) catalisadores suportados em MgAl-LDHs

A ativação foi feita mantendo temperatura de 300°C , por 1h, sob fluxo de H_2 puro e vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

c) catalisadores suportados em zeólitas

Ativação em fluxo de He puro, numa vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a 500°C por 1 h.

Na Figura 20 está representado um esquema resumido do teste catalítico. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo de vidro borossilicato em forma de U em bancada acoplado a um forno e termopar, empregando-se 100 mg de catalisador.

A alimentação do reator foi controlada em um sistema denominado “multitestecat”, constituído de válvulas reguladoras de ajuste fino para cada mistura gasosa e uma válvula central para controlar a vazão da mistura reacional que alimenta o reator. Os efluentes do reator foram analisados *on line* em um cromatógrafo a gás modelo Clarus 500 da Perkin Elmer, operando uma coluna

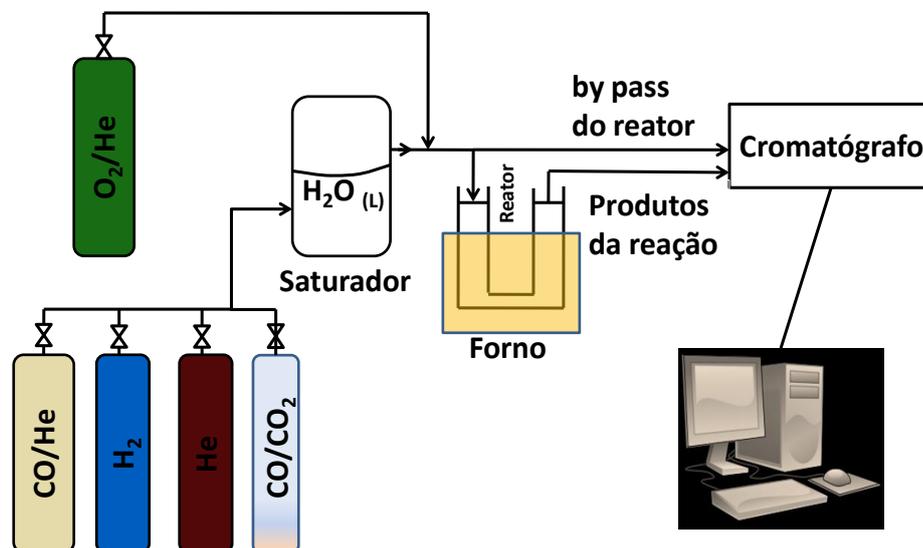


Figura 20. Esquema do teste catalítico para avaliar a atividade dos catalisadores na oxidação seletiva do CO

capilar Carboxen 1010 (30 m x 0,32 mm) para detecção de CO, H₂, O₂, N₂, e CH₄, a uma temperatura de 35°C , com um detector de condutividade térmica (DCT),

operando a uma temperatura de 140°C, tendo o He como gás de arraste.

A composição molar da mistura reacional que alimentou o reator foi H₂ 70%, CO 1,0%, O₂ 1%, e balanço em He. Para avaliar a influência do vapor d'água usou-se uma mistura cuja composição molar foi H₂ 67%, CO 1%, O₂ 1%, H₂O 3%, e balanço em He. Com o auxílio de um saturador, o vapor d'água foi introduzido na mistura reacional via arraste com a corrente de CO, H₂ e He sem o O₂. Para os testes na presença de vapor d'água e CO₂ a composição da mistura reacional foi H₂ 67%, CO 1%, O₂ 1%, H₂O 3%, CO₂ 10%, e balanço em He. Para ser assegurado o teor de 3% de H₂O, o saturador permaneceu imerso num banho térmico a uma temperatura constante de 23,8°C. A pressão de vapor a esta temperatura foi calculada a partir da equação de Antoine¹⁴⁹. O sistema de alimentação de gases foi composto por: 10% O₂/He (Air Products), H₂ puro (Aga), He puro (White Martins), 14,93% CO/He (Aga) e 10% CO/CO₂ (Aga).

As conversões foram calculadas com base no consumo de CO na mistura reacional. Para o cálculo da conversão utilizou-se a equação E2.

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_0 - [CO]_t}{[CO]_0} \times 100 \quad (\text{E2})$$

em que [CO]_t é a concentração de CO na saída do reator a uma dada temperatura; e [CO]₀ é a concentração de CO no branco (reator em *by pass*).

A seletividade utilizada neste trabalho, expressa em porcentagem, define-se como a razão entre o número de mol CO que foi convertido e o dobro do total de número de mol de oxigênio convertido, multiplicado por 100, equação E3.

$$S_{CO}(\%) = (1/2) \times \frac{[CO]_0 - [CO]_t}{[O_2]_0 - [O_2]_t} \times 100 \quad (E3)$$

onde $[O_2]_0$ representa a concentração de O_2 na mistura antes da reação (com o reator em *by pass*) e $[O_2]_t$ é igual à concentração de oxigênio no efluente em qualquer temperatura. Desta forma, a fórmula para o cálculo da seletividade foi expressa como uma medida da preferência pela oxidação do CO em detrimento da oxidação do H_2 , evitando distorções como seletividades de 100% ao longo do todo o intervalo de temperaturas do teste, caso seletividade fosse adotada a como a razão entre o número de mol de CO_2 formado e o número de mol de CO convertido, vezes 100, uma vez que metanol e metano não foram detectados como produtos de reação ao longo do teste.

Após a ativação, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de 100 mL.min⁻¹ de uma mistura reacional de composição fixa a uma velocidade espacial GHSV de 30.000 h⁻¹. Uma vez em que o sistema encontrava-se no estado estacionário, variando a temperatura, obteve-se uma média a partir de triplicatas das medidas de consumo dos reagentes.

Para os catalisadores suportados em $\gamma-Al_2O_3$ e nas zeólitas o intervalo de temperaturas variou entre 50-400°C e 50-500°C, respectivamente, com as medidas tomadas a cada 50°C. Já para os catalisadores suportados nas LDHs o teste catalítico foi realizado numa faixa de temperatura de 50 a 290°C em intervalos de temperatura de 40°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores suportados em γ -Al₂O₃

5.1.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 5 encontram-se os resultados da análise elementar por fluorescência de raios-X dos catalisadores preparados pelos métodos da decomposição térmica (DC), coprecipitação (CP) e combustão (CB). Os valores da razão Cu/(Cu+Ce), obtidos a partir dos dados da análise elementar, foram inferiores a 0,20, que é o valor que, segundo a literatura¹³⁷, leva às melhores atividades na reação PROX. Entretanto, esses valores, são muito próximos de 0,20, e diferenciam-se muito pouco entre se, o que indica a provável formação de soluções sólidas nos seis catalisadores^{37,150}.

Tabela 5. Codificação, teores de Cu e Ce, e razões mássicas Cu/(Cu+Ce), dos catalisadores preparados pelas vias da decomposição térmica, coprecipitação e combustão.

Catalisador	%Cu	%Ce	Cu/ (Cu+Ce)
DC(Al ₂ O ₃ -f)	11,175	48,317	0,19
DC(Al ₂ O ₃ -F)	11,159	49,220	0,18
DC(Cu,Ce,Al)	10,281	44,320	0,19
DC(Cu,Ce)	22,926	57,508	0,16
CP	9,450	47,877	0,16
CB	10,161	44,572	0,19

(f) alumina fracamente ácida; (F) alumina fortemente ácida.

5.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios-X referentes aos catalisadores preparados pelos três métodos. Em todos eles foram detectados picos de difração em $28,5^\circ$ e 48° 2θ , correspondentes à fase cúbica da cerianita¹⁵¹, CeO_2 (ICSD 28709), com estrutura típica da fluorita, além dos picos em 2θ igual a 34° e 57° , correspondentes aos planos cristalográficos (200) e (222) de CeO_2 , respectivamente, em conformidade com resultados disponíveis na literatura^{43,49,152}. A ausência de picos referentes a fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica que esse material não se encontra de forma organizada, o que era esperado pois há controvérsias quanto sua estrutura cristalina⁹⁴. Picos referentes à fase tenorita, CuO (ICSD 26715) em $35,5^\circ$ e em 39° 2θ também foram observados nos catalisadores $\text{DC}(\text{Cu,Ce,Al})$, $\text{DC}(\text{Cu,Ce})$, CP e CB .

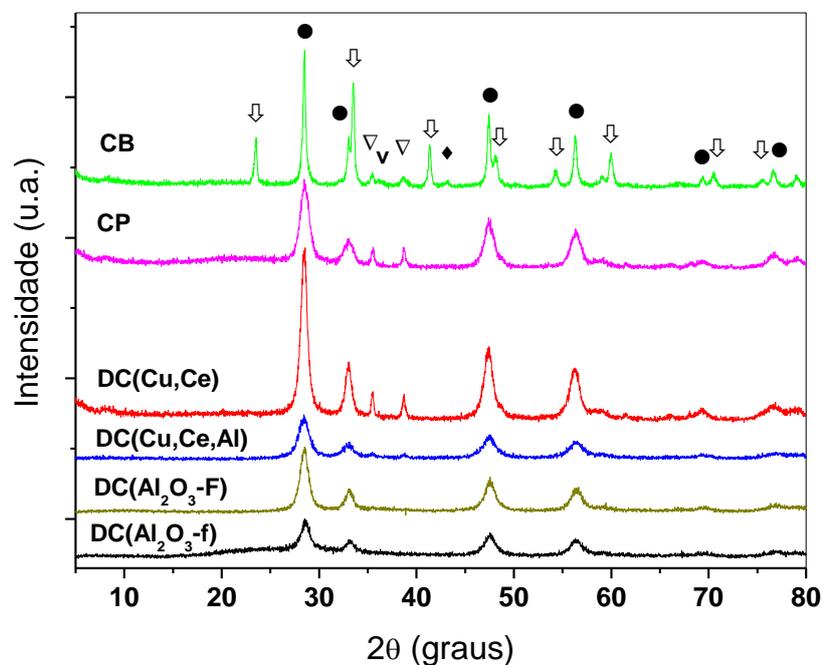


Figura 21. Difratomogramas de raios-X referentes aos seis catalisadores. Os símbolos indicam: ●, CeO_2 ; ◆, Cu^0 ; ▽, CuO ; ▼, Cu_2O ; e ⇩, $\text{Ce}(\text{AlO}_2)_3$.

No difratograma de raios-X das amostras DC(Al_2O_3 -f) e DC(Al_2O_3 -F) não se observam picos de difração em 35° e $39^\circ 2\theta$, relativos às fases que contém Cu. Há diversas propostas que tentam explicar como a interação CuO-CeO₂ leva ao não aparecimento dos picos de CuO, sem que haja uma explicação consensual. Alguns autores sugerem que o CuO permanece altamente disperso em clusters de CeO₂⁴⁹, enquanto outros defendem a idéia de que o CuO permanece na interface entre as fases dos dois óxidos¹⁵³. Há, porém, alguns que defendem a idéia da formação de uma solução sólida onde pequena parte do Cu²⁺ se incorpora na superfície da estrutura do CeO₂¹⁵⁰.

Os tamanhos de cristalitos calculados pela equação Scherrer estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6. Diâmetro de cristalito das principais fases de Ce e Cu dos catalisadores.

Catalisador	Catalisador	D_c CeO₂ (nm)	D_c CuO (nm)
DC(Al_2O_3 -f)	Cu/Ce/O/ Al_2O_3	6,2	-
DC(Al_2O_3 -F)	Cu/Ce/O/ Al_2O_3	7,4	-
DC(Cu,Ce,Al)	Cu/Ce/Al/O	5,6	15,1
DC(Cu,Ce)	Cu/Ce/O	9,9	21,4
CP	Cu/Ce/Al/O	6,4	13,7
CB	Cu/Ce/Al/O	27,3	16,0

A ausência de picos de CuO ou o alargamento dos mesmos em amostras preparadas pela decomposição térmica de coprecipitação, DC(Al_2O_3 -f), DC(Al_2O_3 -F) e CO, respectivamente, indicam que a presença de Al favoreceu a formação de cristalitos de tamanho reduzido de CuO e uma melhor dispersão de suas fases no CeO₂, cujo tamanho de cristalito nessas amostras é inferior a 7,4 nm. Acrescente-se

que o catalisador CP, apesar de apresentar tamanho de cristalito de CuO de 13,7 nm, também apresentou tamanho de cristalito de CeO₂ bastante reduzido, 6,4 nm, o que revela a eficiência do método da coprecipitação, sob condições mais controladas que o da decomposição térmica, na formação de cristalitos facilmente dispersos na γ -Al₂O₃. Por outro lado, no catalisador DC(Cu,Ce), sem alumínio, o tamanho de cristalito de CeO₂, chegou a 9,9 nm e o de CuO foi 21,4 nm. Isso comprova que a γ -Al₂O₃ deve ter desempenhado um papel importante na formação de cristalitos de CeO₂ e CuO de tamanho reduzido.

O tratamento térmico das amostras também revelou-se determinante para a formação de cristalitos de dimensões nanométricas. Os materiais calcinados a 500°C foram os que apresentaram valores de diâmetro de cristalito de CuO e CeO₂ menores, à exceção do catalisador sem alumínio, DC(Cu,Ce). Por sua vez, o catalisador CB, submetido à temperatura de 400°C durante o processo de combustão da uréia, apresentou os maiores diâmetros de cristalito de CuO e CeO₂, 16,0 nm e 27,3 nm, respectivamente, apesar da presença de alumínio na sua composição química. Isso ocorreu, provavelmente, em função da alta temperatura de combustão da uréia. Sendo este processo vigoroso e de difícil controle, deve ter levado à formação de partículas maiores de CuO e CeO₂, devido à sinterização⁵⁵.

No difratograma do catalisador CB foi verificada a presença de picos de difração de baixa intensidade atribuídas às fases de Cu⁰ e Cu₂O em $2\theta = 43,32^\circ$ e $36,50^\circ$, respectivamente. A presença de um agente redutor (a uréia) durante a síntese pode ter promovido a redução de uma parte dos íons Cu²⁺ a Cu⁺ ou cobre metálico. Além disso, no mesmo catalisador foram detectados picos de difração bem definidos em $23,40^\circ$, $33,49^\circ$, $41,45^\circ$, $48,38^\circ$ e $60,01^\circ$ 2θ , referente à formação da fase do aluminato de cério tetragonal, Ce(AIO₂)₃ (ICSD 72558)¹⁵⁴, evidenciando um

alto nível de organização do sólido. o que não contribui muito para a atividade em PROX pois essa reação ocorre preferencialmente nos defeitos da estrutura^{153,155}. Como não foram detectadas fases referentes a outros compostos de Al nesta amostra, e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foi utilizada como precursora na síntese, mas sim o nitrato de alumínio, é provável que o aluminato de cério, $\text{Ce}(\text{AlO}_2)_3$, se constitua a própria matriz que suporta a fase ativa no catalisador CB. É sabido que o aluminato de cério não é capaz de estocar O_2 ¹⁵⁴ e isso não favorece o ciclo redox do Cu e a atividade catalítica. Os picos bastante estreitos relativos à presença de fases de CuO e CeO_2 em 35° e $39^\circ 2\theta$, respectivamente, neste material indicam a formação de aglomerados massivos destas fases, proporcionados pela combustão, o que também não é interessante do ponto de vista da catálise em PROX, pois estas fases pouco interagem entre si³⁷.

5.1.3. Isotermas de Adsorção

A partir das isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores na Figura 22 foram obtidos os valores das áreas específicas (S_{BET}), volume de poros (V_{P}), diâmetro de poros (d_{P}), e diâmetro de partícula pelo método de BET. Os resultados da análise das propriedades texturais como a distribuição de tamanho de poros e área superficial específica, dentre outros, encontram-se na Tabela 7.

As isotermas dos catalisadores preparados pelas três técnicas revelaram que os catalisadores à base da mistura de óxidos metálicos, $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentam-se majoritariamente mesoporosos. Segundo a classificação da IUPAC⁶⁴ descrita no Anexo, as isotermas dos catalisadores $\text{DC}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f})$, $\text{DC}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F})$ e $\text{DC}(\text{Cu,Ce,Al})$ podem ser consideradas como do tipo IV, e são típicas de óxidos inorgânicos porosos¹⁵⁶. Já as dos catalisadores $\text{DC}(\text{Cu,Ce})$, CP e CB são do tipo III,

que é característica de material não poroso ou macroporoso.

O *loop* de histerese presente nas isotermas dos materiais DC(Cu,Ce) e CB é do tipo H3, o qual está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda⁶⁴. A distribuição de diâmetro de poros dessas

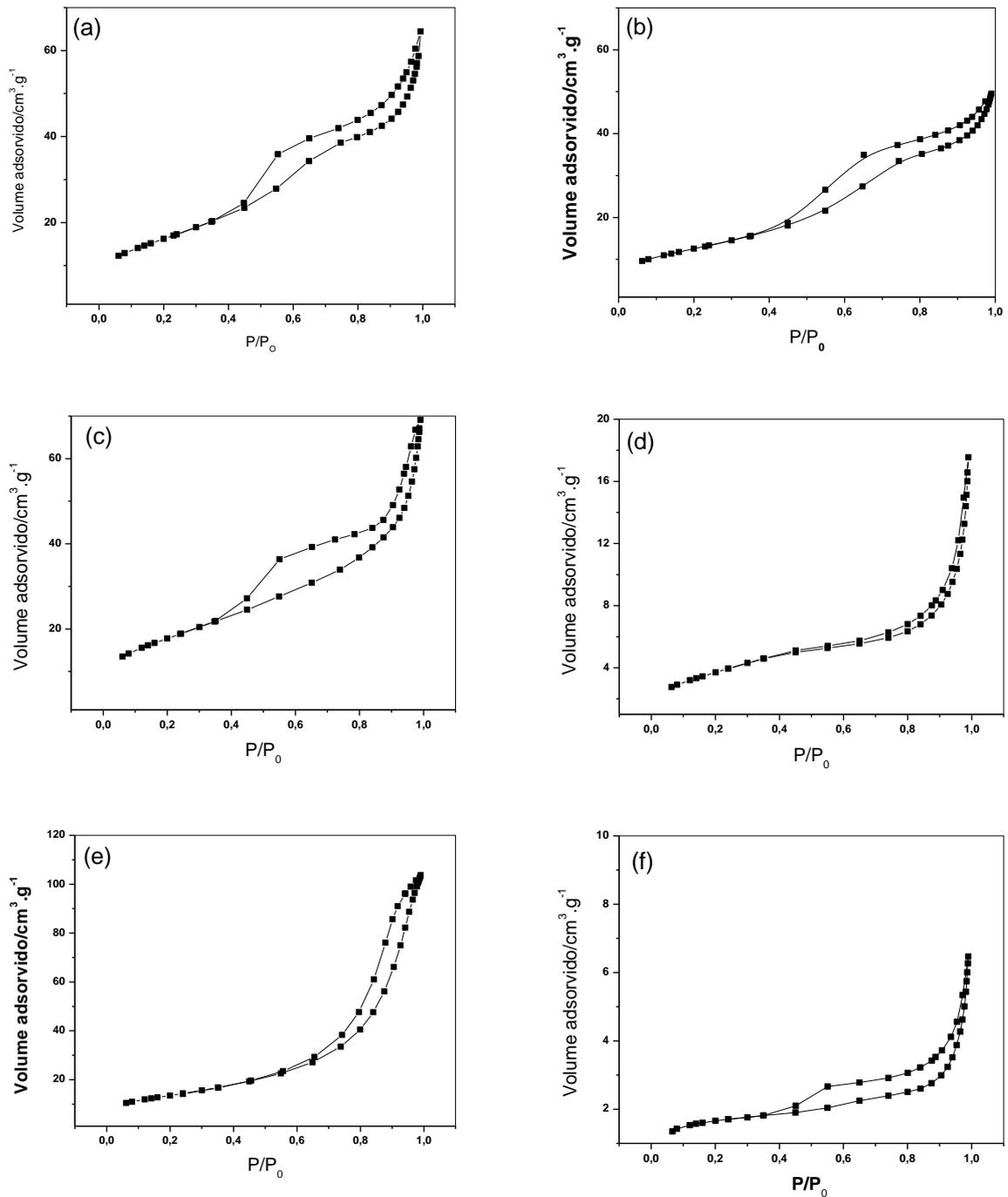


Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores: (a) DC(Al₂O₃-f), (b) DC(Al₂O₃-F), (c) DC(Cu,Ce,Al), (d) DC(Cu,Ce), (e) CP e (f) CB, respectivamente.

amostras é bimodal e apresenta-se numa faixa bastante ampla (3-90 nm), sendo constituídas de mesoporos menores até macroporos, porém com predominância de mesoporos maiores, vide Figura 23. O catalisador CP apresenta uma distribuição

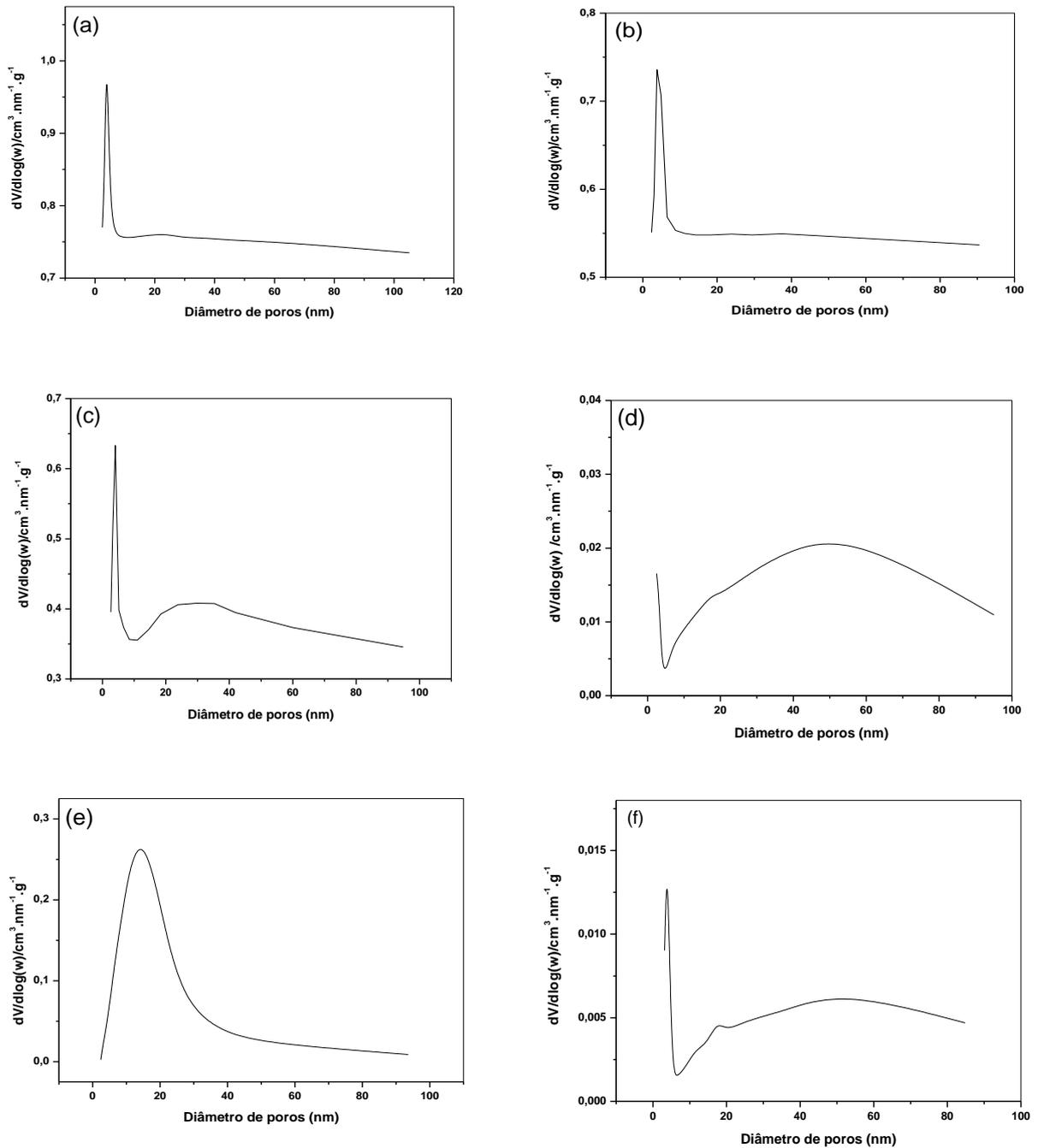


Figura 23. Distribuição de volume de poros pelo método BJH dos catalisadores: (a) DC(Al_2O_3 -f), (b) DC(Al_2O_3 -F), (c) DC(Cu,Ce,Al), (d) DC(Cu,Ce), (e) CP e (f) CB, respectivamente.

de tamanho de poro relativamente larga, com diâmetro médio de poro de 15 nm, centrado em uma região que abrange desde mesoporos muito estreitos (2,5 nm) até mesoporos maiores (40 nm),

As isotermas dos catalisadores DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f}$), DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$) e DC(Cu,Ce,Al) apresentam *loop* de histerese tipo H1, que está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente, resultando numa distribuição estreita dos poros para esses materiais. Isto pode ser confirmado analisando os gráficos de distribuição de volume de poros mostrado na Figura 23, onde observa-se uma estreita variação do tamanho médio de mesoporo para os catalisadores com valores de diâmetro de poro de 5,6 nm para DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f}$) e 5,3 nm para DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$). Já o catalisador DC(Cu,Ce,Al) apresentou diâmetro médio de poro fornecido pelo aparelho do ASAP de 61,6 nm, o que não representa bem o sistema, pois sua distribuição de diâmetro de poro foi bimodal com valores centrados em 4 nm e 30 nm, segundo a Figura 23 (c).

Os valores de área específica (S_{BET}), diâmetro de poro (d_p), diâmetro de partícula por BET (D_{BET}) e razão entre diâmetro de partícula por BET e diâmetro de cristalito pela equação de Scherrer (D_{BET}/D_c) estão sumarizados na Tabela 7. A diminuição da área específica da alumina, cujo valor fornecido pelo fabricante foi de $155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, indica que pode ter havido sinterização da alumina durante a calcinação ou formação de CuO nos poros da mesma, entretanto, as áreas específicas desse materiais situam-se próximas àquelas reportadas por outros autores para óxidos mistos à base de cério e cobre^{37,55,142}.

As maiores áreas foram observadas nas amostras CP, DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f}$) e DC(Cu,Ce,Al), com $48,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $59,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $64,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente, que possuem AL na composição química. Isso, provavelmente, deve-se à contribuição

da alta área superficial específica da matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e esse argumento é reforçado pelo valor bem inferior da área BET do catalisador sem alumínio e suportado apenas no CeO_2 , DC(Cu,Ce), de apenas $11,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

O tratamento térmico dos catalisadores, ao que tudo indica, também tem uma relação direta com as propriedades texturais. Os catalisadores calcinados a 500°C exibiram as maiores áreas superficiais específicas enquanto o catalisador CB, provavelmente devido às condições vigorosas e altas temperaturas durante a combustão da uréia, o que deve ter levado à sinterização de grande parte do material, apresentou área BET muito inferior às dos demais materiais, $5,9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, mesmo contendo Al na sua composição química

A diferenciação dos materiais com e sem Al e submetidos a tratamentos térmicos diferentes torna-se mais evidente quando como parâmetro de comparação a relação entre os diâmetros de partícula e os diâmetros de cristalito calculados pela equação de Scherrer para o CeO_2 , $D_{\text{BET}}/D_{\text{C}}$.na Tabela 7 e corroboram as observações obtidas por DRX.

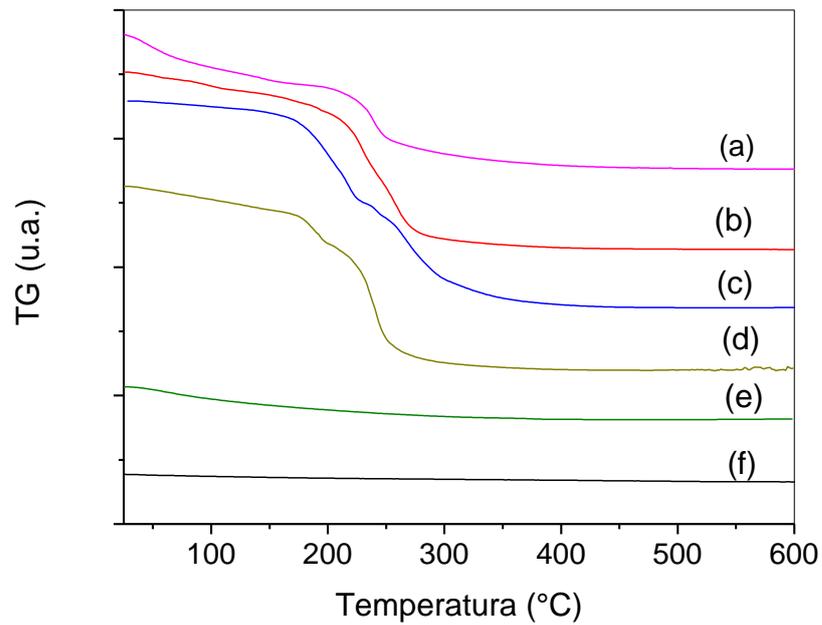
Tabela 7. Propriedades texturais dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	d_{P} (nm)	D_{BET} (nm)	$(D_{\text{BET}}/D_{\text{C}})$
DC(Al_2O_3 -f)	59,1	5,6	26,8	4
DC(Al_2O_3 -F)	45,6	5,3	36,9	5
DC(Cu,Ce,Al)	64,6	61,6	29,3	5
DC(Cu,Ce)	13,7	11,7	107,5	11
CP	48,6	10,9	30,3	5
CB	5,9	9,5	283,7	10

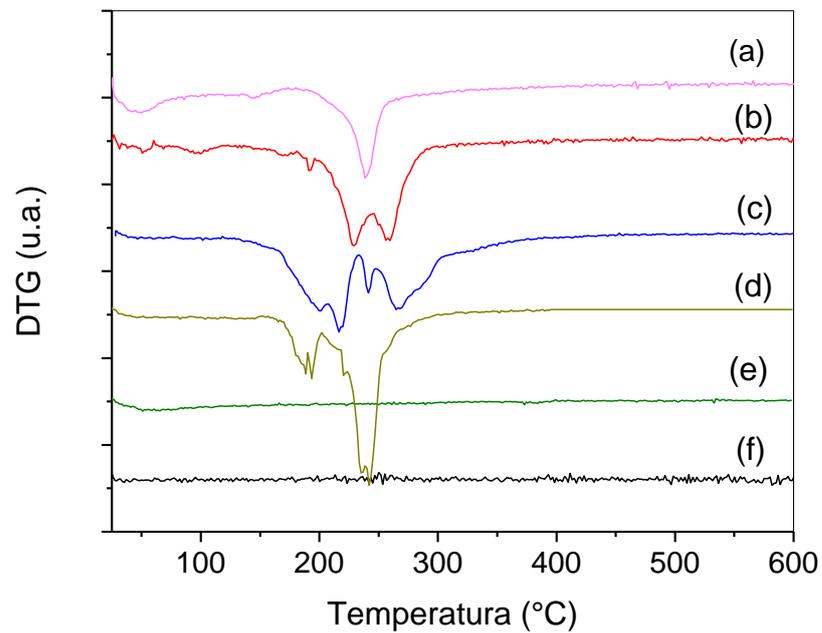
Verifica-se que a razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{C}}$ obtida para os catalisadores preparados por decomposição térmica e coprecipitação com o alumínio presente foi baixa, com valores inferiores a 5. Isto sugere que as partículas de CeO_2 formaram-se preferencialmente agregando em média no máximo cinco cristalitos, tendo esses agregados diâmetro médio estimado em até 36,9 nm. Já os catalisadores CB e DC(Cu,Ce) sem Al, apresentaram uma relação $D_{\text{BET}}/D_{\text{C}}$ um pouco maior, 10, o que sugere a formação de agregados maiores, provavelmente, devido ao tratamento térmico de difícil controle, e a ausência da alumina, que podem ter conduzido ao processo de sinterização das partículas da alumina e CeO_2 , respectivamente.

5.1.4 Termogravimetria e termogravimetria derivativa - (TG/DTG)

Os resultados de análise térmica encontram-se na Figura 24 (a) e (b). As perdas de massa nas respectivas faixas de temperatura foram obtidas a partir das curvas TG e DTG das amostras dos precursores preparadas pelos métodos da decomposição térmica e coprecipitação dos nitratos metálicos. Na análise do material preparado pela técnica da combustão usou-se o próprio catalisador CB para verificar a presença de resíduos carbonáceos, decorrentes da combustão incompleta da uréia. Em todas as análises fez-se uma varredura desde a temperatura ambiente até 600°C.



(a)



(b)

Figura 24: (a) Curva TG e (b) DTG dos precursores dos catalisadores: (a) DC(Al_2O_3 -f), (b) DC(Al_2O_3 -f), (c) DC(Cu,Ce,Al), (d) DC(Cu,Ce), (e) CP, e (f) CB, entre 25 e 600°C.

A análise de termogravimétrica revelou comportamentos distintos, relacionados com perda de massa, de acordo com o método de preparação dos

materiais: (i) amostras preparadas pelo método decomposição térmica dos nitratos por via seca, com a ocorrência de até quatro eventos significativos de perda de massa inicial, (ii) a amostra CP, preparada pela coprecipitação, e (iii), amostra CB, submetida a combustão brusca e em mufla a 400°C, ou seja, cuja perda de massa foi pouco significativa ao longo do intervalo total de temperatura dos ensaios de TG.

A análise das curvas de TG e DTG da amostra CB, pré-calcinada a 400°C, revelou a ausência de eventos de perda de massa significativos. Sua perda de massa de apenas 2% deve-se à eliminação de água fisissorvida na superfície das partículas. A amostra sintetizada pela técnica da coprecipitação a quente dos nitratos (CP) também não revelou perdas significativas de massa (~ 10,4%). Esta se deu de forma contínua e isso provavelmente devido à homogeneidade desse material que foi preparado por via úmida a 95°C.

As amostras dos precursores preparadas pela decomposição térmica: DC(Al_2O_3 -f), DC(Al_2O_3 -F), DC(Cu,Ce,Al) e DC(Cu,Ce) exibiram curvas de perda de matéria em forma de água e por degradação de nitratos metálicos^{157,158,159} em faixas de temperatura que às vezes se sobrepunham.

É possível notar na Figura 24 (b) quatro eventos principais relacionados com a perda de massa como segue:

(I) entre a temperatura ambiente e 112,1°C: eliminação de umidade presente nos materiais de partida e o processo de fusão do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que é de 114,5°C¹⁴⁹;

(II) entre 140 e 248°C: há um pico assimétrico com máximo em 200,9°C, correspondente à possível perda de água e formação de hidroxinitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^{149,157};

(III) entre 251 e 349°C: , transformação dos hidroxinitratos em solução sólida

de óxidos metálicos com eliminação NO_x ¹⁵⁷;

(IV) acima de 349°C: pequena perda de massa atribuída à decomposição de nitratos residuais com liberação de NO ¹⁶⁰.

A instabilidade térmica desses precursores já era esperada, isso porque além da elevada higroscopicidade dos materiais de partida, os cátions Cu(II) , Al(III) e Ce(III) ligados ao ânion nitrato têm alto poder polarizante, e, por outro lado, este é uma base fracamente polarizável. Isto leva a fracas interações cátion – ânion, o que implica em baixa estabilidade térmica.

5.1.5 Redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de TPR- H_2 dos catalisadores são apresentados na Figura 25. Para efeitos comparativos, tomou-se como padrão o perfil de redução termoprogramada de uma amostra de CuO puro^{55,161} cuja redução iniciou-se próximo a 200°C, resultando num pico com máximo em 300 °C. Ficou evidente através dos deslocamentos observados nos picos de redução das espécies de cobre em relação ao pico padrão (γ) que o grau de interação dessas espécies com as fases de CeO_2 e a sua redutibilidade não foram iguais em todos os catalisadores, ou seja, os métodos de síntese empregados tiveram uma atuação diferenciada na formação dos cristalitos de CuO , e conseqüentemente, na dispersão deste no suporte. Porém, foi comum em todos os catalisadores preparados pelos três métodos a diminuição da temperatura de redução em relação ao pico γ , evidenciando o efeito sinérgico entre o cério^{30,37,55}37 e as espécies de cobre. Ressalte-se que à exceção do catalisador CB, nos demais catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não se pode desprezar a contribuição das vacâncias de oxigênio na estrutura do suporte sobre o ciclo redox do Cu ³⁰.

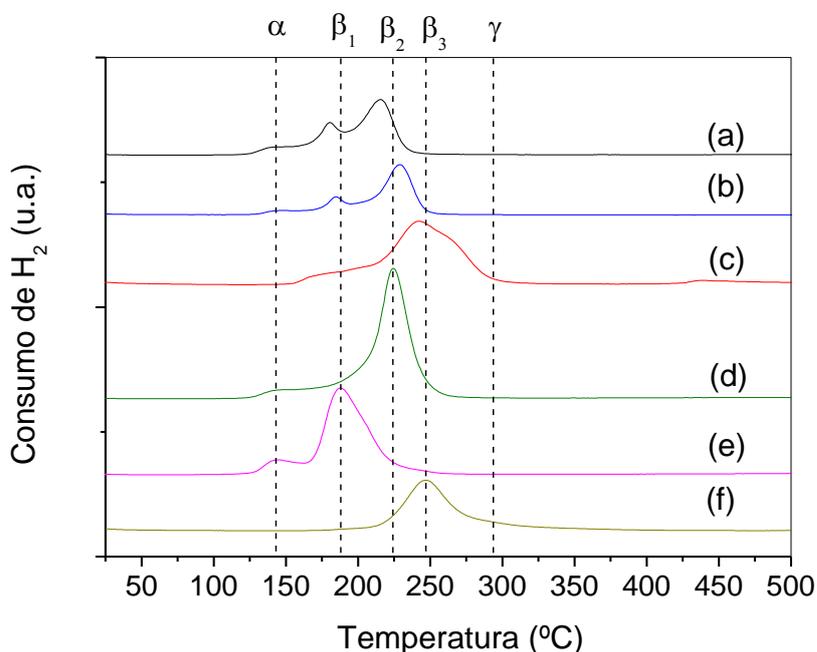


Figura 25. Redução termoprogramada dos catalisadores Cu/Ce/Al/O preparados por diferentes métodos: (a) DC(Al_2O_3 -f), (b) DC(Al_2O_3 -f), (c) DC(Cu,Ce,Al), (d) DC(Cu,Ce), (e) CP, e (f) CB.

Pelo menos quatro espécies de óxido de cobre estão presentes nos materiais analisados: α , CuO finamente disperso sobre a superfície do suporte CeO_2 , com temperatura de redução (T_m) próxima dos 145°C ; β_1 ($T_m \approx 188^\circ\text{C}$), β_2 ($T_m \approx 224^\circ\text{C}$) e β_3 ($T_m \approx 247^\circ\text{C}$), que referem-se a espécies de CuO de diversos tamanhos e que podem interagir fortemente com o CeO_2 ^{55,162,163,164}.

As espécies de cobre mais facilmente redutíveis foram observadas para o catalisador CP, preparado pelo método da coprecipitação, com predomínio da espécie β_1 , com $T_m \approx 188^\circ\text{C}$. Neste caso, as espécies redutíveis de cobre podem ser classificadas em dois grupos: aquelas cujas fases de Cu(II) são de tamanho reduzido e se inserem na estrutura do CeO_2 e as fases formadas por partículas massivas, portanto maiores, detectadas por DRX, que apesar de interagirem pouco com o CeO_2 , também têm o seu ciclo redox facilitado, o que se torna evidente com a

diminuição da temperatura de redução em relação ao padrão de CuO puro⁵⁸, com T_m próxima de 180°C.

Os catalisadores preparados por decomposição térmica sem o uso da alumina diretamente como suporte, DC(Cu,Ce,Al) e DC(Cu,Ce), pode-se observar que a introdução de alumínio resultou na formação de espécies menos redutíveis (β_3), no catalisador DC(Cu,Ce,Al), cuja temperatura de redução se deu torno de 245°C, enquanto na amostra DC(Cu,Ce), isenta de alumina, a espécie redutível predominante foi a β_2 , que apresentou um máximo de redução a 225°C. O método da combustão, porém, proporcionou a formação de espécies β_3 , onde se estima que as espécies de cobre estão sob a forma massiva, constituídas por agregados de tamanhos maiores, que pouco interagem com o Ce e provavelmente são menos ativas na reação PROX¹⁵⁰. Assim, o perfil de redução nesta amostra variou numa distribuição larga, entre 200°C e 344°C, com um máximo próximo a 245°C.

De um modo geral os resultados do perfil de TPR-H₂ obtidos para os materiais analisados estão em conformidade com os obtidos por DRX, e os da análise das propriedades texturais, e em conformidade com o que encontra-se estabelecido na literatura^{30,37,55}. Dessa forma, é possível concluir que as amostras DC(Al₂O₃-f) e CP caracterizaram-se por um alto teor de fases de CuO com tamanho médio de partículas bastante reduzido. Pode-se inferir, a partir desses resultados, que essas partículas encontram-se altamente dispersas e na superfície do suporte CeO₂ na forma segregada nesses catalisadores, enquanto que nos catalisadores DC(Cu,Ce) e CB, há um predomínio de aglomerados maiores de CuO do tipo β_3 , que sofrem menos a influência do CeO₂ no seu ciclo redox, devido à falta das vacâncias que a superfície da alumina proporcionaria e a não estocagem de oxigênio decorrente da formação do aluminato de cério, o que deve ter conduzido à maior dificuldade de de

redução dessas espécies nos catalisadores DC(Cu,Ce) e CB.

5.1.6 Atividade dos catalisadores de CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ em PROX

Os resultados dos testes catalíticos na reação PROX na ausência de vapor d'água são apresentados na Figura 26 e na Tabela 8. Eles mostram que, independentemente do catalisador, o aumento da temperatura levou a um máximo nas conversões de CO entre 100-200°C, seguido de declínio até o limite superior do intervalo de temperaturas.

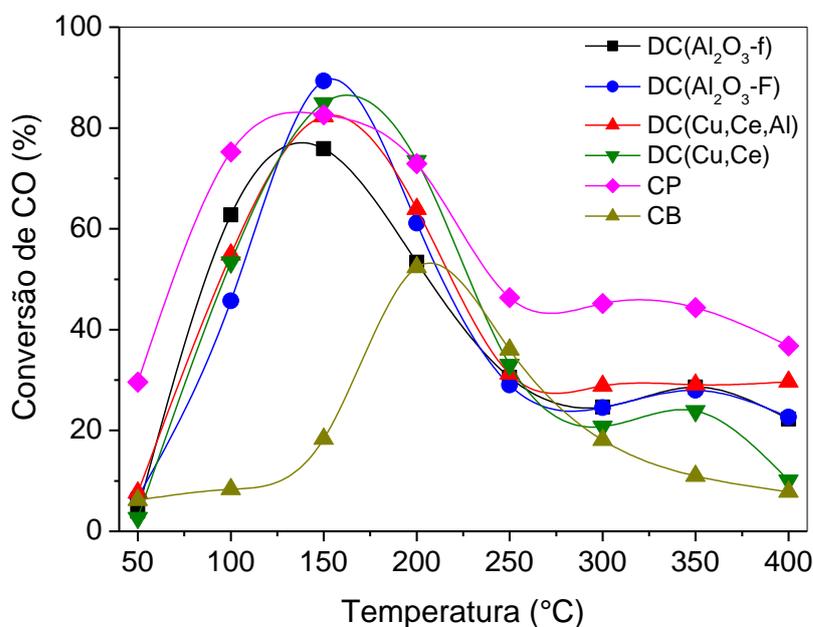


Figura 26. Conversão de CO durante a oxidação preferencial de CO sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos. Condições: H₂ 70%, CO 1,0%, O₂ 1%, balanço em He, na ausência de H₂O, GHSV = 30.000 h⁻¹.

Os catalisadores mais ativos foram os preparados pela via da coprecipitação, CP, cuja conversão máxima de CO foi de 83% a 136,0°C, e T₅₀ de 69,3°C, seguido pelo DC(Al₂O₃-f), sintetizado pela decomposição térmica a seco dos nitratos sobre γ-Al₂O₃ fracamente ácida, com T₅₀ igual a 85,3°C, e pelo catalisador DC(Cu,Ce,Al), preparado pela decomposição térmica a seco dos nitratos de Cu, Ce e Al, com T₅₀

igual a 95,6°C. Já o catalisador preparado pela técnica da combustão da uréia, CB, foi o menos ativo, apresentando a uma T_{50} bastante alta, 196,1°C.

Tabela 8. Propriedades texturais, composição e T_{50} dos catalisadores preparados pelas vias da decomposição térmica, coprecipitação e combustão.

Amostra	Cu/ (Cu+Ce)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	D_C CuO (nm)	($D_{BET}/$ D_C CeO₂)	T_{50}^a (°C)	$X_{CO\ max}^b$ (%)	T_{max}^c (°C)
DC(Al ₂ O ₃ -f)	0,19	59,1	-	4	85,3	77,1	133,4
DC(Al ₂ O ₃ -F)	0,18	45,6	-	5	105,0	89,7	153,5
DC(Cu,Ce,Al)	0,19	64,6	15,1	5	95,6	82,3	155,6
DC(Cu,Ce)	0,16	13,7	21,4	11	96,9	86,4	164,0
CP	0,16	48,6	13,7	5	69,3	83,1	136,0
CB	0,19	5,9	16,0	10	196,1	53,2	207,7

Examinando os dados da Tabela 8 fica claro que, em termos gerais, os catalisadores mais ativos foram aqueles cuja matriz é de γ -Al₂O₃. Os mesmos exibiram as maiores áreas superficiais específicas por BET. As mesmas situam-se entre 45,6-64,6 $m^2.g^{-1}$. Entretanto, não há uma relação direta entre a área BET e a atividade para todos os catalisadores suportados na γ -Al₂O₃ – o catalisador mais ativo, CP, não exibiu a maior área superficial específica ($S_{BET} = 48,6\ m^2.g^{-1}$), e o catalisador sem Al, o DC(Cu,Ce), apesar de exibir uma razoável atividade ($T_{50} = 96,9^\circ C$, e $X_{CO\ max} = 86,4\%$ a $164^\circ C$), exibiu uma baixa área BET ($13,7\ m^2.g^{-1}$). Para o catalisador preparado pela combustão, CB, houve uma relação direta entre a área BET e a atividade – ele exibiu a menor área superficial específica ($5,9\ m^2.g^{-1}$) e sua temperatura de isoconversão de 50% foi a maior ($T_{50} = 196,1\%$).

^a T_{50} = temperatura de isoconversão de 50% de CO, é usada como um dos parâmetros que determinam a atividade de um catalisador.

^b $X_{CO\ max}$ = conversão máxima de CO.

^c $X_{CO\ max}$ = conversão máxima de CO.

Essas observações indicam que o alumínio na forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi determinante para a obtenção de áreas superficiais específicas maiores favorecendo a dispersão das espécies ativas de CuO e a sua redutibilidade¹⁶⁵, o que levou à formação de catalisadores mais ativos em PROX. Quando o alumínio encontra-se na forma de aluminato de cério, $\text{Ce}(\text{AlO}_2)_3$, como no catalisador CB, a tendência foi de uma baixa área BET, o que desfavoreceu a dispersão dessas espécies ativas, levando à formação do catalisador menos ativo.

A relação entre a atividade catalítica e o tamanho médio dos aglomerados de CeO_2 e de cristalitos CuO é evidente. Assim, os catalisadores $\text{DC}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f})$ e CP apresentaram razão $D_{\text{BET}}/D_{\text{C}(\text{CeO}_2)}$ igual a 4 e 5, respectivamente, e nos catalisadores $\text{DC}(\text{Cu,Ce})$ e CB, não suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta razão foi de 11 e 10, respectivamente, com a formação de cristalitos de CuO da ordem de 27,3 nm, indicando a formação de grandes aglomerados de CeO_2 e cristalitos de CuO de tamanhos maiores. Essas observações mais as relativas às áreas superficiais específicas demonstram que as características texturais dos catalisadores relacionam-se, de certa forma, com atividade, o que é típico de catalisadores de CuO em PROX⁵⁵.

O catalisador mais ativo, CP, apresentou o menor teor de cobre dentre todas as amostras (9,450%), vide Tabela 5, e menor razão mássica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$ igual a 0,16. Este valor é considerado ótimo para catalisadores $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹³⁷. Isso confirma a tendência de se formarem cristalitos de CuO menores e, portanto, mais ativos, com a diminuição do teor de Cu e a razão mássica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$. Nesse caso, as chances de uma maior dispersão do CuO na rede do CeO_2 são maiores, o que corrobora relatos de Avgouropoulos³⁷ a respeito dos catalisadores CuO-CeO₂.

A análise dos perfis de TPR dos seis catalisadores é esclarecedora quanto as

as altas conversões de CO dos catalisadores DC(Al_2O_3 -f) e CP, vide Figura 25. A presença das espécies de CuO α , β_1 , e β_2 no primeiro catalisador, e α , β_1 nesses segundo catalisadores, a partir de $T_m \approx 180^\circ\text{C}$, revela que essas espécies são as mais facilmente redutíveis no conjunto dos materiais analisados, estando elas finamente dispersas na estrutura do CeO_2 , e portanto são mais ativas⁵⁸.

De modo contrário, no catalisador menos ativo, CB, houve a formação da espécie inativa CeAlO_3 , e das espécies de cobre menos redutíveis (β_3), que constituem-se de agregados maiores de CuO e menos ativas, cuja temperatura de redução foi maior, próxima a 260°C , segundo o perfil de TPR. Esses resultados mais aqueles obtidos pela análise dos difratogramas de raios-X desse material, confirmam a predominância de fases contendo cobre que pouco interagem com o CeO_2 , sendo, portanto, inativas na reação PROX^{55, 166}.

De acordo com as informações da Figura 27, todos os catalisadores apresentaram altas seletividades na temperatura inicial dos testes, a 50°C , acima de 90%, porém, a tendência foi de queda com o aumento da temperatura. Os resultados dos testes catalíticos na ausência de água, contidos na Figura 26, sugerem que pode ter havido uma forte adsorção do CO e maior barreira de ativação da reação paralela de oxidação do H_2 até os 100°C . Isso deve ter conduzido a baixas conversões de H_2 , vide Figura 28, e favorecido a oxidação do CO, especialmente sobre os catalisadores com melhor performance; CP e DC(Al_2O_3 -f), sendo esses resultados compatíveis com os da literatura⁶⁵.

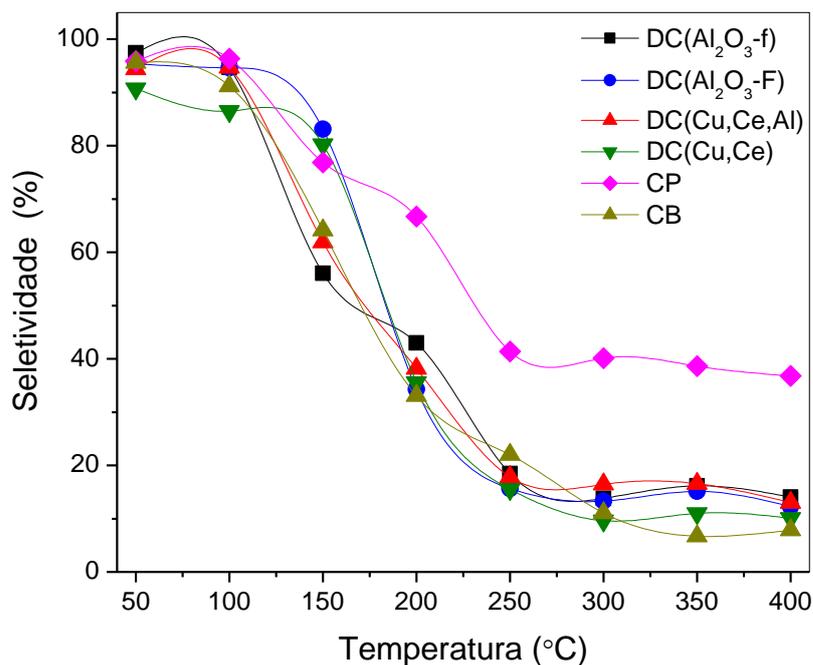


Figura 27. Seletividade da reação durante a oxidação preferencial de CO na ausência de H₂O sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos. Condições: H₂ 70%, CO 1,0%, O₂ 1%, balanço em He, na ausência de H₂O, GHSV = 30.000 h⁻¹.

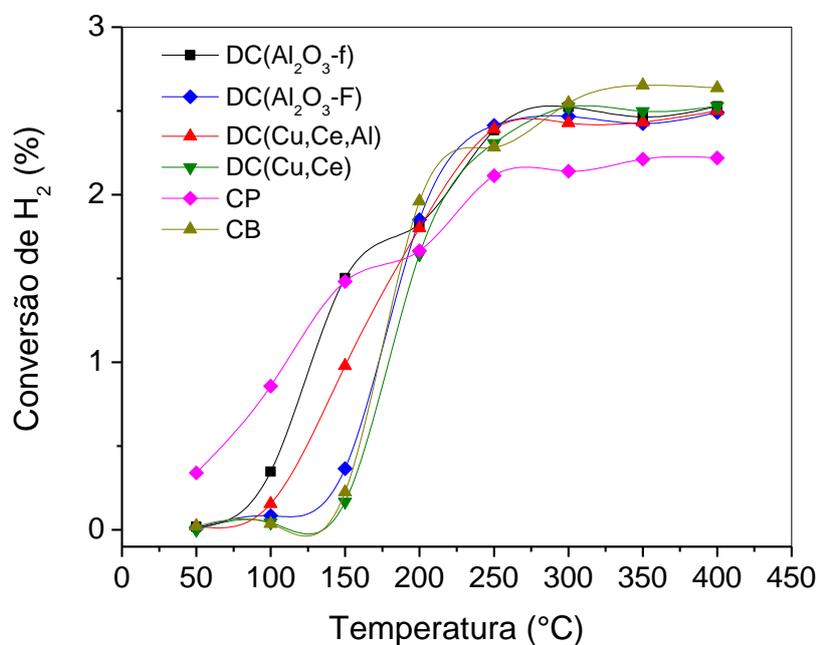
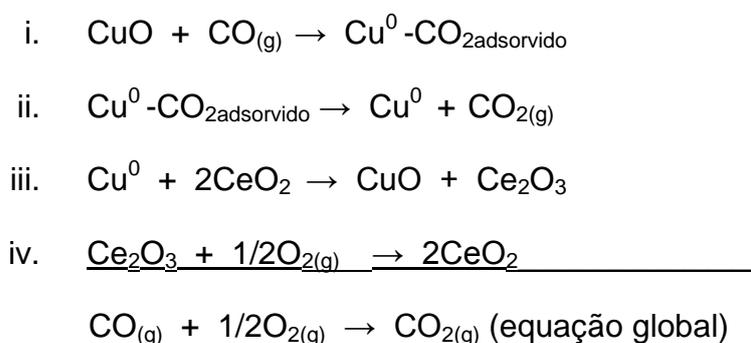


Figura 28. Conversão de H₂ durante a oxidação preferencial de CO na ausência de H₂O sobre catalisadores Cu-Ce-Al-O, preparados por diferentes métodos

As conversões moderadas de CO na região de temperaturas entre 50-150°C são típicos de catalisadores de óxidos mistos de metais de transição, onde um dos óxidos é estocador de oxigênio, como o CeO₂. Nesse ambiente químico, as vacâncias da estrutura do CeO₂ e da γ -Al₂O₃ são facilitadoras da mobilidade do oxigênio que irá desempenhar um papel importante no ciclo redox de ambos os metais⁵⁹, vide etapa (iii) do esquema que segue. A preferência do O₂ pelos sítios alternativos do promotor eletrônico CeO₂ é um fator favorável que diminui a competição da adsorção do CO nos sítios de CuO, e isso se traduz na preferência pela oxidação do CO, o que resulta em altas seletividades em temperaturas relativamente baixas³. Portanto, os resultados obtidos nos testes com os catalisadores que mais se destacaram, DC(Al₂O₃-f) e CP, sugerem que o mecanismo via ciclo redox do metal de transição Cu, foi o proposto por Mars e van Krevelen, de acordo com o esquema resumido que segue⁷⁸.



Apesar do discutido acima, evidências obtidas por FTIR entre 2000-400 cm⁻¹ nos catalisadores DC(Al₂O₃-f) e CP após teste catalítico na ausência de H₂O sugerem que outra rota também pode ter contribuído para a oxidação preferencial do CO, de acordo com a Figura 29.

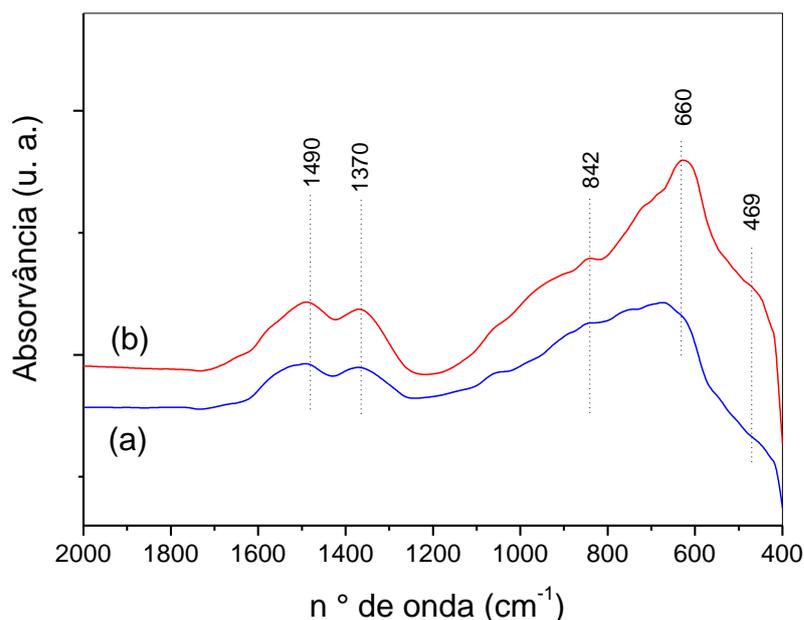


Figura 29: Espectros de FTIR dos catalisadores: (a) DC($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-f}$) e (b) CP após os testes catalíticos sem água, entre $2000\text{-}400\text{cm}^{-1}$

Além das bandas relativas a estiramento ligação metal-oxigênio a 469 cm^{-1} , observam-se nos espectros dos dois catalisadores as seguintes bandas relativas às espécies superficiais:

- 660 cm^{-1} – carbonatos unidentados;
- 842 cm^{-1} – torção angular fora do plano de O-C-O;
- 1370 cm^{-1} – deformação e torção de CO_3^{2-}
- 1490 cm^{-1} – hidrogenocarbonato

As bandas na região entre $1670\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, especialmente em torno de 1635 cm^{-1} , pode ser atribuída a modos vibracionais de carbonila em formato, carbonato, bicarbonato e carboxila^{76,83,141}. Essas espécies de adsorção podem gerar CO_2 via mecanismo formato⁸³, vide esquema do mecanismo formato da página 47. Portanto, apesar da sobreposição das bandas de absorção na região investigada, o mecanismo formato é plausível.

5.1.6.1 Influência do vapor d'água

A influência do vapor d'água sobre a conversão de CO foi avaliada para os catalisadores DC(Al_2O_3 -f) e CP, preparados pela decomposição térmica dos nitratos de Cu e Ce sobre γ - Al_2O_3 fracamente ácida, e pela coprecipitação dos nitratos metálicos, respectivamente, pois foram os mais ativos na ausência de H_2O .

Como pode ser visto na Figura 30, a presença de 3% de vapor d'água na mistura reacional resultou na diminuição da conversão dos dois catalisadores na oxidação do CO entre 50-150°C. Essa diminuição foi mais significativa para o catalisador DC(Al_2O_3 -f), cuja T_{50} foi igual a 145,1°C. Neste caso, houve um acréscimo de 59,8°C em relação à T_{50} do catalisador testado na ausência de vapor d'água. Já com o catalisador CP, a T_{50} foi igual a 107,1°C. O que representou um acréscimo de 37,8°C se comparado com o teste sem água. Além disso, o catalisador CP também foi mais ativo na oxidação do H_2 pelo menos até os 200°C.

De acordo com os resultados da Figura 30 (a), no intervalo entre a temperatura de máxima conversão de CO ($T_{\text{max}} = 175^\circ\text{C}$) e 400°C, a presença de 3% de vapor d'água foi benéfica para o catalisador DC(Al_2O_3 -f) na reação PROX, provavelmente devido à contribuição da reação WGS. Entretanto, em termos gerais, demonstrou-se que a presença de H_2O inibiu a atividade dos catalisadores na oxidação preferencial do CO ao longo de todo o intervalo de temperatura do teste.

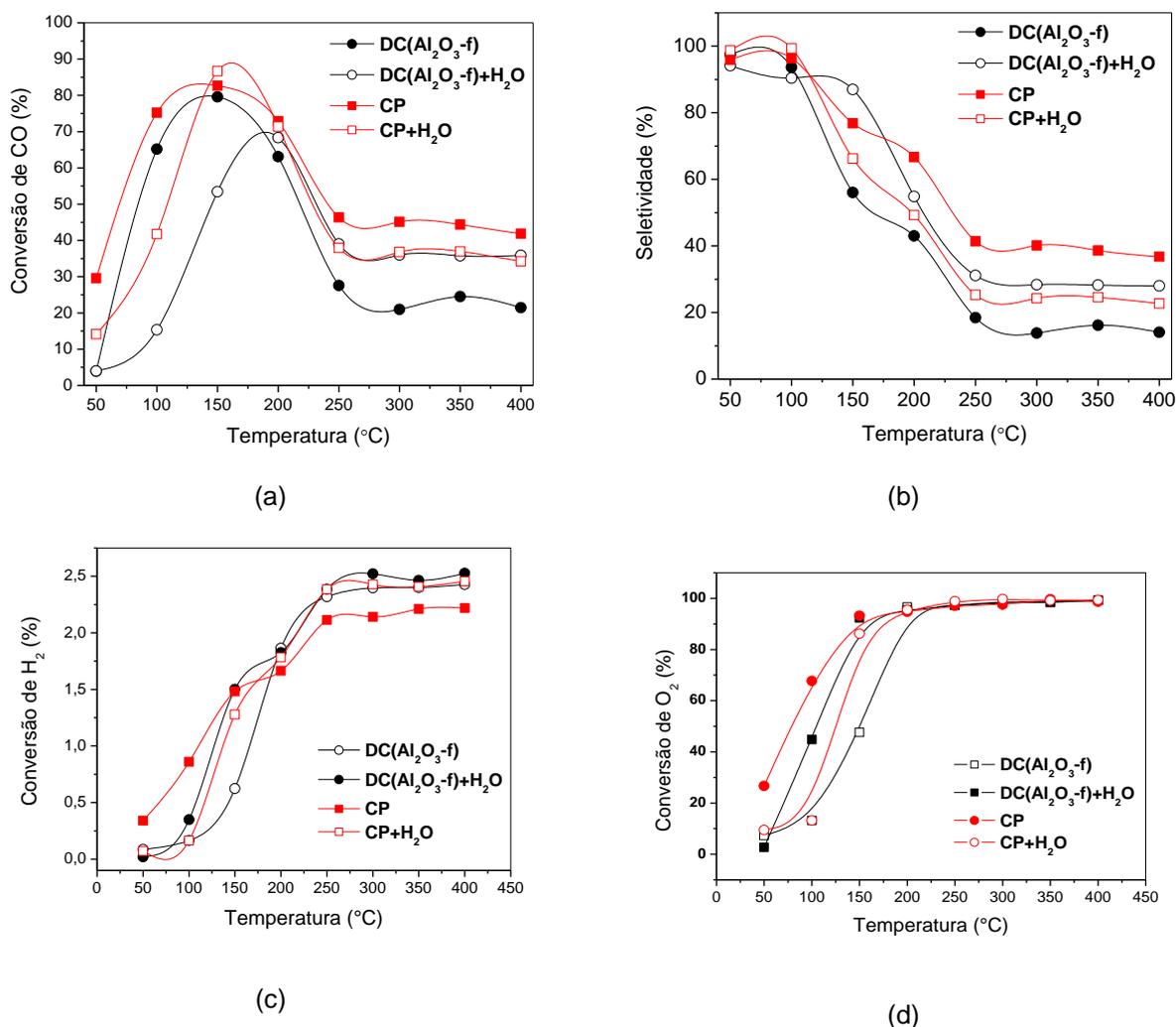


Figura 30. (a) Conversão de CO, (b) seletividade a CO_2 , (c) conversão de H_2 , e (d) conversão de O_2 durante a oxidação preferencial de CO na ausência de H_2O (símbolo fechado) e na presença de 3,0% de H_2O (símbolo aberto) sobre os catalisadores DC(Al_2O_3 -f) e CP. Condições: H_2 67%, CO 1,0%, O_2 1%, H_2O 3,0%, balanço em He, GHSV = 30.000 h^{-1} .

As informações da Figura 30 revelam que, presença de vapor d'água também inibiu os consumos de H_2 e O_2 entre 50- 175 $^{\circ}\text{C}$, contudo, acima do limite superior desta faixa de temperatura o consumo de H_2 cresceu até o limite imposto pelo valor de λ , visto que a conversão de O_2 atingiu o valor de 93,5% em 150 $^{\circ}\text{C}$, tendendo a 100% com o acréscimo da temperatura para os dois catalisadores com ou sem H_2O .

Independente da presença de vapor d'água, os dois catalisadores converteram menos CO após atingirem a temperatura de máxima conversão. Essa

diminuição na conversão de CO pode estar relacionada às mudanças na superfície dos catalisadores que levaram à dessorção de quantidades crescentes de CO com o aumento da temperatura, diminuindo o seu θ_{CO} , enquanto crescem os θ_{H_2} e θ_{CO_2} . O CO e H_2 da mistura reacional, e o CO_2 formado, competem pelos mesmos sítios de adsorção disponibilizados pelo monóxido de carbono. Este comportamento é típico de catalisadores suportados em óxidos estocadores de oxigênio¹.

A diminuição da atividade e seletividade acima da temperatura de máxima conversão de CO também pode estar relacionada à ocorrência da reação r-WGS pois o meio reacional é rico em H_2 e o próprio CO_2 formado podem ter reagido, o que provavelmente levou a diminuir as conversões de CO ¹².

Além disso, a perda de atividade nos catalisadores avaliados se deu numa faixa de temperatura típica de formação de carbonatos estáveis com os metais redutíveis^{26,167}, independente da presença de H_2O . Quando isso ocorre há supressão da participação do oxigênio do suporte na oxidação do CO ¹³⁷, ocorrendo, normalmente, acima dos 200 °C.

5.1.6.2 Desativação por CO_2 e H_2O

O teste na presença de 3% de vapor d'água e 10% de CO_2 foi realizado com o catalisador mais ativo dentre os que contêm Al, o CP. Os resultados deste teste encontram-se na Figura 31, e na Tabela 9 estão postos os resultados de testes obtidos com o mesmo catalisador com e sem água.

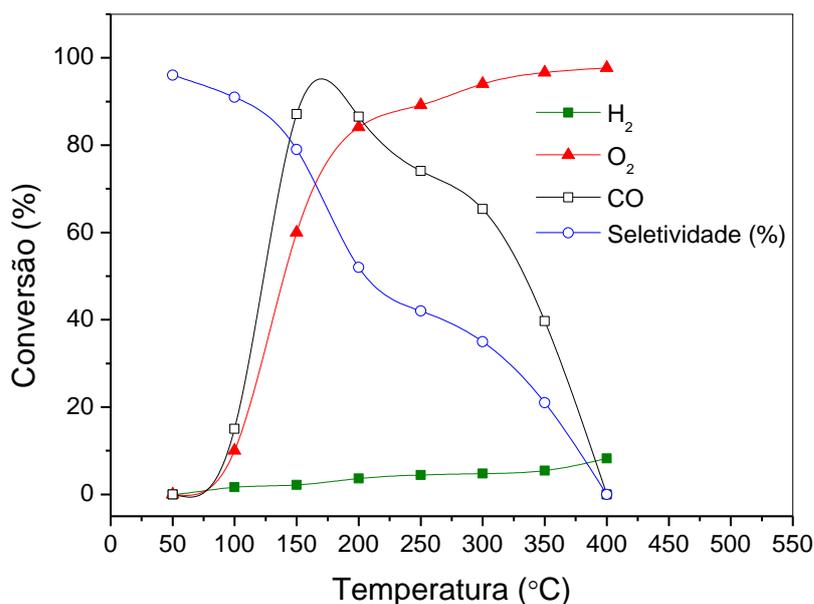


Figura 31. Conversões de: CO (□), H₂ (■) e O₂ (▲), e seletividade da reação, S (%): ○ com o catalisador CP na reação PROX na presença de 3% de H₂O e 10% de CO₂.

Tabela 9. Desempenho do catalisador CP em condições diferentes.

Condição	T ₅₀ (°C)	S _{CO} (T ₅₀) (%)	T _{max} (°C)	X _{CO max} (%)	S _{CO} (T _{max}) (%)
Sem H ₂ O	69,3	98,0	136,0	83,1	82,2
Com H ₂ O	109,0	94,6	150,0	86,7	66,4
Com H ₂ O e CO ₂	126,5	86,3	150	87,6	77,8

Na presença de H₂O e CO₂ o catalisador CP desativou em baixas temperaturas, porém recuperou sua atividade a partir dos 100°C, alcançando uma conversão de CO próxima de 87,6% a 150°C, mostrando-se pouco afetado pela presença de 10% de CO₂ nesta temperatura. Foram mantidas altas atividade e seletividade até os 170°C, indicada pelo baixo consumo de hidrogênio, numa velocidade espacial, 30.000 h⁻¹, considerada alta.

Como as conversões de CO foram altas em temperaturas próximas de 150°C, ficou evidenciado que este catalisador é mais susceptível a desativação em baixas

temperaturas, visto que sua T_{50} aumentou à medida em que se acrescentou vapor d'água e depois com CO_2 e H_2O , passando de $69,3^\circ\text{C}$ na ausência de H_2O , para $109,0^\circ\text{C}$ e $126,5^\circ\text{C}$, respectivamente.

5.2 Catalisadores de cobre suportados em MgAl-LDHs

5.2.1 Análise elementar por EDX

A Tabela 10 apresenta as composições químicas dos LDHs e as razões molares e mássica entre o Cu, Mg e Al, além da razão mássica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$. A composição química em base seca foi estabelecida a partir dos dados de análise elementar por EDX. Os resultados de análise elementar mostram que os teores de Cu, Mg e Ce no catalisador Ce/CuMgAl-LDH são de 11,286%; 8,02% e 20,74%, respectivamente, o que levou a uma razão molar Cu/Mg de 1,09 valor pouco acima do limite de $M(\text{II})/\text{Mg} \leq 1$, acima do qual a distorção trigonal por efeito Jahn-Teller dificulta a estabilização dos cátions Cu(II) no centro de octaedros regulares na estrutura do LDH. No catalisador CuMgAl-LDH, os teores de Cu e Mg são 17,00% e 5,66%, o que resulta numa razão molar Cu/Mg de 1,14, levemente superior ao valor determinado para o catalisador Ce/CuMgAl-LDH, o que pode levar à formação de CuO segregado na superfície da hidrotalcita.

Tabela 10. Razão molar Cu:Mg e composição química dos precursores dos catalisadores suportados nos LDHs.

Amostra	Composição química Experimental em mol	Razão molar Cu:Mg
Ce/CuMgAl-LDH	$[\text{Cu}_{0,36}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2][\text{Ce}(\text{EDTA})]_{0,30}^-$	1,2:1,1
CuMgAl-LDH	$[\text{Cu}_{0,23}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{0,57}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,285}$	0,40:0,35

5.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores são apresentados na Figura 32. Os picos agudos e simétricos para os planos (003) e (006), os picos largos e assimétricos para os planos (009), (015) e (018) e os picos referentes aos planos (110) e (113), característicos de compostos lamelares, estão de acordo com materiais com estrutura do tipo hidrotalcita. Os picos referentes à reflexão dos planos (003), (006) e (009) sugerem a formação de um material de simetria 3R, que consiste no arranjo romboédrico de três camadas de brucita consecutivas¹⁶⁸. Além

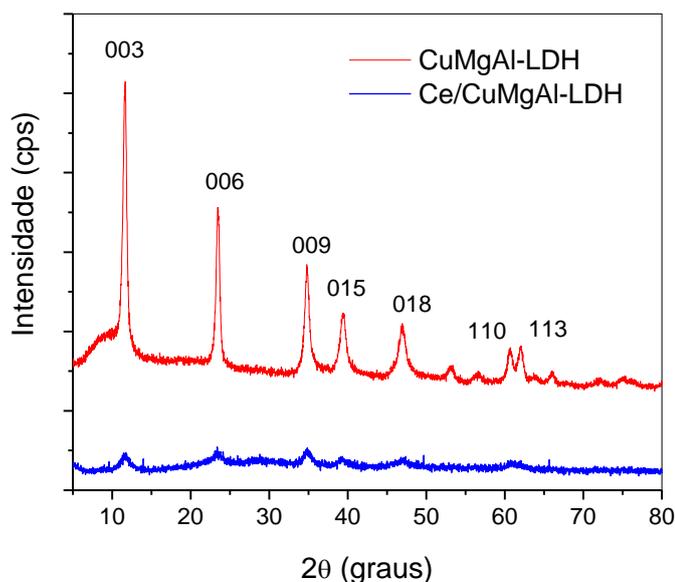


Figura 32. Difratogramas de raios-X dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.

disso, os picos são bem definidos e sugerem uma boa dispersão dos íons metálicos dentro da camada hidroxilada bem ordenada, em concordância com resultados encontrados na literatura para o sistema MgAl-LDH. A presença de CuO altamente disperso na superfície não pode ser descartada, pois os picos característicos do óxido de cobre(II) podem estar sobrepostos aos picos referentes aos planos (009) e (015). Como a razão molar Cu:Mg variou entre 1,09 e 1,14, portanto um pouco

acima de 1,0, é provável que parte dos íons Cu(II) permaneçam dispersos na superfície da hidrotalcita ao invés de incorporados na estrutura das camadas de brucita devido ao efeito Jahn-Teller¹¹¹.

O difratograma do catalisador CuMgAl-LDH impregnado com cério apresenta o mesmo perfil, apesar de significativa perda de cristalinidade, indicando que ocorreu reconstrução da estrutura lamelar quando a mistura de óxido obtida por calcinação do catalisador CuMgAl-LDH entrou em contato com a solução do complexo [Ce(EDTA)]⁻, confirmando assim o efeito de memória dos compostos LDH.

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios-X do catalisador CuMgAl-LDH após aquecimento em temperaturas superiores a 200°C, a fim de estudar a transformação estrutural do material.

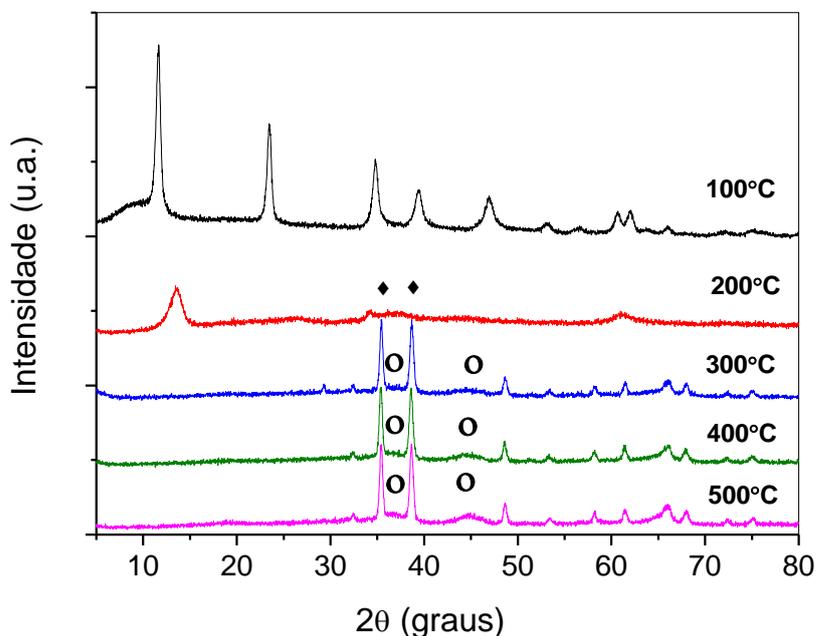


Figura 33. Difratograma de raios-X da amostra CuMgAl-LDH 0,40:0,35:1 calcinada a várias temperaturas. ◆ indica os picos de CuO e ● indica os picos de periclásio, MgO.

No material calcinado a 200°C já podem ser observados picos referentes à presença de óxido de cobre. A intensidade dos picos em 35,42° e 38,68° 2θ,

referentes ao óxido de cobre, aumenta com a temperatura a partir de 300°C, observando-se também a formação da fase periclásio, MgO.

5.2.3 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas dos catalisadores são mostradas na Figura 34.

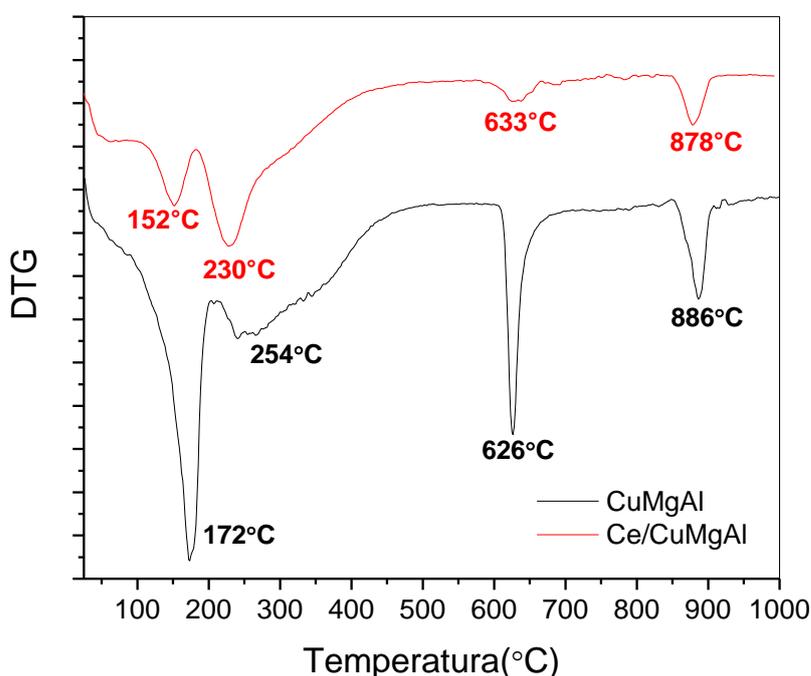


Figura 34. Termogravimetria derivativa dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.

O catalisador CuMgAl-LDH apresenta quatro eventos de perda de massa. A primeira perda ocorre até uma temperatura de 130°C e corresponde à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido. A segunda perda ocorre numa temperatura de 172°C e corresponde a perda de água interlamelar, processo no qual se inicia a decomposição das camadas. Uma terceira perda é observada entre 215 a 500°C, e é atribuída à decomposição dos grupos hidroxilas das camadas e decomposição do carbonato interlamelar. Uma última perda em 886°C está associada à decomposição de carbonato enxertado nas camadas, o que confere a estes grupos maior

estabilidade e, como conseqüência, decomposição em maiores temperaturas.

O catalisador CuMgAl impregnado com cério apresenta os mesmos eventos de perda de massa, em regiões próximas de temperatura, o que sugere que a incorporação do cério não modificou a estrutura do material. A região de temperatura atribuída a desidroxilação das camadas é deslocada para uma temperatura um pouco menor provavelmente devido à diminuição das forças de interação entre a camada hidroxilada e o ânion complexo, o que confere menor estabilidade a essas ligações.

5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras secas a 100°C são apresentados na Figura 35. Nela, três tipos gerais de vibrações características

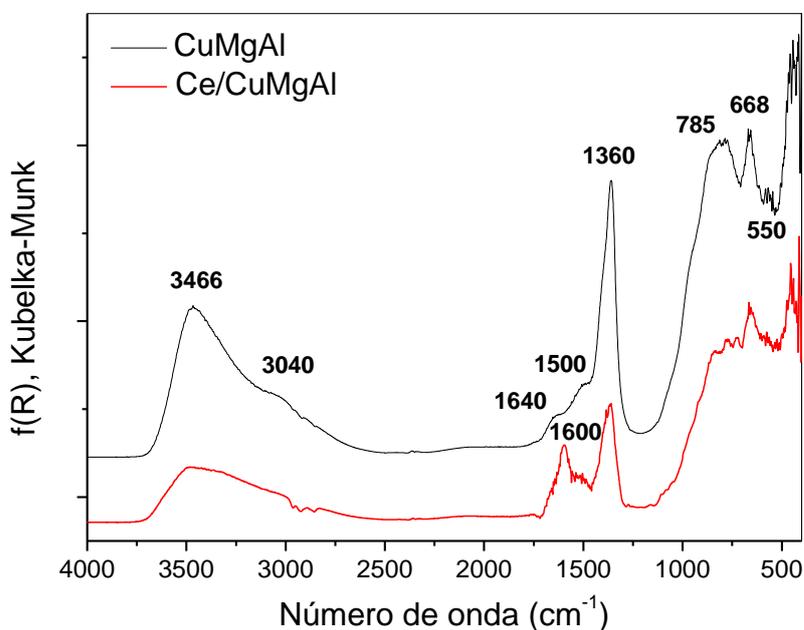


Figura 35 . Espectros de Infravermelho dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.

de compostos com estrutura do tipo hidrotalcita estão presentes: i) vibrações dos grupos hidroxilas (3468, 3040 e 1640 cm^{-1}); vibrações de grupos carbonatos

interlamelares (1360 , 785 e 668 cm^{-1}); e vibrações de rede das camadas octaédricas, ou seja, ligações $M - O$ (550 e 450 cm^{-1})^{84,109}. Além destas bandas, observa-se uma banda em 1600 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento das ligações $C=O$ em COO^- (grupos carboxilato) do ligante EDTA, presente no espaço interlamelar na forma de complexo quelato¹⁰⁹.

5.2.5 Redução Termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores são apresentados na Figura 36. O catalisador CuMgAl-LDH apresenta uma sobreposição dos picos em 298 e 334°C , os quais são atribuídos a redução de óxido de cobre e espécies superficiais de aluminato de cobre, respectivamente¹⁶⁹, além de um pico de alta temperatura, em 670°C , o qual pode ser atribuído à redução de íons $Cu(I)$ ocluído. Quando cério é inserido na estrutura do catalisador a temperatura de redução do óxido de cobre é deslocada para 243°C , além de um pico de redução largo, centrado em 690°C , que

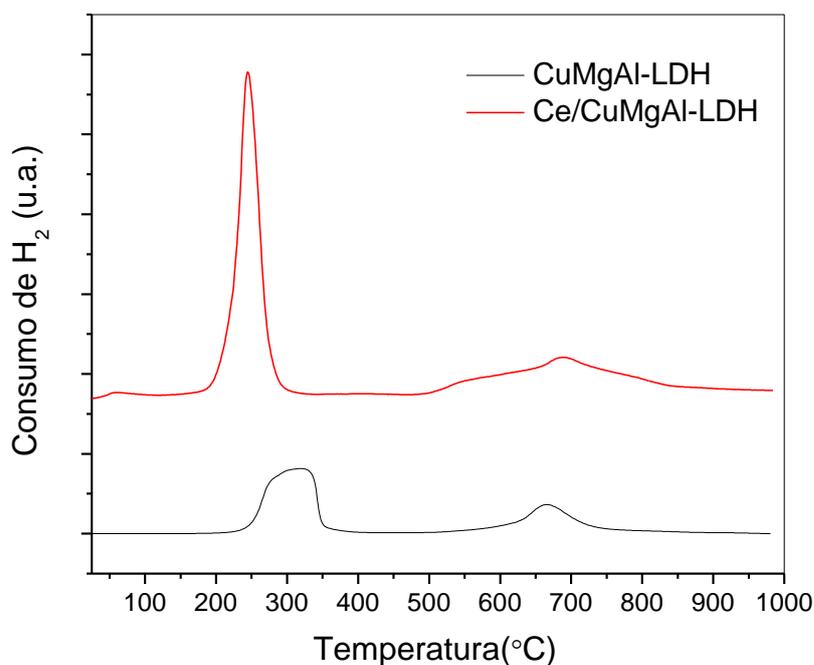


Figura 36. Perfil de TPR dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.

pode resultar da contribuição da redução do CeO_2 ¹⁷⁰. A diminuição na área do pico de baixa temperatura sugere que durante a reconstrução com o complexo $[\text{Ce}(\text{EDTA})]^-$ pode ter ocorrido perda de íons $\text{Cu}(\text{II})$ na forma do complexo $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$, o que foi confirmado pelo aparecimento de cor azul na solução após a centrifugação e lavagem. Os resultados de análise elementar por EDX revelaram uma diminuição do teor de cobre de 17,00% para 11,28% em base seca no catalisador Ce/CuMgAl-LDH.

5.2.6 Propriedades Texturais

Os valores de área superficial (S_{BET}), volume de poros e diâmetro de poros, calculados a partir das isotermas de adsorção de N_2 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce/CuMgAl-LDH.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$
CuMgAl-LDH	64,9	0,44	16,5
Ce/CuMgAl-LDH	72,5	0,23	7,4

Os valores de área superficial (S_{BET}) encontrados estão de acordo com os reportados na literatura para estes materiais (22 a $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)¹⁷¹. O catalisador quando impregnado com cério resultou num material com menores valores de volume e diâmetro de poro, mas com aumento da área superficial.

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores são apresentadas na Figura 37. Pode-se observar que o catalisador CuMgAl-LDH apresenta aglomerados grandes e

compactos, enquanto que o Ce/CuMgAl-LDH aparenta ser formado por aglomerados menores e porosos, provavelmente como resultado do processo de reconstrução usando o complexo [Ce(EDTA)]⁻.

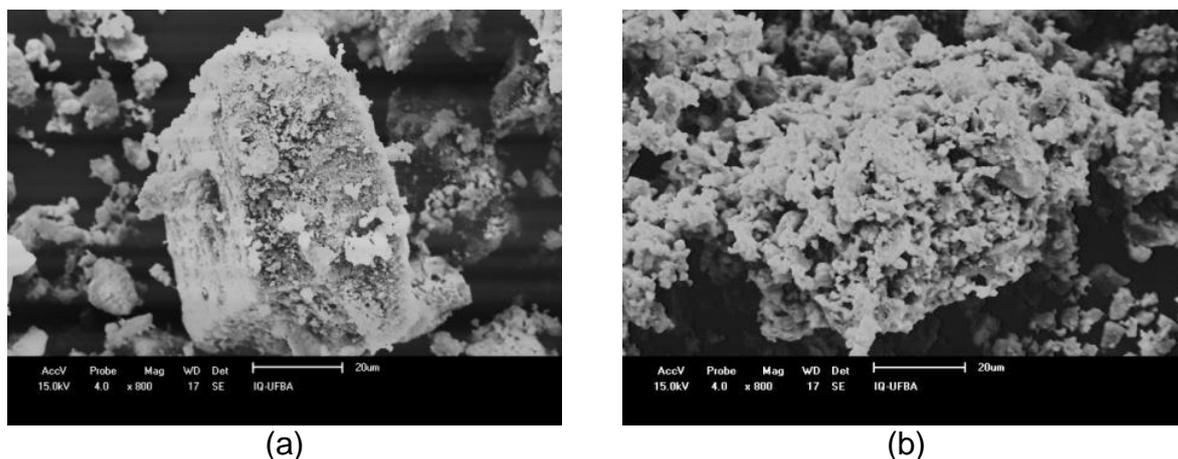


Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores com 2150x de aumento: (a) CuMgAl-LDH e (b) Ce/CuMgAl-LDH.

5.2.8 Testes catalíticos na reação PROX

Os resultados de atividade catalítica na reação PROX utilizando o catalisador CuMgAl-LDH são apresentados na Figura 38. No teste realizado na ausência de vapor d'água a máxima de conversão de CO foi de 57%, a 170°C, e a seletividade na reação tendeu a 100% em torno de 50°C, diminuindo para 91% a 90°C, vide Figura 38 (b). Com o vapor d'água presente, as conversões de CO diminuem até os 212°C. É possível que essa diminuição seja causada pela adsorção de água, que leva à formação de espécies inativas como o Cu(OH)₂ a partir do CuO⁸⁷, ou mesmo pelo bloqueio dos sítios ativos pela água fisissorvida nos poros do suporte⁸⁵. Em torno desta temperatura (212°C), é provável que a dessorção de água fisissorvida e a contribuição da reação WGS¹⁷² possam ter sido responsáveis pelo melhor desempenho do catalisador CuMgAl-LDH na conversão do CO nesta condição. Na presença de vapor d'água e CO₂ a conversão de CO em 170°C cai para 15%, e o

máximo da curva de conversão é deslocado para uma temperatura superior.

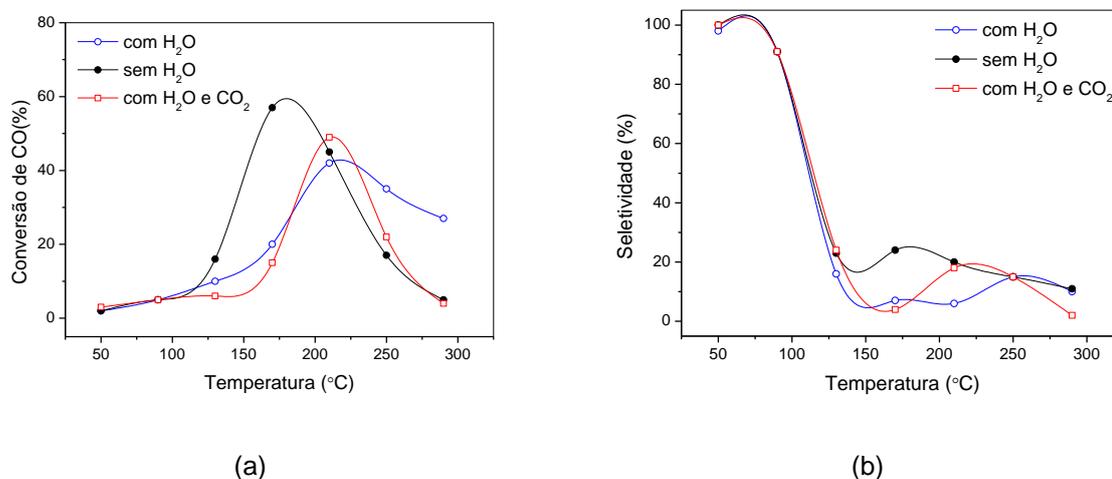


Figura 38. (a) Conversão e (b) seletividade na reação PROX (b) em função da temperatura na ausência e presença de vapor d'água e na presença de 3% de vapor d'água e 10% de CO₂ sobre o catalisador CuMgAl-LDH.

As seletividades na reação PROX nas três condições são muito próximas entre 50-90°C, e tendem a diminuir com o aumento da temperatura. As altas seletividades iniciais, que tendem a 100% nesta região de temperaturas, podem ser atribuídas ao consumo de O₂ para o ciclo redox do cobre - o CuO foi ativado em meio redutor (H₂ puro). Assim, há grande chance do cobre reduzido consumir Oxigênio, resultando em CuO.

É importante ressaltar que o monóxido de carbono foi seletivamente convertido a CO₂ apenas, não tendo sido detectados outros subprodutos, tais como metano ou metanol. Portanto, o cálculo da seletividade não deve se basear na razão entre o número de mol de CO₂ formado e o de CO consumido, o que, erroneamente, levaria a seletividades de 100% ao longo de todo o intervalo de temperaturas do teste.

A introdução do cério no catalisador CuMgAl-LDH resultou no deslocamento do máximo de conversão de CO para temperaturas mais altas, como mostra a Figura 39 (a), provavelmente devido à diminuição do teor de cobre por lixiviação por efeito

memória, isto é, pela sua capacidade de reconstruir a estrutura original após decomposição térmica, pela adição de água. Quando em presença de vapor d'água, com ou sem CO_2 , a conversão de CO reduz em toda a região de temperatura investigada.

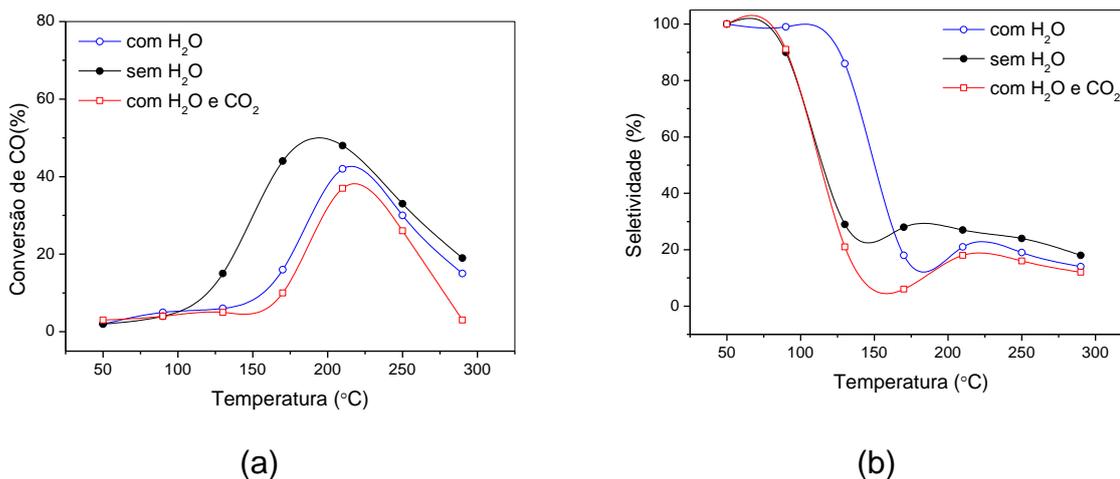


Figura 39. (a) Conversão e (b) seletividade na reação PROX em função da temperatura na ausência e na presença de vapor d'água e CO_2 sobre o catalisador Ce/CuMgAl-LDH.

A seletividade na reação PROX utilizando o catalisador Ce/CuMgAl-LDH é apresentada na Figura 39 (b). Quando avaliado nas três condições: na ausência e na presença de vapor d'água e CO_2 , observa-se comportamentos idênticos, ou seja, as seletividades iniciais tendem a 100% entre 50-80°C, porém acima desta faixa a presença de água foi benéfica. Isso sugere que a incorporação de Ce levou a um maior consumo de O_2 do meio reacional para o ciclo redox do cobre, visto que as conversões de CO com o catalisador Ce/CuMgAl-LDH nas três condições não foram melhores do que no catalisador CuMgAl-LDH, de acordo com as Figuras 38 (b) e 39 (b).

5.3 Síntese e caracterização dos catalisadores Cu/zeólitas

5.3.1 Influência da morfologia zeolítica

As amostras sintetizadas a fim de comparar diferentes morfologias zeolíticas apresentaram padrões de difração de raios-X característicos das estruturas das zeólitas MFI e MWW, respectivamente, como mostrado na Figura 40. No caso da zeólita MCM-22, as mudanças drásticas no padrão de difração após a calcinação já eram esperadas com base na condensação do precursor lamelar MCM-22 em uma estrutura tridimensional¹⁷³.

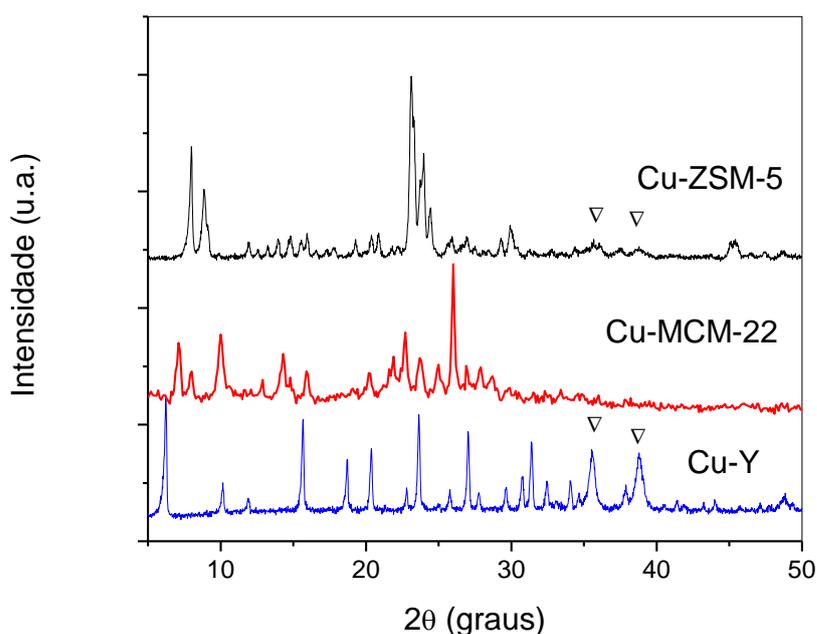


Figura 40. Difratomogramas de raios-X das zeólitas trocadas com cobre. O sinal ▽ indica os picos característicos de CuO.

As estruturas das zeólitas ZSM-5, MCM-22 e Y não foram alteradas pelos procedimentos de troca iônica, mas os picos de 34,5° e 38,4° 2θ indicaram a formação de óxido de cobre(II) segregado nos canais e/ou cavidades dos catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-Y. No caso particular da zeólita Y, os picos de difração

a $34,5^\circ$ e $38,4^\circ$ 2θ são os mais intensos dentre as amostras analisadas, o que indica a formação de agregados maiores de CuO.

A Figura 41 apresenta os espectros na região do infravermelho das zeólitas Cu-ZSM-5, Cu-MCM-22 e Cu-Y, onde estão presentes as seguintes bandas comuns às diferentes topologias zeolíticas:

- 1100 e 450 cm^{-1} – características de materiais altamente silícicos e correspondem às vibrações internas dos tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), ou mais especificamente, ao estiramento assimétrico (1100 cm^{-1}) e à deformação angular (450 cm^{-1}).
- 1220 e 800 cm^{-1} – estiramento assimétrico e simétrico dos encadeamentos de tetraedros, respectivamente¹⁷⁴.
- 450 cm^{-1} referente à deformação angular dos tetraedros.

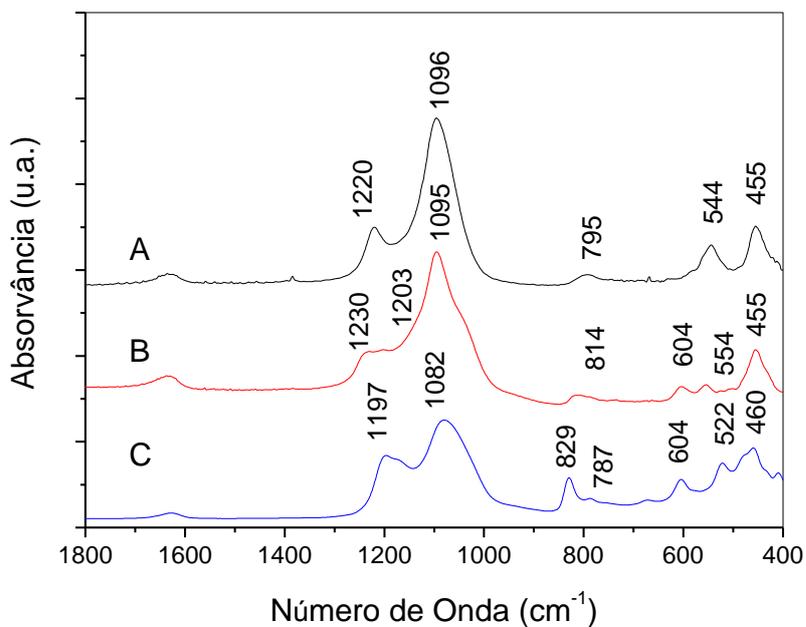


Figura 41. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das zeólitas trocadas com cobre: (A) Cu-ZSM-5; (B) Cu-MCM-22; (C) Cu-Y.

Além dos picos em comum às diferentes estruturas zeolíticas, a zeólita ZSM-5

(MFI) apresenta uma banda característica próxima a 550 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença de um anel duplo de 5 membros TO_4 , presentes na estrutura MFI¹⁷⁴. A zeólita MCM-22 (MWW) apresenta três bandas em aproximadamente 600, 550 e 500 cm^{-1} na região atribuída à vibração dos anéis duplos¹⁷⁴. A banda referente aos anéis duplos de 5 membros em 550 cm^{-1} também está presente na topologia MWW. A zeólita Y (FAU) apresenta bandas em 604 e 522 cm^{-1} referentes às vibrações dos anéis duplos e uma banda fraca em 407 cm^{-1} , algumas vezes atribuída às vibrações de abertura da janela de 12 membros¹⁷⁴.

5.3.2 Análises elementar e textural

A análise elementar e as áreas superficiais BET dos catalisadores com topologias diferentes são apresentadas na Tabela 12. As zeólitas ZSM-5, MCM-22 e Y de partida apresentam razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ levemente diferentes. Enquanto a zeólita ZSM-5 apresentou razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, a zeólita MCM-22 apresentou uma relação um pouco maior, indicando que há maior dificuldade de incorporação de alumínio na topologia MWW.

Os resultados de análise elementar por ICP OES mostram que todos os materiais resultaram em razões Cu/Al próximas de 1,0, sugerindo que os íons cobre foram incorporados na forma de espécies catiônicas oligoméricas ou que houve formação de óxido de cobre². Observa-se um decréscimo significativo na área superficial dos zeólitos após a troca com íons cobre, indicando que alguns poros podem ter sido bloqueados pela formação de CuO. A presença de picos de óxido de cobre(II) nos difratogramas de raios-X da Figura 40 confirma esta atribuição. Além disso, é provável que parte das espécies de Cu(II) encontre-se dispersa na superfície da zeólita ou mesmo segregada, especialmente nas zeólitas Y e ZSM-5.

Na zeólita MCM-22 não foram detectadas fases de CuO, o que indica que formaram-se cristaltos de tamanho reduzido bem dispersos dessa espécie nos poros e cavidades dessa zeólita.

Tabela 12. Análise elemental e área superficial BET para zeólitos antes e após troca iônica com íons Cu(II).

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cu/Al	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	
			antes	após
Cu-ZSM-5	30	1,00	310	296
Cu-MCM-22	39	0,97	508	428
Cu-Y (Wessalith)	27	1,00	612	594

5.3.3 Redução termoprogramada com H₂

A natureza das espécies de cobre formadas nos catalisadores Cu-zeólita foi investigada por redução termoprogramada. Observando os perfis de redução na Figura 42, pode-se perceber que para as zeólitas Cu-ZSM-5 e Cu-Y existem 2 picos de redução sobrepostos, um a 185°C e outro entre 210 – 230°C. O pico da menor temperatura pode ser atribuído a CuO finamente dividido depositado na superfície externa dos cristaltos. Já o pico a temperaturas mais altas pode ser atribuído a espécies catiônicas oligoméricas, como [Cu – O – Cu]²⁺ identificado na literatura por outras técnicas de caracterização, como XPS, EXAFS e FTIR de moléculas sonda adsorvidas (NO e CO)². No catalisador Cu-ZSM-5, foi observado também um pico em 368°C atribuído a íons Cu(II) isolados.

Para o catalisador Cu-MCM-22, 3 picos foram observados, 230, 260 e 360°C. Estes picos foram atribuídos a: 1) redução de espécies catiônicas oligoméricas em cavidades da estrutura MWW; 2) redução de espécies catiônicas oligoméricas em canais sinusoidais; e 3) Cu(II) isolados em supercavidades e/ou canais

sinusoidais¹⁴⁷. A ausência de picos em temperaturas mais baixas, bem como a ausência de picos no perfil DRX, confirmam que não houve formação de depósitos superficiais de CuO.

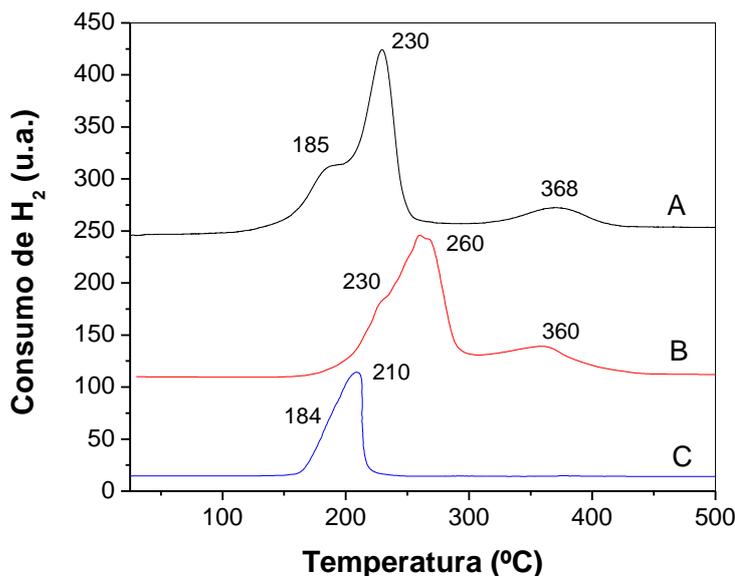


Figura 42. Temperatura programada de redução das zeólitas trocadas com cobre: (A) Cu-ZSM-5; (B) Cu-MCM-22 e (C) Cu-Y.

5.3.4 Testes catalíticos

Os resultados encontram ilustrados na Figura 43. Utilizando uma velocidade espacial GHSV igual a 30.000 h⁻¹ e sem a presença de vapor d'água, os catalisadores zeolíticos contendo cobre com diferentes morfologias apresentaram baixas conversões de CO. Observa-se que a conversão de CO apresenta um máximo entre 200 – 300°C, seguido de diminuição em temperaturas mais elevadas, originando uma curva em forma de sino.

A ordem de atividade observada na reação PROX foi: Cu-ZSM-5 (22%) > Cu-Y (17%) > Cu-MCM-22 (5%), indicando que atividade nesta reação foi favorecida pela presença de CuO, promovida pelas topologias MFI e FAU.

O consumo de oxigênio, Figura 43 (b), aumenta até 200°C de forma proporcional à conversão de CO. Acima desta temperatura, o oxigênio é consumido em maior quantidade do que a prevista pela estequiometria da reação PROX. Acima de 300°C, o consumo de O₂ é máximo (100%). Observa-se que o catalisador Cu-Y é o que apresenta maior consumo de O₂ e o catalisador Cu-ZSM-5 é o que apresenta o menor consumo de CO até 300°C.

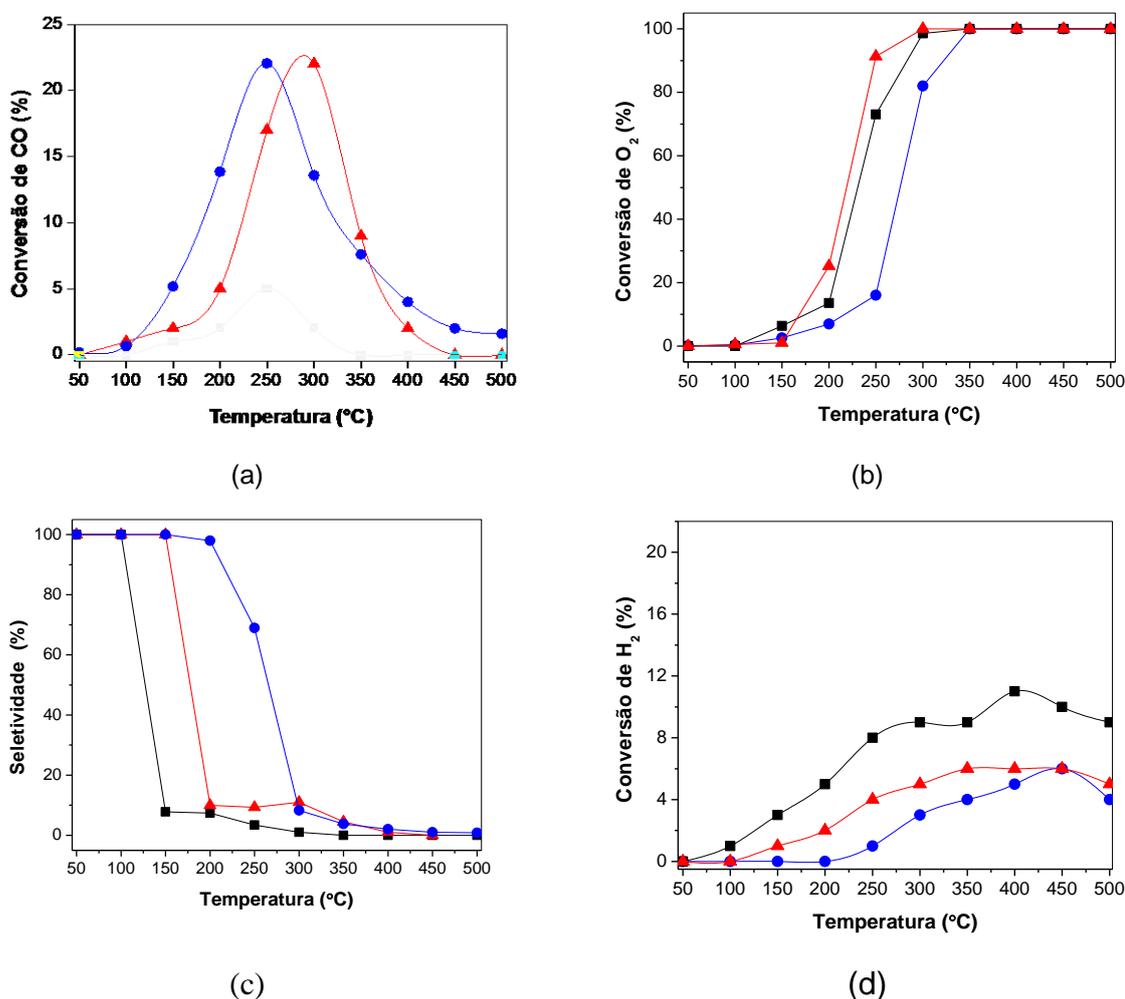


Figura 43. (a) Conversão de CO, (b) conversão de O₂, (c) seletividade da reação e (d) conversão de H₂, e seletividade da reação PROX sobre catalisadores zeolíticos: ●, Cu-ZSM-5; ■, Cu-MCM-22; ▲, Cu-Y. GHSV = 30000 h⁻¹, sem H₂O.

A seletividade da reação PROX é mostrada na Figura 43 (c). Todos os catalisadores em regime de baixas conversões em baixas temperaturas são

altamente seletivos e a seletividade decresce para temperaturas superiores. O catalisador Cu-ZSM-5, como visto na Figura 43 (c) foi o que apresentou maior seletividade da reação até 250°C, onde a seletividade foi de aproximadamente 68%.

A conversão de H₂ é mais baixa para o catalisador Cu-ZSM-5 do que para os catalisadores Cu-MCM-22 e Cu-Y, confirmando a maior seletividade na reação PROX observada para o catalisador com topologia MFI. Apesar da atividade do catalisador Cu-ZSM-5 não ser a ideal para aplicações em células a combustível, deve-se levar em conta que esses resultados foram obtidos em velocidades espaciais três vezes superiores às usuais em outros trabalhos envolvendo catalisadores CuO/Al₂O₃¹⁷⁵.

As baixas seletividades e o consumo excessivo de oxigênio nos testes catalíticos podem ser comparados ao consumo de hidrogênio nos perfis TPR como mostra a Figura 44. Até 200°C, os consumos de oxigênio e CO estão compatíveis com a reação PROX, ou seja, a máxima seletividade se deu enquanto as espécies de Cu(II) estão dispersas nos canais e/ou superfície externa do catalisador Cu/ZSM-5 pois este foi o mais ativo na oxidação do CO e seletivo a CO₂.

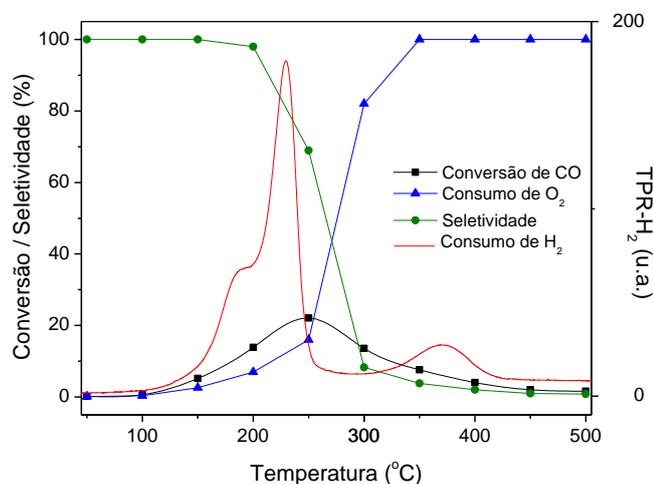
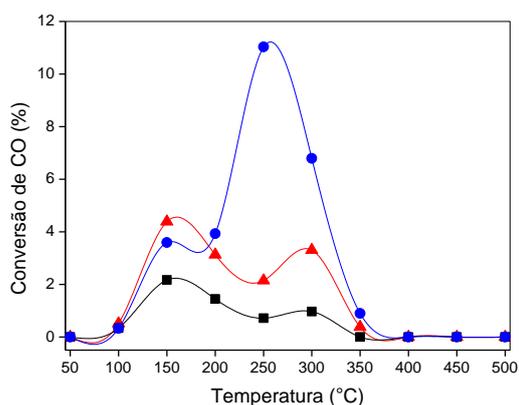


Figura 44. Comparação entre o desempenho do catalisador Cu-ZSM-5 na reação PROX sem H₂O, e o consumo de H₂ por TPR.

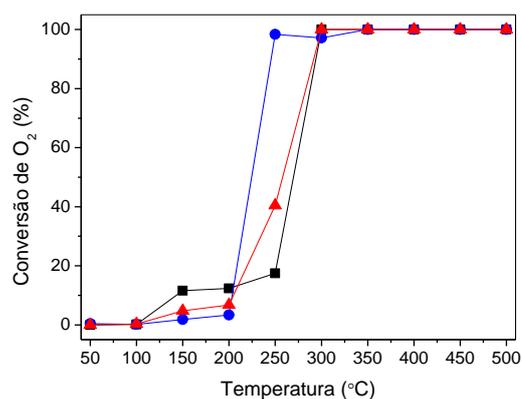
Segundo o perfil TPR, as espécies ativas de CuO são quase que totalmente reduzidas a Cu⁰ até 250°C, o que está compatível com a atmosfera rica em H₂ a que o catalisador foi submetido. A partir desta temperatura, as altas conversões de O₂ e o aumento do consumo de hidrogênio, visto na Figura 43 (d), se deve ao ciclo redox do cobre.

5.3.5 Influência do vapor d'água

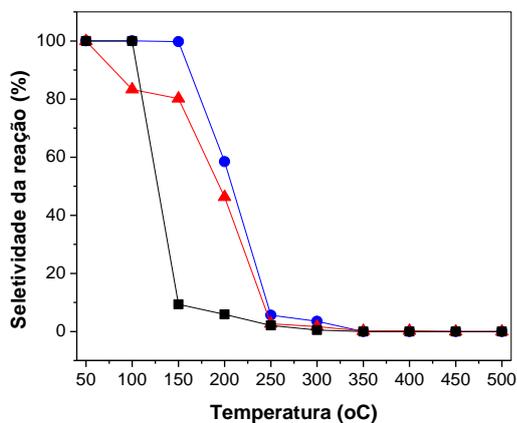
Os resultados dos testes realizados na presença de vapor d'água encontram-se na Figura 45.



(a)



(b)



(c)

Figura 45. (a) Conversão de CO, (b) conversão de O₂ e (c) seletividade da reação: ●, Cu-ZSM-5; ■, Cu-MCM-22 ▲, Cu-Y. GHSV = 30,000 h⁻¹, com H₂O.

Na presença de vapor d'água os catalisadores perderam parte de sua atividade, o que sugere que houve bloqueio de sítios ativos por adsorção de H₂O na estrutura das zeólitas. Observa-se, entretanto, que o catalisador Cu-ZSM-5 foi o menos afetado pela água em relação aos demais catalisadores.

5.3.6 Influência da razão Cu/Ce

Os catalisadores Cu-Ce/ZSM-5 preparados de acordo com as razões molares Cu:Ce da Tabela 3 (página 77) foram caracterizados por DRX e TPR-H₂ e testados nas condições da reação PROX na ausência de H₂O.

Os difratogramas de raios-x dos catalisadores Cu-Ce/ZSM-5 encontram-se na Figura 46 e revelam um perfil característico de zeólitas ZSM-5.

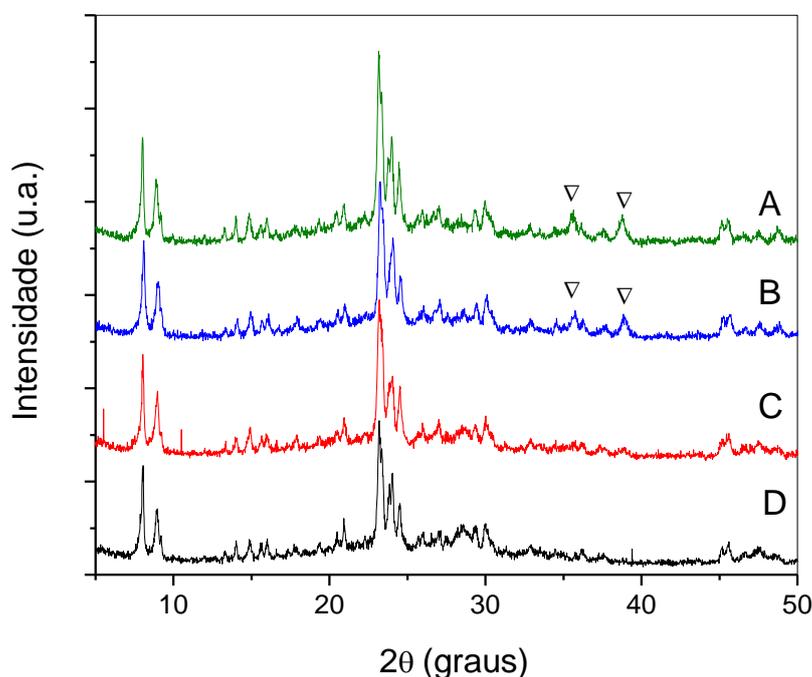


Figura 46. Difratograma de raios-x dos ZSM-5 trocados com cobre e cério: (A) Cu₄:Ce₁/ZSM-5; (B) Cu₃:Ce₂/ZSM-5; (C) Cu₂:Ce₃/ZSM-5 e (D) Cu₁:Ce₄/ZSM-5.

Os picos atribuídos a espécies de CuO segregado na forma de agregados maiores a 34,5° e 38,4° 2θ se fazem presentes com maior intensidade nas razões

Cu:Ce 4/1 e 3/2, enquanto que para menores teores de cobre, razões Cu:Ce 2/3 e 1/4, esses picos de difração estão ausentes, num claro indício de que as fases de CuO presentes estão finamente dispersas nos canais da zeólita. Esses resultados estão em conformidade com o que se tem publicado em termos de fases de CuO suportada em óxidos do tipo Cu-Ce-O⁴⁴.

Os perfis de TPR da Figura 47 revelam que a diminuição da razão Cu:Ce foi acompanhada de diminuição significativa da temperatura de redução das espécies de cobre, se comparado com os catalisadores Cu/ZSM-5. Isso confirma que o Ce facilitou o ciclo redox do cobre, atuando como promotor eletrônico.

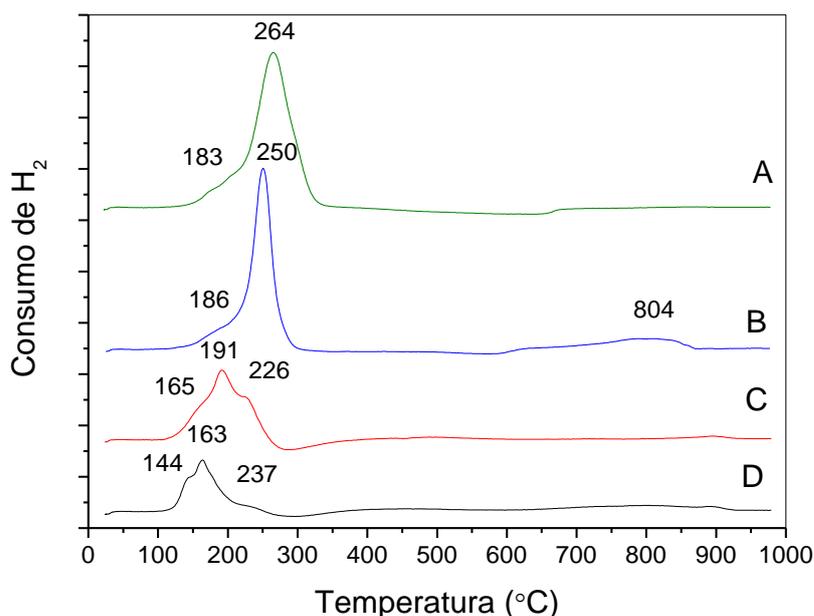


Figura 47. Redução termoprogramada dos catalisadores Cu:Ce-ZSM-5 com Cu-Ce: (A) Cu4:Ce1-ZSM-5; (B) Cu3:Ce2-ZSM-5; (C) Cu2:Ce3-ZSM-5; (D) Cu1:Ce4-ZSM-5.

Quanto à atribuição das espécies de cobre detectadas através dos picos de redução à temperatura programada pode-se classificá-las em dois grupos:

(i) espécies de CuO mássico na superfície externa do suporte e espécies catiônicas oligoméricas $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ no sítios de troca da estrutura MFI,

respectivamente, nos catalisadores Cu₄:Ce₁ e Cu₃:Ce₂, em torno de 183°C e 264°C, sendo que na amostra Cu₃:Ce₂ o segundo pico de redução está deslocado para uma temperatura inferior, próxima dos 250°C. Esses perfis TPR são semelhantes aos verificados no catalisador Cu-ZSM-5 sem o Ce, que constam nas Figuras 42 e 44;

(ii) espécies de CuO finamente divididos, e espécies catiônicas oligoméricas de menor tamanho, ambas interagindo fortemente com o CeO₂, portanto redutíveis em temperatura mais baixas, entre 144 - 165°C, nos catalisadores Cu₂:Ce₃ e Cu₁:Ce₄.

Nos perfis TPR ficou evidente que o aumento da razão Cu/Ce levou a um aumento do consumo de hidrogênio, entretanto, isso não se traduziu numa ótima interação Ce-Cu. O que se observa é uma diminuição gradual da temperatura de redução até 144°C à medida em que aumenta o teor de Ce. Portanto, ficou claro que o efeito sinérgico Ce-Cu foi mais eficaz para menores concentrações de cobre.

Além das reduções atribuídas às espécies de cobre, foi verificado nos perfis de redução das quatro amostras um pico de baixa intensidade, com máximo em torno de 804°C, atribuído à redução do Ce(IV) que pouco contribui para a atividade.

5.3.7 Teste dos catalisadores Cu,Ce/ZSM-5 na reação PROX

Os catalisadores Cu,Ce/ZSM-5 também foram testados na ausência de vapor d'água. As conversões de CO, O₂, seletividade a CO₂ e máxima conversão de CO em função da razão molar Cu:Ce encontram-se ilustrados na Figura 48.

Foi observado que a interação Ce-Cu no ambiente gerado pelo suporte zeolítico favoreceu a redução das espécies de CuO, resultando em catalisadores ativos em PROX em a 200°C, e ótimas seletividades, próximas às relatadas neste e

em outros trabalhos, quando suportes como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{47,176} e a LDH foram empregados em condições semelhantes. Desta forma, o catalisador Cu,Ce/ZSM-5 mais ativo converteu 72,6% de CO a CO₂ próximo a 200°C enquanto o catalisador Cu-ZSM-5 mais ativo exibiu máxima conversão de CO, de apenas 22%, a 250°C nas mesmas condições, na ausência de vapor d'água e GHSV igual 30.000 h⁻¹.

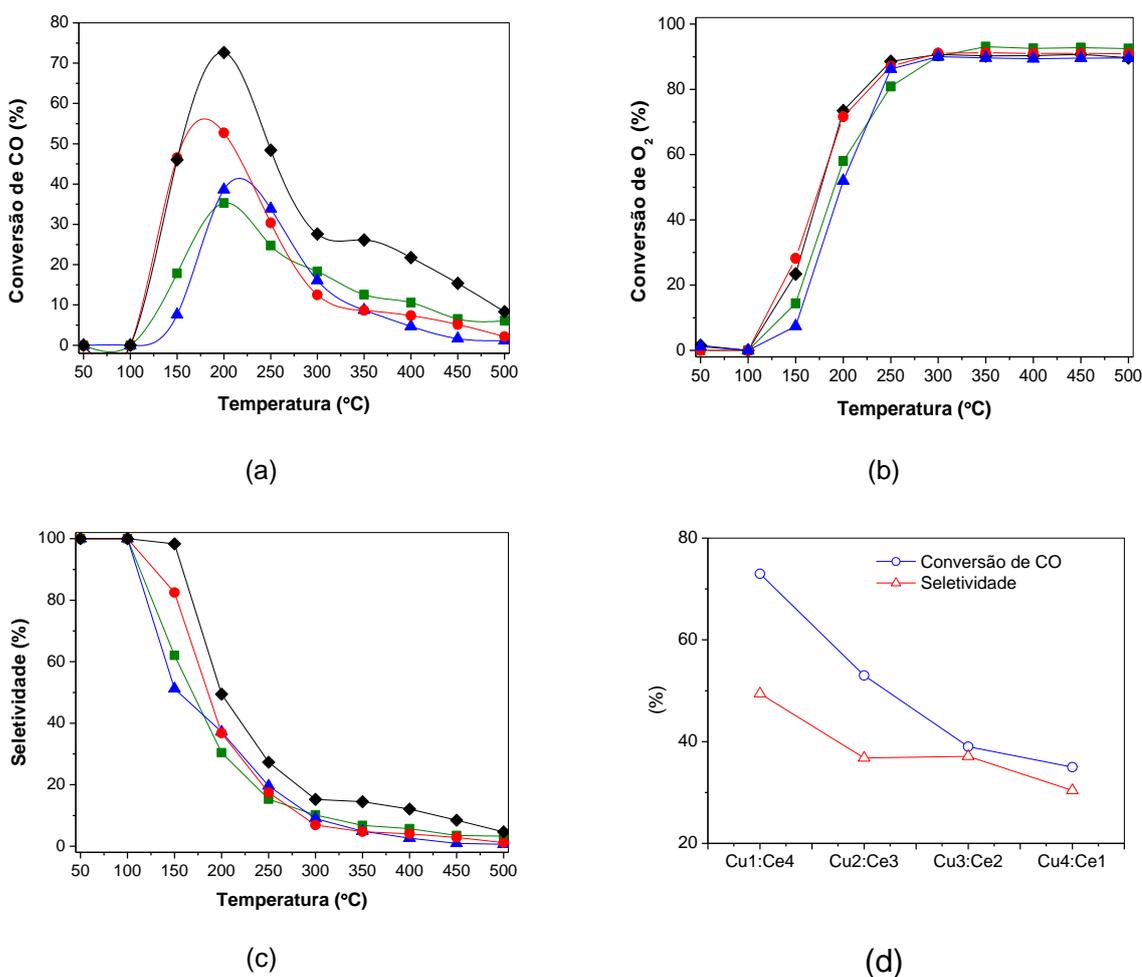


Figura 48. (a) Conversão de CO, (b) consumo de O₂, (c) seletividade da reação PROX, e em (d) conversão de CO em função da razão molar Cu:Ce a 200 °C na reação PROX sem H₂O, sobre catalisadores trocados com Cu-Ce: (◆) Cu1:Ce4-ZSM-5; (●)Cu2:Ce3-ZSM-5; (▲)Cu3:Ce2-ZSM-5 e (■)Cu4:Ce1-ZSM-5.

Quando comparados os quatro catalisadores Cu-Ce/ZSM-5, constatou-se que os mais ativos foram os com menores teores de Cu. A ordem crescente de atividade, de acordo com as razões Cu:Ce, na temperatura de máxima conversão de CO (200°C) foi Cu:Ce 4/1 < Cu:Ce 3/2 < Cu:Ce 2/3 < Cu:Ce 1/4, respectivamente, e

encontra-se em correspondência com os resultados de análise elementar por EDX da Tabela 13. É provável que um menor percentual em massa do Cu tenha como consequência uma melhor dispersão das espécies de CuO na superfície do suporte, o que facilita a interação dessas espécies com o CeO₂. À medida em que aumenta o teor de Cu a tendência é de formar agregados maiores de CuO menos redutíveis e pouco ativas em PROX⁵⁵.

Tabela 13. Razão molares Cu:Ce, porcentagem de Cu e Ce, e máxima conversão de CO a 200°C na ausência de vapor d'água nos catalisadores Cu/Ce-ZSM-5.

Razão mássica Cu:Ce	(% Cu)	(%Ce)	X_{CO} (%)
1:4	3,09	8,20	72,6
2:3	6,16	5,69	52,7
3:2	8,88	3,88	38,6
4:1	11,49	2,09	35,3

As curvas de conversão de oxigênio apresentaram perfis semelhantes para os catalisadores Ce,Cu/ZSM-5 nas quatro razões Cu:Ce, vide Figura 48 (b). No entanto, a partir de 250°C as conversões de O₂ para os quatro catalisadores tendeu para algo em torno de 90%. Esse alto consumo de oxigênio deve-se não apenas aos consumos de CO e H₂ mas também à manutenção do ciclo redox do cobre, e, principalmente, do óxido de cério, que tende a repor o seu estoque de oxigênio nas vacâncias de sua estrutura.

A melhora na conversão de CO com a introdução do Ce na estrutura do suporte ZSM-5 deveu-se, provavelmente, ao seu papel como promotor eletrônico, que facilita o ciclo redox do cobre, com formação de espécies de cobre mais facilmente redutíveis, portanto, mais ativas, como também pela disponibilidade de

oxigênio advindo da estrutura do dopante, que incrementa a atividade catalítica. Isso foi evidenciado pela diminuição da temperatura de redução, vista nos perfis TPR da Figura 46, e pelo crescimento nas conversões de CO, em função do aumento do teor de Ce nas quatro amostras, Figura 48 (d).

As curvas de seletividade dos catalisadores Cu/Ce-ZSM-5 apresentaram perfis semelhantes. O catalisador mais seletivo, com razão Cu/Ce igual a 1:4, na temperatura de máxima conversão de CO, 200°C, apresentou seletividade de 50% e converteu 73% de CO a CO₂, portanto, mais ativo que o catalisador de melhor performance sem Ce, o Cu-ZSM-5, cuja temperatura de máxima conversão de CO foi de 250°C, com 68% de seletividade, e conversão de CO de apenas 22% nas mesmas condições, isto é, na ausência de água e velocidade espacial igual a 30.000 h⁻¹.

5.3.8 Influência da presença de vapor d'água

A resistência ao vapor d'água também foi avaliada para o catalisador Cu1:Ce4-ZSM-5, e os resultados encontram-se na Figura 49. Observa-se desta figura que houve perda pouco significativa de atividade com a presença de 3% de H₂O na mistura reacional, 63% de conversão de CO a 200°C. Isso confirma uma tendência demonstrada nos testes com os demais catalisadores desta série Cu/zeólita. Dentre os principais motivos da desativação por vapor d'água estão a condensação capilar nos poros da zeólita e a formação de agregados maiores de Cu(OH)₂ que bloqueiam o acesso aos sítios ativos localizados nos canais da estrutura do suporte.

A despeito da presença de vapor d'água, esse teste revelou que o catalisador dopado com Ce confirmou a tendência da melhoria da atividade catalítica na reação

PROX, pois o catalisador Cu1:Ce4-ZSM-5 apresentou uma conversão de CO de 60% a 200°C, quase três vezes superior à do catalisador Cu/ZSM-5, sem Ce, que converteu apenas 22% de CO numa temperatura superior, 250°C.

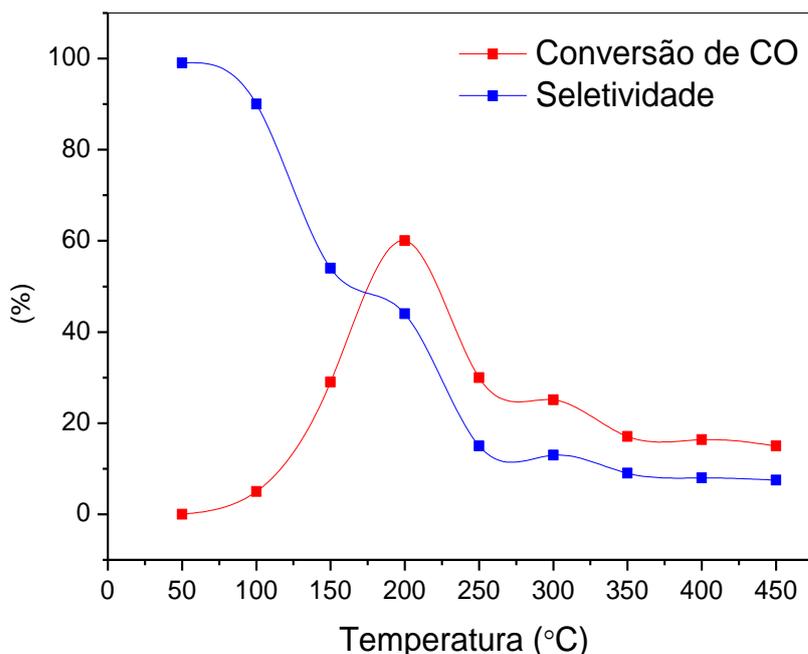


Figura 49. Conversão de CO e Seletividade na reação PROX sobre o catalisador Cu1:Ce4/ZSM-5. H₂ 67%, CO 1,0%, O₂ 1%, H₂O 3,0%, balanço em He, GHSV = 30.000 h⁻¹.

Esses resultados confirmam a tendência dos sistemas zeolíticos serem pouco ativos na presença de vapor d'água. Isso pode ser atribuído a trocas no ambiente químico dos íons Cu²⁺, ou sua redistribuição fora do cristal, com formação de CuO inativo¹⁷⁷. Além disso, a destruição da integridade geométrica da zeólita, que ocorre durante a demorada reação sob condições úmidas, tende a formar aluminato de cobre, Cu(AlO₂)₂, com diminuição na população de sítios ativos de Cu(II)¹⁷⁷.

6 COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS TIPOS DE CATALISADORES

Na Figura 50 e Tabela 14 constam dados e informações relativos à atividade dos catalisadores mais ativos de cobre suportados em γ - Al_2O_3 , MgAl-LDH e zeólitas na reação PROX na ausência de vapor d'água.

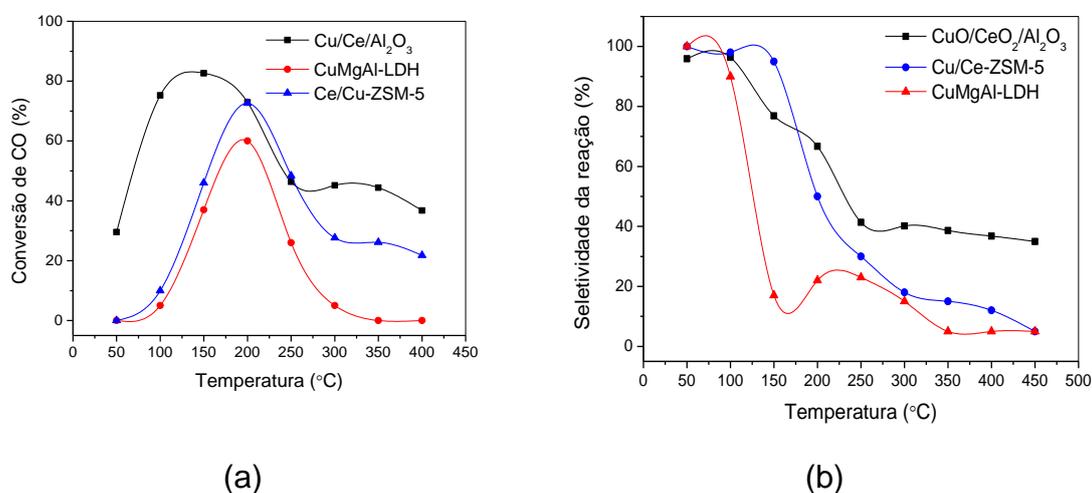


Figura 50. (a) Conversão de CO sobre catalisadores de Cu suportados em $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl-LDH, e zeólita ZSM-5, (b) seletividade da reação. Testes na ausência de H_2O , H_2 70%, CO 1,0%, O_2 1%, em He, GHSV = 30.000 h^{-1} .

Os testes realizados na ausência de vapor d'água revelaram que os catalisadores de Cu suportados em γ - Al_2O_3 (catalisador CP), zeólitas (Y, ZSM-5, e MCM-22), e MgAl-LDH mostraram perfis de atividade com um máximo de conversão de CO, seguido de diminuição à medida em que cresce a temperatura.

O promotor CeO_2 tornou os catalisadores suportados na zeólita ZSM-5 mais ativos na reação PROX na faixa de temperatura de interesse, entretanto, o mesmo não ocorreu quando o suporte empregado foi a hidrotalcita, pois o catalisador CuMgAl-LDH foi mais ativo que o CuCeMgAl-LDH.

Dentre os catalisadores sem Ce e suportados nos LDHs e nas zeólitas o mais ativo foi CuMgAl-LDH, que apresentou conversão máxima de CO, 57%, numa temperatura de 170°C. Já no catalisador Cu-ZSM-5, a máxima conversão de CO foi de 22% a 250°C em condições semelhantes, vide Figuras 38 (a) e 43 (a), respectivamente.

Tabela 14. Máxima conversão de CO e respectiva temperatura sobre catalisadores de Cu suportados suportados em γ -Al₂O₃, MgAl-LDH, e zeólitas Y, ZSM-5, e MCM-22 na ausência de H₂O.

Catalisador	Máxima conversão de CO (%)	T_{Max.} (°C)	Seletividade (%)
DC(Al ₂ O ₃ -f)	77	139	64
DC(Al ₂ O ₃ -F)	90	154	80
DC(Cu,Ce,Al)	82	156	59
DC(Cu,Ce)	86	164	72
CP	83	136	82
CB	53	208	29
CuMgAl-LDH	57	170	24
Cu,CeMgAl-LDH	49	210	27
Cu/Y	5	250	10
Cu/MCM-22	22	300	6
Cu/ZSM-5	22	250	70
Cu,Ce/ZSM-5	73	200	50

Razões de ordem topológica (geometria dos espaços internos), e da natureza das espécies de cobre formadas nesses espaços podem estar entre os principais fatores que relacionam-se com atividade quando se empregou suporte de zeólitas, embora a formação de espécies ativas nesses espaços internos nos três tipos de suporte necessite de mais esclarecimentos.

Nas zeólitas, cujos ambientes internos são tridimensionais, as espécies

de Cu(II) podem assumir simetrias diversas, a depender da topologia da mesma. Na FAU, zeólita Y, as espécies de Cu(II) se estabilizam nas simetrias octaédrica, piramidal quadrada e tetraédrica, onde as duas últimas são pouco ativas. Na ZSM-5, topologia MFI, também se estabilizam espécies de Cu(II) nas simetrias piramidal quadrada e/ou tetraédrica, também pouco ativas na oxidação do CO.

Por outro lado, nas LDHs o espaço interlamelar é bastante reduzido, $2,82 \text{ \AA}^{108}$. Isso deve ter permitido um contato mais próximo entre as espécies reagentes e as espécies de CuO. Isso aliado aos fortes campos elétricos das camadas da hidrotalcita, deve ter contribuído para facilitar a redução da fase ativa de cobre nos LDHs, evidenciado pela menor temperatura de máxima conversão de CO do catalisador CuMgAl-LDH, 170°C , contra 250°C no catalisador Cu/ZSM-5, na Tabela 14.

Apesar de mais ativos do que o catalisador Cu-ZSM-5, os sistemas suportados nas LDHs (CuMgAl-LDH e Cu/CeMgAl-LDH) foram menos ativos que os catalisadores Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃. Do ponto de vista da estrutura dos sólidos, essa menor atividade das espécies de cobre quando suportadas nas hidrotalcitas pode ser uma consequência do colapso parcial da estrutura do LDH pós ativação acima de 100°C . Isso é evidenciado pela não detecção dos picos de difração das fases da hidrotalcita, pela sua desaluminação com formação fase de pericásio (MgO), e o surgimento de fases de CuO segregado de maior tamanho, portanto menos ativos em PROX, vide perfis de DRX na Figura 33 (página 115).

Dentre as topologias em 3D das zeólitas, a que foi mais propícia à estabilização das espécies ativas de Cu foi a MFI, da zeólita ZSM-5. Embora

não haja um comportamento uniforme quanto à localização dos sítios ativos de troca catiônica, mesmo podendo cátions de coordenações diferentes ocuparem espaços com a mesma topologia nas estruturas MFI e FAU, nesta última, os sítios ativos situam-se nas cavidades sodalita de difícil acesso, estando em parte ocluídos por anéis hexagonais de oxigênios na estrutura. Isso limita sua interação das moléculas reagentes com os sítios ativos. Por outro lado, na topologia MFI há uma preferência por acomodação das espécies ativas de cobre nas paredes dos canais com melhor acessibilidade para os reagentes².

É possível que o catalisador Cu-MCM-22 com topologia MWW, com seus canais senoidais em 2D de dimensões reduzidas, 4,0-5,4 Å, tenha a formação de espécies de cobre bem dispersas nesta região sido favorecida, porém, a formação de espécies ativas nessa estrutura pode ter sido dificultada pela formação de precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e cadeias poliméricas do tipo $[-\text{Cu}-\text{O}-]_n$ em seu interior². Essas espécies possuem baixa atividade em PROX, além disso, devem bloquear o acesso ao interior das supercavidades¹⁷⁸.

Apesar catalisador suportado na zeólita ZSM-5 promovido com Ce ser ativo, os catalisados $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraram-se bem mais ativos na reação PROX que o catalisador Cu-Ce/ZSM-5. O ambiente químico proporcionado pela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em especial nos catalisadores DC(Al_2O_3 -f) e CP, favoreceu a formação de espécies de cobre mais facilmente redutíveis que nos demais suportes, segundo os perfis de TPR das Figuras 25, 36, 42 e 47, nas páginas 100, 118, 127 e 132, respectivamente.

Nos catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a interação entre os óxidos CuO e CeO_2 mostrou-se eficaz quanto aos ciclos redox do Cu e Ce. Isso se traduziu nas maiores conversões de CO e seletividades a CO_2 dentre todos os

catalisadores testados. Neste caso o cério desempenhou melhor o papel de incorporar oxigênio gasoso e transferi-lo para sítios ativos sem as dificuldades impostas pela superfície deficiente de elétrons das hidrotalcitas e das fortes interações O-Metal nas zeólitas.

A atividade superior dos catalisadores $\text{Cu/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deve ter sido consequência da estrutura mesoporosa desses materiais, cujo arranjo topológico em 3D associado à estrutura de espinélio defeituoso da alumina⁹⁸ pode ter facilitado altas dispersões de espécies ativas de Cu(II) em sua estrutura. Além disso, fatores como as vacâncias de oxigênio, defeitos e grupos OH superficiais, além da menor cristalinidade deste suporte em relação aos demais, devem ter contribuído para um ambiente químico mais propício aos ciclos redox do Ce e Cu, com reflexos positivos para a oxidação do CO.

A desativação por vapor d'água foi comum a todos os catalisadores, apesar dos catalisadores impregnados com o Ce mostrarem-se mais resistentes. Parte dessa desativação pode ser atribuída à fisssorsão de sua moléculas durante a reação. A detecção de bandas referentes aos modos vibracionais de moléculas de água nos espectros FTIR dos catalisadores suportados em alumina e LDHs pós-teste confirma essa suposição.

O consumo de hidrogênio foi maior nos catalisadores suportados na zeólita com topologia MWW, cuja máxima conversão de H_2 deu-se em torno de 12 % a 400°C. Os catalisadores suportados em alumina consumiram menos hidrogênio que os suportados nas zeólitas, sendo assim mais seletivos.

Nos catalisadores suportados nos LDHs as altaseletividades em baixas temperaturas estão compatíveis com um alto consumo de O_2 . Isso sugere que apesar de menos ativo que o catalisador CO, suportado em alumina, o

catalisador suportado na LDH foi mais sensível ao pré-tratamento em atmosfera redutora, evidenciado pela maior seletividade dos catalisadores CuMgAl-LDH e Ce,CuMgAl-LDH.

Finalmente, nos catalisadores suportados na hidrotalcita e zeólita ZSM-5, houve uma maior tendência ao consumo de H₂ em relação aos catalisadores suportados em γ -Al₂O₃. Nos dois primeiros suportes as altas conversões de H₂ e O₂ indicam uma tendência à realização de ciclos redox nas oxidações destes reagentes via mecanismo proposto por Mars e van Krevelen (M-vK). Já nos catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, segundo os perfis da atividade e as evidências obtidas FTIR após a reação PROX apenas, não é possível concluir se há um mecanismo dominante quando o CuO é suportado em γ -Al₂O₃, podendo a reação ocorrer preferencialmente tanto pelo mecanismo M-vK como pelo formato^{44,82}.

7 CONCLUSÕES

- Os teste catalíticos e a caracterização revelaram que as diferentes matrizes e ambientes químicos afetaram de formas diversas as propriedades catalíticas das espécies de Cu na reação PROX.
- O suporte à base de alumina, cuja matriz é desorganizada, e com baixo grau de acidez, foi mais favorável à formação de sítios ativos de Cu do que a hidrotalcita e as zeólitas , cujos sítios ativos estão sujeitos a um maior nível de confinamento, devido às suas matrizes serem mais estruturadas que a alumina.
- O CeO₂ atuou como promotor eletrônico no ciclo redox de Cu nos três tipos de suporte, porém, quando o suporte foi a hidrotalcita não houve melhora na atividade. Isso decorreu devido a perdas estruturais durante processo de reconstrução da estrutura do LDH. Nos difratograma de DRX ficou evidenciada a formação de agregados maiores e menos ativos de CuO no processo de preparação do catalisador, o que se traduziu em menores atividades e seletividades para o catalisador Ce/CuMgAl-LDH.
- O ambiente químico mais propício para a formação de espécies ativas de cobre, foi o gerado pelo suporte CeO₂/γ-Al₂O₃. Os suporte ZSM-5 e MgAl-LDH, segundo os ensaios de TPR, também mostraram-se à formação dessas espécies mas a acidez da alumina e as vacâncias na sua estrutura podem ter contribuído melhor para o ciclo redox do Cu.
- A presença do Al na forma de γ-Al₂O₃ mostrou-se determinante para conferir características estruturais e morfológicas mais adequadas ao

catalisador preparado pelo método da coprecipitação, CP, proporcionando uma melhor dispersão das espécies que realizam ciclos redox (de Cu e Ce). Este método, cujas condições de síntese são de maior controle, foi o mais ativo dentre os avaliados.

- A presença de contaminantes na carga como a água e o CO₂ diminuiu a atividade dos três tipos de catalisadores, entretanto, a seletividade foi pouco afetada abaixo dos 100°C.
- Em termos de seletividade os catalisadores Cu-Ce suportados nas três matrizes diferentes se comportaram de forma idêntica em temperaturas inferiores a 100°C. Isto vislumbra a possibilidade do aproveitamento desses materiais como suporte de catalisadores de óxidos redutíveis para aplicação em células PEMFC.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos métodos da decomposição térmica, coprecipitação dos nitratos e combustão da uréia, impregnação a pH variável e troca catiônica foram obtidos catalisadores de cobre suportados em alumina, MgAl-LDH e zeólitas com topologias MFI, FAU e MWW. Alguns catalisadores foram dopados com o CeO_2 . O comportamento desses catalisadores foi avaliado na reação PROX e revelou-se que há variações na performance catalítica em virtude das diferentes topologias em que se encontram as espécies ativas de cobre. As propriedades superficiais e químicas, e a dimensionalidade dos espaços internos dos suportes, foram determinantes para esse comportamento.

9. PERSPECTIVAS

- Embora haja necessidade de aperfeiçoamentos para aplicações tecnológicas desses materiais em células PEMF sua aplicação na razão LTS seria viável, devido à faixa de temperatura em que eles se mostraram ativos.
- Entretanto, para que a aplicação tecnológica desses catalisadores em PEMFC se viabilize, e proporcione uma alternativa menos custosa que os metais preciosos para contribuir com a redução da emissão de poluentes atmosféricos, há diversos tópicos específicos que necessitam de investigações mais cuidadosas:
 - Investigação sistemática, via FTIR, das espécies de adsorção de CO pós teste com H₂O e CO₂ para facilitar na interpretação do comportamento das espécies atuantes nas condições da reação PROX;
 - Investigar em condições usuais de reação, via FTIR *in situ*, as espécies de adsorção de CO para que se esclareçam aspectos relacionados à cinética da oxidação preferencial do CO;
 - Investigar a natureza e a reatividade das espécies de cobre por XPS para tentar esclarecer quais espécies interagem com o suporte e com as espécies de adsorção; afetando o mecanismo da reação;
 - Quantificar os sítios ácidos através de reações modelo para avaliar o quanto eles interferem na atividade e seletividade, de modo a relacionar o comportamento catalítico com acidez superficial;

- Averiguar, através de ensaios de TPR-CO, a competição entre o CO e o H₂, o que explicaria em parte a diminuição de seletividade com o aumento da temperatura;
- Viabilizar a aplicação prática dos catalisadores monolíticos na oxidação seletiva do CO.

9 REFERÊNCIAS

1 AYASTUY, J.L., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., GONZÁLEZ-VELASCO, J.R., GUTIERREZ-ORTIZ, M. A. MnO_x/Pt/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation in H₂-rich streams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 532- 541, 2007.

2 CENTI, G., PERATHONER, S. Review - Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 132, p. 179-259, 1995.

3 AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., PAPADOPOULOU, C., BATISTA, J., HOCEVAR, S., MATRALIS, H.K. A comparative study of Pt/γ-Al₂O₃, Au/α-Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, **Catalysis Today**, v 75, p. 157- 167, 2002.

4 LARMINIE, J., DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, 1st edition, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd., 2000.

5 HECK, R. M., FARRAUTO, R. J. Automobile exhaust catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 443-457, 2001.

6 TWIGG, M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 2-15, 2007.

7 VILLULLAS, H. M., TICIANELLI, E. A., GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Química Nova na Escola**, Nº 15, p. 28-34, maio de 2002.

8 WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, nº 4, p. 538-546, 2000.

9 CHENG, X., SHI, Z., GLASS, N., ZHANG, L., ZHANG, J., SONG, D., LIU, S., WANG, H., SHEN, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v 165, p. 739–756, 2007.

10 Disponível em: <http://er.jsc.nasa.gov/seh/explode.html>. Acesso em 12/06/2011.

11 LLOYD, L., RIDLER, D. E., TWIGG, M.V. **Catalyst Handbook**, in: M.V. Twigg (Ed.), 2nd edition, UK: Wolfe, p. 283, 1989.

12 BROWN, M. L., GREEN, A. W., COHN, G., ANDERSEN, H.C. Selective oxidation of carbon monoxide. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52,

n° 10, 841-844, 1960.

13 CHOUDHARY, T.V., GOODMAN, D.W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis today**, v. 77, p. 65-78, 2002.

14 CHENG, C. K., FOO, S. Y., ADESINA, A. A. H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 292-298, 2010.

15 LARENTIS, A. L., RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 211-224, 2001.

16 PETERSEN, A. K., BAK HANSEN, J.H., CHRISTENSEN, T. S., DYBKJAER, I., CHRISTENSEN, P. S., NIELSEN, C. S., MADSEN, S. E. L. W., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. S. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 379-379, 2001.

17 LIMA, S. M., ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi_(1-x)Co_xO₃ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂. **Química Nova**, v. 30, n° 2, p. 298-303, 2007.

18 KOHN, M. P., CASTALDI, M. J., FARRAUTO, R. J. Auto-thermal and dry reforming of landfill gas over a Rh/gAl₂O₃ monolith catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, p. 125–133, 2010.

19 MA, Z., YIN, H., DAÍ, S. Performance of Au/M_xO_y/TiO₂ Catalysts in Water-Gas Shift Reaction. **Catalysis Letters**, v. 136, p. 83-91, 2009.

20 CHIN, P. **Preferential Oxidation of Carbon Monoxide on Structured Supports**. 2004. Dissertation in Chemical Engineering, Faculty of North Carolina State University.

21 SOTOWA, K.I., HASEGAWA, Y., KUSAKABE, K., MOROOKA, S. ENHANCEMENT of CO oxidation by use of H₂-selective membranes impregnated with noble-metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n° 3, 339-346, 2002.

22 KULPRATHIPANJA, A., ALPTEKIN, G.O., FALCONER, J.L., WAY, J.D. Effects of Water Gas Shift Gases on Pd-Cu Alloy Membrane Surface Morphology and Separation Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 43, n° 15, p. 4188-4198, 2004.

23 ARMOR, J.N. Review: the multiple roles for catalysis in the production of H₂.

Applied Catalysis A: General, v. 176, p. 159-176, 1999.

24 HAMELINCK, N., CARLO, A.P., FAAIJ, C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. **Journal of Power Sources**, v. 111, n° 1, p. 1-22, 2002.

25 OH, S. H., SINKEVITCH, R. M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 142, p. 254-262, 1993.

26 MANASILP, A., GULARI, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications, **Applied Catalysis B: Environmental**, v 37, p. 17-35, 2002.

27 LIU, Y., FUB, Q., STEPHANOPOULOS, M.F. Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 241-246, 2004.

28 PAPAVALIIOU, J., AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 168-174, 2006.

29 KIM, D.H., LIM, M.S. Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts. **Applied Catalysis A-General**, v. 224, n° (1-2), p. 27-38, 2002.

30 JUNG, C.R., HAN, J., NAM, S.W., LIM, T.-H., HONG, S.-A., LEE, H.-I. Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 183-190, 2004.

31 CHIN, P., SUN, X., ROBERTS, G. W., SPIVEY, J. J. Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 22-31, 2006.

32 SNYTIKOV, P. V., BELYAEV, V. D., SOBYANIN, V. A. Kinetic Model and Mechanism of the Selective Oxidation of CO in the Presence of Hydrogen on Platinum Catalysts. **Kinetics and Catalysis**, v. 48, p. 93-102, 2007.

33 SANCHEZ, R. M. T., UEDA, A., TANAKA, K., HARUTA, M. Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 168, p.125-127, 1997.

34 SCHUBERT, M. M., VENUGOPAL, A., KAHLICH, M. J., PLZAK, V., BEHM, R. J. Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃, **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 32-40, 2004.

35 KAHLICH, M. J., GASTEIGER, H. A., BEHM, R. J. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 93-105, 1997.

36 DATÉ, M., ICHIHASHI, Y., YAMASHITA, T., CHIORINO, A., BOCCUZZI, F., HARUTA, M. Performance of Au/TiO₂ catalyst under ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 72, p. 89-94, 2002.

37 AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 1-11, 2006.

38 EPLING, W. S., CHEEKATAMARLA, P. K., LANE, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 93, p. 61-68, 2003.

39 JANSSON, J.; SKOGLUNDH, M.; FRIDELL, E. AND THORMÄHLEN, P. A. mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide. **Topics in Catalysis**, v. 16/17, n° (1-4), p. 385-389, 2001.

40 ÁGUILA, GONZALO., GRACIA, F., ARAYA, P. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 16-24, 2008.

41 SCHUBERT, M.M., KAHLICH, M.J., GASTEIGER, H.A., BEHM, R.J. Correlation between CO surface coverage and selectivity kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/γ-Al₂O₃ and Au/α-Fe₂O₃ an in-situ DRIFTS study. **Journal of Power Sources**, v. 84, p. 175-182, 1999.

42 SIRIJARUPHAN, A., GOODWIN JR., J. G., RICE, R. W., WEI, D., B., BUTCHER. K. R., ROBERTS, G. W., SPIVEY J. J. Effect of metal foam supports on the selective oxidation of CO on Fe-promoted Pt/γ-Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 11-18, 2005.

43 RATNASAMY, P., SRINIVAS, D., SATYANARAYANA, C.V.V., MANIKANDAN, P., KUMARAN, R.S. S., SACHIN, M., SHETTI, V. N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 455-465, 2004.

44 HORNÉS, A., HUNGRÍA, A. B., BERA, P., LÓPEZ CÁMARA, A. L.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., MARTÍNEZ-ARIAS, A.; BARRIO, L, ESTRELLA, M., ZHOU, G., FONSECA, J. J., HANSON, J. C., RODRIGUEZ, J. A. Inverse CeO₂/CuO Catalyst As an Alternative to Classical Direct Configurations for

Preferential Oxidation of CO in Hydrogen-Rich Stream, **Journal of American chemistry society**, v.132, n° 1, p. 34-35, 2010.

45 MARIÑO, F., DESCORME, C., DUPREZ, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX), **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 59-66, 2004.

46 MOFFAT, J. B. Theoretical Investigation of Metal-Support Interactions and Their Influence on Chemisorption. In **Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis**, 1st edition, New York USA, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series. Chapter 8, p. 311-398, 1990.

47 MARTIN, D., DUPREZ, D. Mobility of Surface Species on Oxides. Isotopic Exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, and CeO₂-Al₂O₃. Activation by Noble Metals. Correlation with Oxide Basicity, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 9429-9438, 1996.

48 TIBILETTI, D., GRAAF, E. A. B. DE, TEH, S. P., ROTHENBERG, G., FARRUSSENG, D., MIRODATOS, C. Selective CO oxidation in the presence of hydrogen: fast parallel screening and mechanistic studies on ceria-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 489-497, 2004.

49 LIU, W., STEPHANOPOULOS, M. F. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composite Catalysts, I. Catalyst Composition and Activity. **Journal of Catalysis**, v. 153, p. 304-316, 1995.

50 PERRICHON, V., RETAILLEAU, L., BAZIN, P., DATURI, M., LAVALLEY, J.C. Metal dispersion of CeO₂-ZrO₂ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorptions. **Applied Catalysis A: General**, v. 260, p.1-8, 2004.

51 ZHU, H., QIN, Z., SHAN, W., SHEN, W., WANG, J. Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 267-277, 2004.

52 KAHLICH, M. J., GASTEIGER, H. A., BEHM, R. J. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/α-Fe₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 430-440, 1999.

53 MARTINEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA M., SORIA, J., CONESA, J. Spectroscopic Study of a Cu/CeO₂ Catalyst Subjected to Redox Treatments in Carbon Monoxide and Oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 367-377, 1999.

54 HARRISON, P.G., BALL, I.K., AZELEE, W., DANIELL, W., GOLDFARB, D.

Nature and Surface Redox Properties of Copper(II)-Promoted Cerium(IV) Oxide CO-Oxidation Catalysts. **Chemistry of Materials**, v 12, p. 3715-3725, 2000.

55 AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p. 155-167, 2003.

56 JERNIGAN, G., SOMORJAI, G. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper(I) oxide, and copper(II) oxide-A surface science and kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 147, p. 567-577, 1994.

57 CHENG, L., MEI, D., GE, Q. Origin of Support Effects on the Reactivity of a Ceria Cluster. **Journal of Physical Chemistry, C**, v. 113, p. 18296-18303, 2009.

58 KUNDAKOVIC, L., STEPHANOPOULOS, M. F. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. **Applied Catalysis A: General**, v 171, p. 13-29, 1998.

59 HUANG T-J., TSAI, D-H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides. **Catalysis Letters**, v. 87, n^{os} 3-4, p.173-178, 2003.

60 MARTÍNEZ-ARIAS, A., HUNGRÍA, A.B., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., CONESA, J.C., MUNUERA, G. Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 151, p. 32-42, 2005.

61 PARK, P. W., LEDFORD, J. S. The influence of surface structure on the catalytic activity of cerium promoted copper oxide catalysts on alumina: oxidation of carbon monoxide and methane. **Catalysis Letters**, v. 50, p. 41-48, 1998.

62 LUO, M.F., ZHONG, Y-J., YUAN, X-X., ZHENG, X-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, p. 121-131, 1997.

63 BERA, P., CÁMARA, A. L., HORNÉS, A., MARTÍNEZ-ARIAS, A. Comparative in Situ DRIFTS-MS Study of ¹²CO- and ¹³CO-TPR on CuO/CeO₂ Catalyst. **Journal of Physical Chemistry, C**, v. 113, n^o 24, p. 10689-10695, 2009.

64 FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO F. R. **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Pt: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

65 KANDOI, S., GOKHALE, A. A., GRABOW, L. C., DUMESIC, J. A.,

MAVRIKAKIS, M. Why Au and Cu are more selective than Pt for preferential oxidation of CO at low temperature. **Catalysis Letters**, v. 93, n^{os} 1–2, p. 93-100, 2004.

66 SOUZA, M. M. V. M., RIBEIRO, N. F. P. SCHMAL, M. Technical communication – Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 425-429, 2007.

67 LIU, X., KOROTKIKH, O., FARRAUTO R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 293-303, 2002.

68 KOROTKIKH, O., FARRAUTO, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 62, p. 249-254, 2000.

69 BOURANE, A., BIANCHI, D. Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Lighting-Off Tests II. Kinetic Study of the Oxidation of Adsorbed CO Species Using Mass Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 114-125, 2002.

70 FARRAUTO, R.J. and BARTHOLOMEW, C.H. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. 1st Edition, London, UK: Blackie Academic & Professional (an imprint of Chapman & Hall) p. 754, 1997.

71 LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics** . 2nd edition. New York, USA: Ed. Mc Graw-Hill Inc., 1965.

72 BERLOWITZ, P. J, Penden, C. H. F., GOODMAN, D. W. Kinetics of CO Oxidation on Single-Crystal Pd, Pt, and Ir. **The Journal of physical chemistry**, v. 92, p. 5213-5221, 1988.

73 ERTL, G. Review - Nobel lecture: Reactions at Surfaces: From atoms to complexity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3524-3535, 2008.

74 SIRIJARUPHAN, A. GOODWIN JR., J. G., RICE, R. W. Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/ γ -Al₂O₃ for the selective oxidation of CO. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 304-313, 2004.

75 ORAN, U., UNER, D. Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 183-194, 2004.

76 POZDNYAKOVA, O., TESCHNER, D., WOOTSCH, A., KRÖHNERT, J., STEINHAUER B., SAUER, H., TOTH, L., JENTOFT, F.C., KNOP-GERICKE,

A., PAÁL, Z., SCHLÖGL, R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 1-16, 2006.

77 AYASTUY, J. L., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GIL-RODRÍGUEZ, A., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. Selective CO oxidation over Ce_xZr_{1-x}O₂-supported Pt catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, p. 391-399, 2006.

78 MARIÑO, F., DESCORME, C., DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX), **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 175-183, 2005.

79 ZHU, H., QIN, Z., SHAN, W., SHEN W., WANG, J. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 41-50, 2005.

80 JACOBS, G., PATTERSON, P. M., GRAHAM, U. M., CRAWFORD, A. C., DOZIER, A., DAVIS B. H. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria. **Journal of Catalysis**, v. 235, p. 79-91, 2005.

81 SHIDO, T., IWASAWA, Y. Regulation of reaction intermediate by reactant in the water-gas shift reaction on CeO₂, in relation to reactant-promoted mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 136, p. 493-503, 1992.

82 TANAKA, K., SHOU, M., HE, H., SHI, X., ZHANG, X. Dynamic Characterization of the Intermediates for Low-Temperature PROX Reaction of CO in H₂-Oxidation of CO with OH via HCOO Intermediate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, nº 28, p. 12427-12433, 2009.

83 DEMOULIN, O., NAVEZ, M., RUIZ, P. Investigation of the behaviour of a Pd/γ-Al₂O₃ catalyst during methane combustion reaction using in situ DRIFT spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 59-70, 2005.

84 NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 2nd ed., New York: John Wiley, 1970.

85 NISHIYAMA, Y., WISE, H. Surface interactions between chemisorbed species on platinum: Carbon monoxide, hydrogen, oxygen, and methanol. **Journal of Catalysis**, v. 32, p. 50-62, 1974

86 SON, I. H., LANE, A. M., JOHNSON, D. T. The study of the deactivation of water-pretreated Pt/_-Al₂O₃ for low-temperature selective CO oxidation in

hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 415-419, 2003

87 ZHANG, W.J., PALDEY, S., DEEVI, S. Effect of moisture on the active species in Cu–CeO₂ catalyst . **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 201-208, 2005.

88 GRIFFITH, R. H., PHIL, D. **The mechanism of contact catalysis**, London: Oxford University Press, 1936, chapter IV.

89 IOJOIU, E., DOMINE, M. E., DAVIDIAN, T., GUILHAUME, N., MIRODATOS, C. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 147-161, 2007.

90 COLLINS, S. E., CIÉS, J. M., DEL RÍO, E., LOPEZ-HARO, M., TRASOBARES, S., CALVINO, J. J., PINTADO, J. M., BERNAL, S. Hydrogen Interaction with a Ceria-Zirconia Supported Gold Catalyst. Influence of CO. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 14371-14379, 2007.

91 KARPENKO, A., LEPELT, R., CAI, J., PLZAK, V., CHUVILIN, A., KAISER U., BEHM, R. J. Deactivation of a Au/CeO₂ catalyst during the low-temperature water–gas shift reaction and its reactivation: A combined TEM, XRD, XPS, DRIFTS, and activity study. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 139-150, 2007.

92 HILMEN, A. M., SCHANKE, D., HANSEN, K. F., HOLMEN, A. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, nº 1-2, p. 169-176, 1999.

93 SHEARON, W. H., FULLEM, W. R. Silica-Alumina Petroleum Cracking Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, nº 6, p. 720-726, 1959.

94 MCCOLM, I. J. **Ceramic Science for Materials Technologists**, New York: D. Phil. Blackie et Son Ltd, 1983, p. 272.

95 SNYTIKOV, P. V., YUSENKO, K. V., KORENEV, S. V., SHUBIN, Y. V., SOBYANIN, V. A. Co–Pt Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-Containing Mixtures. **Kinetics and Catalysis**, v. 48, nº 2, p. 276-281, 2007.

96 CASTRO, R. H. R., GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.

97 Disponível em: <<http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>>. Acesso em 30/01/2011.

98 WELLER, S. W., MONTAGNA, A. A. Studies of alumina I. Reaction with hydrogen at elevated temperatures. **Journal of Catalysis**, v. 21, nº 3, p. 303-311, 1971.

99 VALDEN, M., KEISKI, R. L., XIANG, N.; PERE, J., AALTONE, J., PESSA, M., MAUNULA, T., SAVIMAKI, A., LAHTI, A., HARKONEN, M. Reactivity of Pd/Al₂O₃, Pd/La₂O₃-Al₂O₃ and Pd/LaAlO₃ Catalysts for the Reduction of NO by CO: CO and NO Adsorption. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 614-625, 1996.

100 MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M.. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, nº 2, p. 339-345, 2007.

101 POLATO, C. M. S., HENRIQUES, A. C. A., ALCOVER NETO, MONTEIRO, J. L. F. Synthesis, characterization and evaluation of CeO₂/Mg, Al-mixed oxides as catalysts for SO_x removal. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 241, p. 184-193, 2005.

102 VALENTE, J. S., HERNANDEZ-CORTEZ, J., CANTU, M. S., FERRAT, G., LÓPEZ-SALINAS, E. Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. **Catalysis Today**, v. 150, p. 340-345, 2010.

103 CRIVELLO, M., PÉREZ, C., HERRERO, E., GHIONE, G., CASUSCELLI, S., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Characterization of Al-Cu and Al-Cu-Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol. **Catalysis Today**, v. 215, p. 107-108, 2005.

104 ELKAIM, E.; et. al. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 8527-8534, 1996.

105 BELLOTO, M., REBOURS, B., CLAUSE, O., LYNCH, J., BAZIN, D., ELKAÏM, E. Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p. 8535-8542, 1996.

106 VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 161-198, 1999.

107 OLIVEIRA, L.; et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, p. 1077-1081, 2007.

108 ALMEIDA, M. A. de O. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) contendo metais de transição na redução de NO com CO**. Tese em química, UFBA, Brasil, 2008.

109 KUSTROWSKI, P., SULKOWSKA, D., CHMIELARZ, L., RAFALSKA-LASOCHA, A., DUDEK, B., DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, p. 11-22, 2005.

110 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300- 311, 1998.

111 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, p. 173-291, 1991.

112 COTTOM, F. ALBERT., WILKINSON, G. **Química Inorgânica**, Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., p. 435, 1978.

113 JOLLY, W. L. **Modern Inorganic Chemistry**, 3rd printing, Singapore: McGraw-Hill International Editions, Chemistry Series, p. 431, 1989.

114 KIKKAWA, S., KOIZUMI, M. Ferrocyanide anion bearing Mg, Al hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 13, p. 191-198, 1982.

115 WANG, J., TIAN, Y., WANG, R. C, CLEARFIELD, A. Pillaring of layered double hydroxides with polyoxometalates in aqueous solution without use of preswelling agents. **Chemical Materials**, v.4, p. 1276-1282, 1992.

116 SEGAL, S. R.; ANDERSON, K. B.; CARRADO, K. A., MARSHALL, C. L. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, n^o (1-2), p. 215-226, 2002.

117 ZHANG, L.; ZHU, J., JIANG, X., EVANS, D. G., LI, F. Influence of nature of precursors on the formations and structure of Cu-Ni-Cr mixed oxides from layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1678-1686, 2006.

118 MALHERBE, F., BESSE, J. P. Investigating the effects of guest-host interactions on the properties of anion-exchanged Mg-Al hydrotalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 155, n^o 3, p. 332-341, 2000.

119 RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

120 DEL ARCO, M., GALIANO, M. V. G., RIVES, V., TRUJILLANO, R., MALET, P. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing cobalt and chromium. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 6362-6372, 1996.

121 SCHUCHARDT, U., LUNA, F. J., Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, nº 6, p. 885-892, 2001.

122 IGARASHI, H. UCHIDA, H. SUZUKI, M. SASAKI, Y. WATANABE, M. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite, **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 159-169, 1997.

123 SOUZA, T., BRITO, S. M. O., ANDRADE, H. M. C. Zeolite catalysts for the water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 178, p. 7-15, 1999.

124 SEBASTIAN, V., IRUSTA, S., MALLADA, R., SANTAMARÍA, J. Selective oxidation of CO in the presence of H₂, CO₂ and H₂O, on different zeolite-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 242-251, 2009.

125 WILSON, S. T., LOK, B. M., MESSINA, C. A., CANNAN R. T., FLANIGEN, E. M., Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 1146-1147, 1982.

126 Disponível em: < www.iza-structure.org/ >. Acesso em 09/04/2011.

127 ALBUQUERQUE, A. **[V,Al]-MCM-22 - Um Catalisador Redox Bifuncional**. Tese em química - Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 2006.

128 KADUK, J.; FABER, J. Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange. **The Rigaku Journal**, v. 12, nº 2, p. 14-34, 1995.

129 SCHOONHEYDT, R.A. Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 58, p. 201-239, 1991.

130 PACKET, D.; DEHERTOGH, W., SCHOONHEYDT, R.A. Spectroscopy of Cu(II) Coordinated to Lattice Oxygens in Zeolites Original Research Article. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 24, p. 351-358, 1985.

131 M. K. RUBIN, P. Chu. **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U. S. Patent 4.959.325, 1990.

132 LAWTON, S.L., LEONOWIWICZ, M. E., PARTRIDGE, R. D., CHU, P.,

RUBIN, M. K. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, p. 109-117, 1998.

133 PRAKASH, A. M., WASOWICZ, T., KEVAN, L. Adsorbate Interactions of Paramagnetic Palladium(I) Species in Pd(II)-Exchanged Na-MCM-22 Zeolite. **The journal of physical chemistry B**, v. 101, p. 1985-1993, 1997.

134 MASCARENHAS A. J. S., OLIVEIRA E. C., MILANESIO, M., CROCE, G., FRACHE A., VITERBO D. Cu-MCM-22 Zeolite: A Combined X-ray Powder Diffraction and Computational Study of the Local Structure of Extraframework Copper Ions. **Study Surface Science Catalysis**, v. 155, p. 415-426, 2005.

135 MASCARENHAS, A. J. S., PASTORE, H. O., ANDRADE, H. M. C.; FRACHE, A., CADONI, M., MARCHESE, L. Spectroscopic and Catalytic Studies on Cu-MCM-22: Effect of Copper Loading. **Study Surface Science Catalysis**, v. 142, p. 343-350, 2002.

136 WATANABE, M., UCHIDA, H., OHKUBO, K., IGARASHI, H. Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt-Fe/zeolite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 595-600, 2003.

137 PARK, J. W., JEONG, J. H., YOON, W. L., JUNG, H., LEE, H. T., LEE, D. K., PARK, Y. K., RHEE, Y. W. Activity and characterization of the Co-promoted CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the selective oxidation of CO in excess hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, p. 25-32, 2004.

138 RESHETENKO, T.V. AVDEEVA, L.B., KHASSIN, A.A., KUSTOVA, G.N., USHAKOV, V.A., MOROZ, E.M., SHMAKOV, A.N., KRIVENTSOV, V.V., KOCHUBEY, Y.T., CHUVILIN, A.L., ISMAGILOV, Z.R. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures I. Genesis of calcined and reduced catalysts **Applied Catalysis A: General**, v. 268, nº 1-2, p. 127-138, 2004.

139 AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 87-93, 2005.

140 PAPAVALIOU, J., AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T. Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 497-501, 2005.

141 TASCA, E., QUINCOES, C. E., LAVAT, A., ALVAREZ, A. M., GONZÁLEZ, M. G. **Preparación y caracterización de catalizadores de**

CuFe₂O₄. In: Anais do XX Simpósio Ibero-Americano de Catalise (SICAT), Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, 2006. p. 1-7.

142 ZHENG, X., WANG, X., ZHANG, X., WANG, S., WU, S. Catalytic carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ composite catalysts. **Reaction Kinetic and Catalysis Letters**, v. 88, nº 1, p. 57-64, 2006.

143 ZHENG, X., ZHANG, X., WANG, X., WANG, S., WU, S. Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 142-149, 2005.

144 ARMOR, J. N., BRAYMER, T. A., FARRIS, T. S., LI, Y.; PETROCELLI, F. P., WEIST, E. L., KANNAN, S., SWAMY, C. S. Calcined hydrotalcite for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, p. 397-406, 1995.

145 APANAEE, L., SOMCHAI, O., ERDOGAN, G. Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 429-435, 2004.

146 LERCHERT, H., KLEINWORT, R. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam: Elsevier Edition, 2001. p. 198 – 199.

147 MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização de catalisadores zeolíticos Fe-, Co-, e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio**. Tese em Química – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas – São Paulo, 2004.

148 WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Norcross, GA, USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

149 PERRY, R.H., CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**, 5th Edition, New York, USA: McGraw-Hill, 1973.

150 XIAOYUAN, J., GUANGLIE, L., RENXIAN, Z., JIANXIN, M., YU, C., XIAOMING, Z. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/CeO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 173, p. 208-220, 2001.

151 DOMINGUES, S., PEREIRA T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., SAEKI, M. J. Caracterização estrutural da cerâmica Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-δ} pelo método de Rietveld. **Cerâmica**, v. 53, p. 205-211, 2007.

152 CHANG, L. H., SASIREKHA, N., CHEN, Y. W., WANG, W. J. Preferential Oxidation of CO in H₂ Stream over Au/MnO₂-CeO₂ Catalysts. **Industrial &**

Engineering Chemistry Research , v. 45, p. 4927-4935, 2006.

153 MORETTI, E., LENARDA, M., STORARO, L. One-pot mesoporous Al–Ce–Cu oxide systems as catalysts for the preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX). **Catalysis Communications**, v. 10, p. 522–527, 2009.

154 ZOTIN, F. M. Z., NORONHA, F. B., APPEL, L. G. A. **Desativação dos catalisadores automotivos**. <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias1998/A4-127.pdf>>. Acesso em 28/06/2011.

155 FREUND, H.-J., PICCOLO, L., HENRY, C. R., LIBUDA, J., MEUSEL, I., HOFFMANN, J., HARTMANN, J. The CO oxidation kinetics on supported Pd model catalysts: A molecular beam/in situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy study. **Journal of chemical physics**. v. 114, n° 10, p. 4669-4684, 2001.

156 MORETTI, E., LENARDA, M., STORARO, L., TALON, A., MONTANARI, T., BUSCA, G., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., TURCO, M., BAGNASCO, G., FRATTINI, R. One-step synthesis of a structurally organized mesoporous CuO-CeO₂-Al₂O₃ system for the preferential CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, p. 46-55, 2008.

157 BADICA, P., ALDICA, G., CRISAN, A. Decomposition of Ca:Cu = 1: 1 nitrate powder: thermal analysis and structural studies. **Journal of materials science**, v. 37, p. 585-594, 2002.

158 SINGH, G., BARANWAL, B. P., KAPOOR, P. S., KUMAR, D., SINGH, C. P., FRÖHLICH, R. Some transition metal nitrate complexes with hexamethylenetetramine. Part LV. Preparation, X-ray crystallography and thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n° 3, p. 971-977, 2008.

159 CHEN, J., ZHU, J.; ZHAN, Y., LIN, X., CAI, G., WEI, K., ZHENG, Q. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO₂ and Cu/MgO-CeO₂ catalysts for NO reduction by CO. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 208-215, 2009.

160 KAMRUDDIN, M., AJIKUMAR, P. K., NITHYA, R., TYAGI, A. K., RAJ, B. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 417-422, 2004.

161 ZOU, H.; DONG, X., LIN, W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2893-2898, 2006.

162 LUO, M. F., SONG, Y. P., WANG, X. Y., XIE, G. Q., PU, Z. Y., FANG, P., XIE, Y. L. Preparation and characterization of nanostructured $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution with high surface area and its application for low temperature CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 834-838, 2007.

163 FORCE, C., ROMÁN, E., GUIL, J. M., SANZ, J. XPS and ^1H NMR Study of Thermally Stabilized Rh/CeO₂ Catalysts Submitted to Reduction/Oxidation Treatments. **Langmuir**, v. 23, p. 4569-4574, 2007.

164 BERNAL, S., CALVINO, J. J., CIFREDO, G. A. Influence of the Reduction/Evacuation Conditions on the Rate of Hydrogen Spillover on Rh/CeO₂ Catalysts. **Langmuir**, v 10, p. 717-722, 1994.

165 SHEN, W., DONG, X., ZHU, Y., CHEN, H., SHI, J. Mesoporous CeO₂ and CuO-loaded mesoporous CeO₂: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 85, p. 157-162, 2005.

166 GAMARRA, D., BELVER, C., FERNNDEZ-GARCA, M., MARTNEZ-ARIAS, A. Selective CO Oxidation in Excess H₂ over Copper–Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. **Journal of the American Chemical society**, v. 129, nº 40, p. 12064-12072, 2007.

167 GULARI, E., GÜLDÜR, Ç., SRIVANNAVIT, S., OSUWAN, S. CO oxidation by silver cobalt composite oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 182, p. 147-163, 1999.

168 DAZA, C. E., CABRERA, C. R., MORENO, S., MOLINA, R. Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p. 125-133, 2010.

169 YAMURA, H. YAHIRO, H., NAKAYA, K., YAMAMOTO, T., SAIKI, K. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of copper supported on γ -alumina for the water-gas-shift reaction. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 228-231, 2006.

170 LI, K., WANG, H., WEI, Y., YAN, D. Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce–Fe mixed oxides: Effect of calcination temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.,36, p. 3471-3482, 2011.

171 RIVES, V., ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 18, p. 61–120, 1999.

172 SHE, Y., ZHENG, Q. LI, L., ZHAN, Y., CHEN, C., ZHENG, Y., LIN, X. Rare earth oxide modified CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. **International journal of hydrogen energy**. V. 34, p. 8929 – 8936, 2009.

173 SU, Y., WANG, S., ZHANG, T., WANG, S., ZHU, B., CAO, J., YUAN, Z., ZHANG, S., HUANG, W., WU, S. Comparative study on catalytic performances for low temperature CO oxidation of Cu-Ce-O and Cu-Co-Ce-O catalysts. **Catalysis Letters**, v. 124, p. 405-412, 2008.

174 ROLLMAN, L. D., SCHLENKER, J. L., LAWTON, S. L., KENNEDY, C. L., KENNEDY, J. G., DOREN, D. J. On the role of small amines and zeolite synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 7175-7183, 1999.

175 KANG, M., KIM, W., JOO, J., KIM, N., YUN, H., YI, J. Performance of CuO/Al₂O₃ catalysts promoted by SnO₂ e ZrO₂ in the selective oxidation of the carbon monoxide. **Catalysis Letters**, v. 132, nº 3-4, 417-421, 2009,

176 NASCIMENTO JR, J. V., BRITO, S. M. O., MASCARENHAS, A. J. S., ANDRADE, H. M. C. **Influência dos métodos de preparação de catalisadores Cu-Ce-Al-O para oxidação preferencial de CO em H₂**. In: 15^o Congresso Brasileiro de Catálise e 5^o Congresso de Catálise do Mercosul da SBCAT, 2009. Búzios, Rio de Janeiro-Brasil.

177 GOMEZ, S.A.; CAMPERO, A.; MARTÍNEZ-HERNANDEZ, A.; FUENTES, G. A. Changes in Cu²⁺ environment upon wet deactivation of Cu-ZSM-5 de NO_x catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.197, nº 1, p. 157-164, 2000.

178 BENN, F. R., DWYER, J., ESFAHANI, A., EVMERIDES, N. P., SZCZEPURA, A. K. Reactive oxygen in NaCuX zeolites. **Journal of catalysis**, v. 48, p. 60-72, 1977.

APÊNDICE

Tipos de isotermas de adsorção segundo a IUPAC

As isotermas de adsorção são curvas de quantidade de soluto adsorvida ou dessorvida na superfície de um dado adsorvente em função da sua pressão parcial, e que nos fornecem informações a respeito das propriedades texturais desse adsorvente, ou seja, indica o tipo de porosidade do mesmo

Dentre os diversos tipos de isotermas, as principais, de acordo com a IUPAC, são enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer, Emmett e Teller [1] e a do tipo VI, incluída mais tarde, por Hill e Halsey [2]. Na Figura 1 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

A isoterma do tipo I, pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde o diâmetro médio de poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção. Ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. As isotermas do tipo III e V estão

[1] STORCK, S., BRETINGER, H., MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 137-146, 1998.

[2] GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed. London: Academic Press Co. 1982.

relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. Finalmente, isotermas do tipo VI são uma variante do tipo II e estão associadas à adsorção sobre superfícies sólidas uniformes; cada altura de cada degrau corresponde à formação de uma monocamada completa [3].

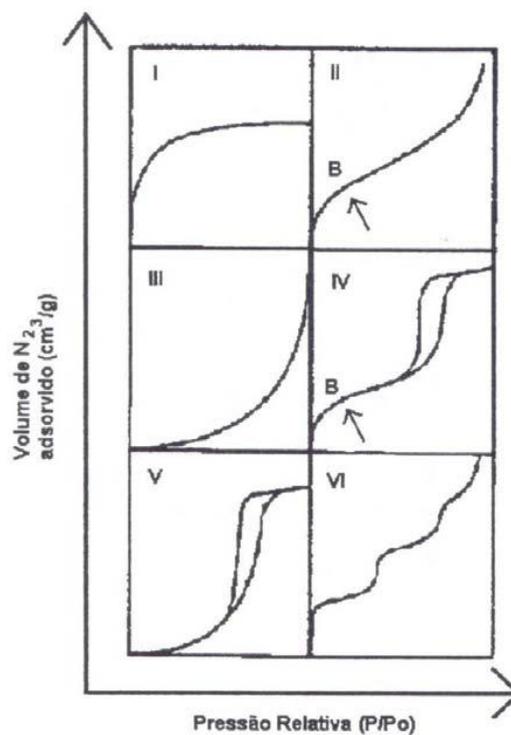


Figura 1. Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC [4].

Dentre as diversas equações teóricas ou semi-empíricas desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas, as que foram usadas nesta tese foram a de BET (Brunauer, Emmett e Teller), para determinar as áreas

[3] ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 1a ed, 1, VCH-Weinheim. 1997.

[4] FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, 1ª ed., Lisboa, PT: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

superficiais específicas, e a de de Kelvin, de acordo com o método de BJH, para determinar a distribuição do tamanho de poro

O fenômeno de histerese, que é verificado nas isotermas do tipo IV e V da Figura 1, indica não-reversibilidade entre adsorção e dessorção em multicamadas e está associado à condensação capilar em mesoporos. Isso ocorre porque durante a dessorção a geometria do menisco formado pelo filme do condensado interfere no equilíbrio líquido-vapor e a pressão durante a evaporação é diferente da pressão de saturação do vapor durante a adsorção.

Os modelos matemáticos que regem os diversos tipos de histerese baseiam-se na equação de Kelvin e na geometria específica de poro, daí poder-se inferir a respeito da estrutura mesoporosa do sólido [4].

A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos são ilustrados na **Figura 2**.

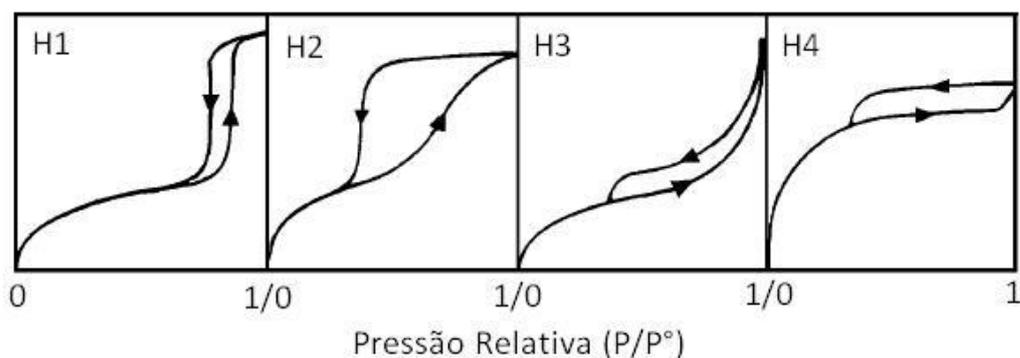


Figura 2. Classificação dos loops de histerese [4]

Os tipos de histerese H1 e H2 correspondem a estruturas mesoporosas diferentes; enquanto o tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma distribuição estreita de poros relativamente uniforme, o tipo H2 está associado a uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes possuem estruturas mesoporosas pouco definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas [5,6].

[5] ARAÚJO, P. H. L. **Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico para a decomposição de óxido nitroso**. Dissertação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia. 2006.

[6] AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação em Química. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTA TESE

Publicações em Congressos Nacionais

- Tachard, I.; Silva, A. C. B.; Argolo, F.; Pastore, H. O.; Andrade, H. M. C.; Mascarenhas, A. J. S.; Brito, S. M. O. Oxidação seletiva de CO em H₂ em presença de vapor d'água sobre catalisadores Cu-ZSM-5: efeito da razão Cu/Al, 14º Congresso Brasileiro de Catálise, SBCAT, Recife, Brasil, 2007.
- Vieira, J. N, Jr.; Artur J. S. Mascarenhas; Heloysa M. C. Andrade. Influência do método de preparação nas propriedades de catalisadores CuO/CeO₂/Al₂O₃ para oxidação preferencial do CO. VII Encontro de Catalise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, da Sociedade Brasileira de catálise (SBCAT), Salvador, Bahia, 2008.
- Camila A. Teles, Allison G. Silva , José V. Nascimento Jr, Maria A. O. Almeida, Artur J. S. Mascarenhas, Heloysa M. C. Andrade. Efeito do pré-tratamento na atividade catalítica de catalisadores de cobre e cério baseados em hidrotalcitas na reação de PROX. VIII ENCAT, Natal, Rio Grande do Norte, 2010.
- Camila A. Teles, Fredson S. Guimarães, José Vieira do. Nascimento Jr., Artur J. S. Mascarenhas, Heloysa M. C. Andrade. Oxidação preferencial de CO (PROX) sobre hidróxidos duplos lamelares de cobre e cério. 16º SBCAT, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

Publicação em Congresso Internacional

- José Vieira do Nascimento. Jr, Suzana M. O. Brito, Heloysa M. C. Andrade, Artur J. S. Mascarenhas. Influência dos métodos de preparação de catalisadores Cu-Ce-Al-O para oxidação preferencial de CO em H₂. 15^o Congresso Brasileiro de Catálise, 5^o Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, Rio de Janeiro, 2009.