

Amanda Mayumi Tanaka

Estudo de catalisadores para produção de hidrogênio pela
reação de deslocamento água-gás

Monografia apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como
partes para obtenção do título de bacharel em
Química com ênfase tecnológica em Ambiental

Orientadora: Elisabete Moreira Assaf

Co-orientadora: Daniela Coelho de Oliveira

USP / Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

São Carlos

2015

AGRADECIMENTOS

À esta Universidade e à Instituição de Química pelo curso.

Ao CNPEM por me concederem a oportunidade de realizar minha pesquisa dentro de seus laboratórios e disponibilizar todos os equipamentos necessários.

À minha orientadora Elisabete Moreira Assaf e co-orientadora Daniela Coelho de Oliveira que me ajudaram e orientaram na elaboração desse trabalho, e pacientemente o revisaram.

Aos meus pais por me incentivarem durante todo o curso e me darem forças nos momentos difíceis.

À minhas amigas, Flávia Pinola e Isabela Pezzopane que estiveram comigo durante toda a graduação e fizeram parte da minha formação.

À todos que me apoiaram e me ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores bimetálicos de paládio e cobre em diferentes suportes: SiO_2 ; SiO_2CeO_2 e SiO_2TiO_2 para a reação de deslocamento de água-gás. A preparação dos catalisadores se deu através do método sol-gel e/ou precipitação para os suportes e do método de impregnação para os metais. Nos testes catalíticos foram feitas análises no espectrômetro de massas a fim de avaliar os parâmetros que seriam utilizados durante a reação como fluxo, proporção de reagentes e temperatura. Os parâmetros de rendimento, conversão e seletividade foram analisados por cromatografia gasosa e as concentrações foram calculadas através de curvas de calibrações obtidas a partir de concentrações conhecidas. A caracterização dos catalisadores se deu através de análises no XPS e também por análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS: X-ray absorption spectroscopy), do LNLS no CNPEM em Campinas. Os resultados obtidos por cromatografia a gás mostraram a reação de *shift* utilizando os catalisadores preparados não obteve um rendimento de hidrogênio satisfatório. Pela técnica de XPS foi possível analisar a redução parcial de alguns elementos e observar que a concentração da fase ativa na superfície foi abaixo da nominal, podendo ser esse um dos motivos do baixo rendimento. Por espectroscopia de absorção de raios X na borda K do cobre foi possível constatar a redução completa do elemento durante todo o processo.

ABSTRACT

In this work bimetallic catalysts of palladium and copper were synthesized on different supports: SiO_2 ; SiO_2CeO_2 SiO_2TiO_2 for the water gas-shift reaction. The preparation of the catalysts was performed using the impregnation and or sol-gel method for the metals. The catalytic tests analysis were held using a mass spectrometer to evaluate the parameters that would be used during the reaction, such as a flow, reactants ratio and temperature. The yield, conversion and selectivity parameters were by gas chromatography and the concentrations were calculated using calibration curves obtained from known concentrations. The characterization of the catalysts was done through XPS analysis and also by x-ray absorption spectroscopy (XAS) in the beamline D04B-XAFS1 (X-ray absorption fine structure), at the Campinas synchrotron (LNLS) in CNPEM. The results obtained through gas chromatography showed that the shift reaction using the catalysts prepared did not result in a high hydrogen yield. In the XPS technique it was possible to analyze the partial reduction of some components and observe that the concentration of Pd and Cu in the surface was below the concentration expected and this may be one of the reason for the low hydrogen yield. As far as X-ray absorption spectroscopy, when analyzing the K edge of copper it was possible to observe the complete reduction of the element throughout the whole process.

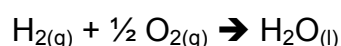
SUMÁRIO

1	Introdução	6
1.1.	Reação de deslocamento água-gás	6
1.2.	Catalisadores para WGS	6
1.3.	Espectrometria de Massas	8
1.4.	Cromatografia	9
1.5.	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	10
1.6.	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	13
2	Objetivos	16
3	Metodologia	17
3.1.	Preparação das amostras	17
3.2.	Análise no espectrômetro de massas	18
3.3.	Análise cromatográfica	19
3.4.	Análise XPS	19
3.5.	Análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	19
4	Resultados e Discussões	21
4.1.	Análise no espectrômetro de massas	21
4.2.	Análise cromatográfica	24
4.3.	Análise XPS	25
4.4.	Análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	34
5	Conclusões	38
6	Referências Bibliográficas	39

1 INTRODUÇÃO

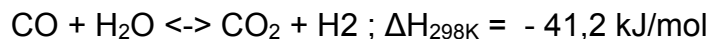
1.1. Reação de deslocamento água-gás

Ultimamente vêm se dando grande importância ao hidrogênio por ser uma fonte de energia limpa e extremamente eficiente para produção de eletricidade através de células à combustível [1, 2], pois libera uma grande quantidade de calor na sua reação de combustão com uma variação de entalpia de -286 kJ/mol [3]:



Industrialmente o H_2 pode ser obtido através da reforma a vapor de gases naturais ou hidrocarbonetos, podendo ser armazenado tanto na forma líquida quanto gasosa, e distribuído por tubulações. Ele tem sido descrito como o substituto a longo prazo do gás natural [4].

A reação de deslocamento água-gás, do inglês water gas shift reaction (WGSR ou simplesmente *shift*), tem grande importância nos processos industriais pois é uma maneira de produzir hidrogênio e remover CO eficientemente [5]. É uma reação exotérmica e reversível:



É uma reação geralmente utilizada após processos de reforma ou gaseificação, uma vez que um dos principais produtos é o CO, e portanto utiliza-se a reação de *shift* para obter uma maior produção de H_2 .

1.2. Catalisadores para WGSR

Os catalisadores utilizados para a reação WGSR normalmente possuem algumas características em comum como: oxigênios disponíveis, atividade na dissociação da água, e baixa força de adsorção de CO [6]. Essa é uma reação reversível e o equilíbrio é atingido em temperaturas mais altas. Catalisadores de baixa temperatura promovem maior conversão de monóxido de carbono e portanto maior produção de hidrogênio porém a cinética é limitada ocorrendo mais lentamente [7]. Os catalisadores para a reação de *shift* podem ser divididos em dois grupos: os de alta temperatura (high temperature shift, HTS) e os de baixa temperatura (low temperature shift, LTS). Industrialmente, o catalisador de alta temperatura mais comum é ferro/cromo e o de baixa temperatura é cobre/zinco em óxido de alumínio [6].

1.2.1. Catalisadores para *shift*

Estudos demonstram que catalisadores de metais nobres são muito eficientes para a reação *shift* e o mais utilizado deles é a platina, por ter diversas vantagens como ser termicamente estável e alta tolerância à impurezas [8, 9, 10, 11].

GORTE et al estudou os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{MoO}_3\text{-CeO}_2$, sintetizados por impregnação, e depois adicionados Pt, Pd e Rh. Para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, observou-se que a adição de Pt e Rh não tiveram efeito nenhum na taxa de reação *shift*, já a adição de Pd aumentou a taxa por quase uma ordem de magnitude [12]. Neste trabalho foi utilizado o paládio com a finalidade de observar seu comportamento na reação de *shift* já que é um metal nobre não tão estudado e portanto não muito presente na literatura.

Muitos pesquisadores relataram que catalisadores bimetálicos podem melhorar a atividade em reações químicas [13, 14].

JEONG et al. estudou catalisadores de Cu em suportes de CeO_2 , MgO, ZrO_2 e Al_2O_2 em temperaturas entre 200°C e 400°C e observou que o desempenho de catalisadores de Cu dependem principalmente da redutibilidade do catalisador e parcialmente na distribuição do Cu. O catalisador de Cu/ CeO_2 apresentou a maior conversão de carbono e com fácil redutibilidade em *shift*, sendo assim o melhor dos estudados para essa reação nessa faixa de temperatura [15].

Na pesquisa de LI et al. [16] foram utilizados catalisadores de Cu e Ni, em diferentes concentrações, contendo óxido de cério para analisar a influência desses metais na atividade do catalisador para a reação de *shift*. Foi possível observar que a presença de Cu e Ni a conversão de CO à 400°C foi maior que 90% enquanto, nas mesmas condições, o catalisador contendo apenas Ce foi menor que 10%. Dentre os dois metais estudados, o Cu apresentou um desempenho melhor na composição de 20%. Desta forma o cobre foi o metal não nobre escolhido para este trabalho.

1.2.2. Suportes na reação de *shift*

Na reforma a vapor do etanol o suporte de sílica se mostrou muito efetivo. Como não existem muitos estudos com suporte de sílica na reação de *shift*, e esta é uma das reações presentes na reforma a vapor do etanol, decidiu-se testar esse suporte neste trabalho.

LLORCA et al. [17] sintetizou catalisadores de Co em diversos suportes para a reação de reforma a vapor do etanol em uma faixa de temperatura de 300°C a

450°C. Observou-se que para todos os compostos quanto maior a temperatura maior a conversão de etanol e produção de H₂ e CO₂, e que o catalisador de Co/SiO₂ apresentou uma conversão de 87% após 20h de reação a 450°C.

LUCREDIO et al. [18] preparou catalisadores de cobalto em suportes de sílica e alumina para a reação de reforma a vapor do etanol, dissolvendo o sal Co(NO₃)₂.6H₂O tanto em água quanto em metanol. O catalisador foi reduzido sob fluxo de H₂ à 700°C por 1h. Utilizou-se uma razão de H₂O:etanol = 3.1 e os produtos foram analisados por cromatografia a gás. Foi possível observar que para a reforma a vapor do etanol os catalisadores suportados em sílica e preparados por dissolução em metanol apresentaram maior produção de hidrogênio e melhor seletividade para H₂, CO₂ e CO.

Segundo estudos, catalisadores de metais preciosos suportados em Cério apresentam uma alta atividade na reação de *shift* e possuem propriedades interessantes para o uso em células à combustível. Ele é um suporte bom devido à sua alta capacidade de armazenamento de oxigênios. Em certas condições a taxa da reação de *shift* foi maior quando utilizado esse tipo de catalisador do que em catalisadores comerciais [12].

KIM et al. [19] utilizaram catalisadores de platina e cério suportados em diversos suportes, dentre eles TiO₂. A preparação do material foi feita por impregnação aquosa e o teste catalítico foi feito nas temperaturas entre 150°C e 350°C. O catalisador Pt-Ce/TiO₂ apresentou uma maior taxa de reação e maior conversão de CO dentre todos os outros suportes testados.

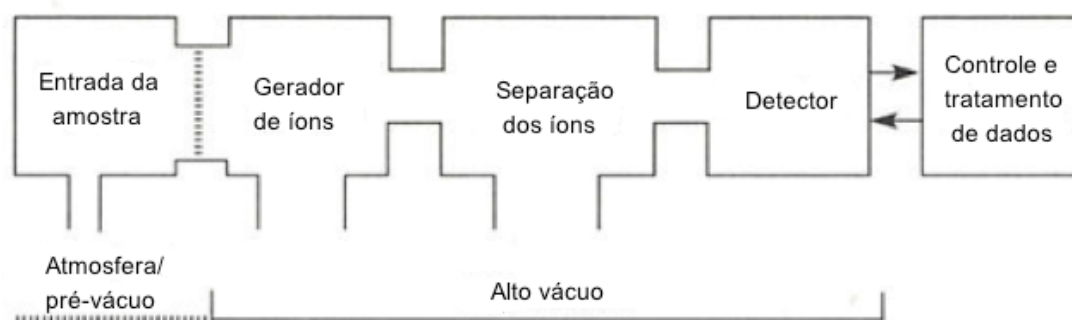
1.3. Espectrometria de Massas

Espectrometria de massas é uma técnica que mede a razão massa-carga (m/z) de íons gerados de compostos orgânicos ou inorgânicos, sendo possível assim separar esses íons e, segundo Gross [20], detectá-los quantitativamente e qualitativamente pelas suas respectivas m/z e abundância.

Um espectrômetro de massas é composto por uma unidade de entrada da amostra, uma fonte de íons, um analisador de massa, um detector e um sistema de dados. A amostra é introduzida na câmara de ionização onde suas moléculas neutras são convertidas em íons na fase gasosa, e esses íons são acelerados por um campo eletromagnético. A ionização pode ser química, térmica, por bombardeamento de elétrons, entre outras. No analisador de massas os íons são

separados pela sua razão massa/carga (m/z) e são contados pelo detector. O sinal é registrado e processado por um sistema de dados e se obtém um espectro de massas [21].

Figura 1 - Esquema geral de um espectrômetro de massas



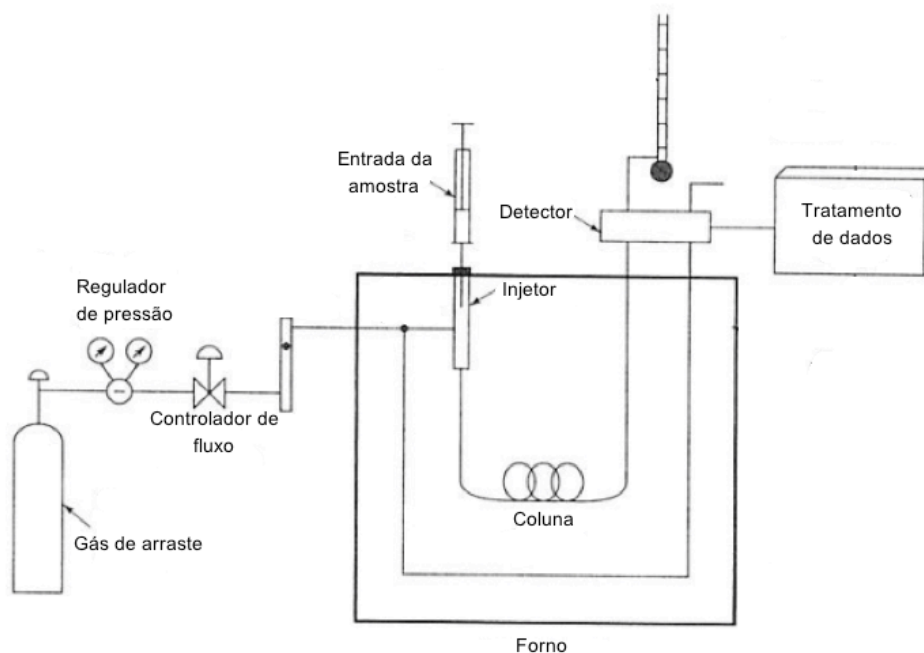
Fonte: GROSS, J. H., 2004, p. 4 [20].

É uma técnica muito vantajosa em catálise quando se quer determinar os parâmetros da reação pois se tem uma resposta rápida ao mudar as condições reacionais, como fluxo e temperatura.

1.4. Cromatografia

Cromatografia é uma técnica de separação de componentes de uma mistura. Ela é muito utilizada devido à facilidade de separação, quantificação e identificação dos elementos químicos. A coluna cromatográfica é composta por duas fases: a móvel e a estacionária. A fase móvel pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico e ela passa pela fase estacionária sem interagir ou se misturar com a mesma. Os elementos de uma mistura são separados dependendo da interação de cada um deles com cada uma das fases. Na cromatografia em coluna, a fase estacionária está contida em uma coluna e a fase móvel passa por dentro dela, e pode ser um gás (cromatografia gasosa), um líquido (cromatografia líquida) ou um fluido supercrítico (cromatografia de fluido supercrítico). Ao final da análise se obtém um cromatograma, onde os picos correspondem a cada elemento químico da amostra e sua área é proporcional a concentração, com isso é possível fazer uma análise quantitativa. [22, 23]

Figura 2 - Representação esquemática de um cromatógrafo a gás



Fonte: SKOOG, D., 1998, p.703 [22].

A cromatografia a gás é muito utilizada para análise de produtos em reações catalíticas [24] pois é possível analisar quantitativamente os produtos da reação durante a mesma. Primeiramente é feita uma otimização dos parâmetros para a separação (temperatura, tempo de análise, fluxo de gás) e então uma curva de calibração é construída para correlacionar a área do pico com a concentração do analito.

O cromatógrafo utilizado para caracterização dos catalisadores nesse trabalho foi o Agilent 7890A e o detector foi o TCD (thermal conductivity detector).

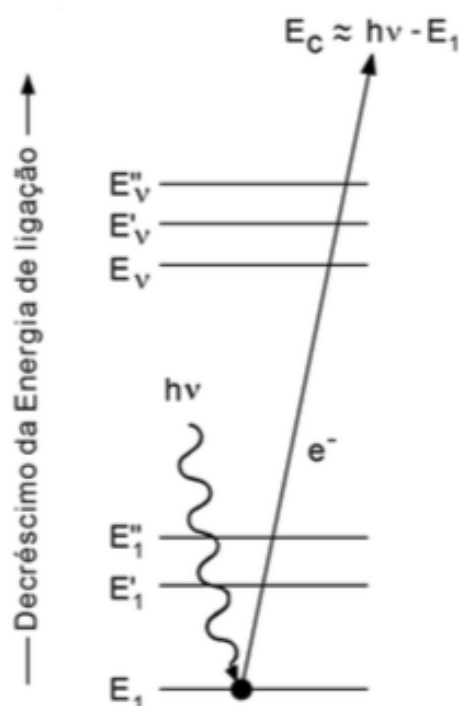
1.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

A técnica de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), também conhecida como ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), é uma técnica de superfície que analisa os elétrons emitidos de uma amostra ao ser irradiada por raios X, ela mede diretamente a energia proveniente dos elétrons ejetados. Essa técnica se baseia no efeito fotoelétrico, os fótons interagem com os átomos da superfície causando a emissão de elétrons. Os fótons têm uma capacidade de penetração no sólido na ordem de 1-10 micrometros [25]. A energia cinética com que o elétron deixa o átomo pode ser expressa pela equação [26]:

$$E_c = hv - BE - \phi \quad (1)$$

Onde E_c é a energia cinética do elétron emitido; hv é a energia do fóton incidente; BE é a energia de ligação (binding energy) do orbital atômico do qual originou-se o elétron e ϕ é a função trabalho do espectrômetro. O diagrama da Figura 3 abaixo ilustra melhor o efeito fotoelétrico:

Figura 3 – E_1 , E'_1 e E''_1 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e E_v , E'_v e E''_v , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada.



Fonte: RIBEIRO, E. S., p. 2 [27].

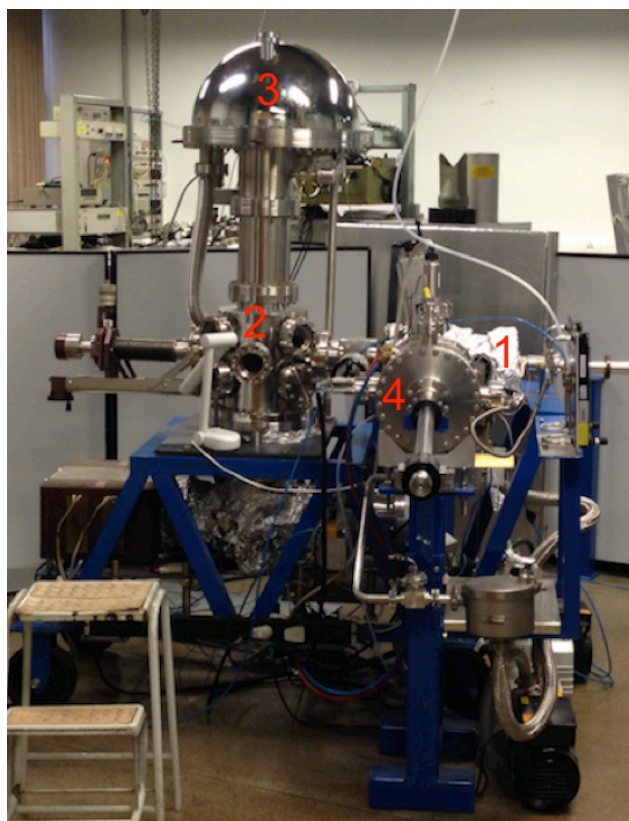
Primeiramente ocorre o processo de fotoionização, no qual o átomo recebe energia do fóton incidente; o elétron absorve energia e é excitado para níveis desocupados ou transportado para o nível de Fermi ou se houver energia suficiente, escapa do material para o vácuo onde este fotoelétron pode ser detectado [28]. O espaço vazio deixado pelo elétron excitado pode ser ocupado por outro elétron de uma camada eletrônica acima. Quando esse elétron decai para um nível mais baixo ele pode tanto liberar energia por forma de fluorescência ou transferir essa energia para outro elétron de uma camada não tão inferior e esse elétron escapa para o contínuo, chamado de elétron Auger [29].

Com esta técnica é possível saber a composição atômica da amostra (quais elementos e qual a porcentagem atômica) e também o estado de oxidação [30].

O espectro é dado pela intensidade *versus* energia de ligação (ou energia cinética). Cada energia corresponde a um determinado átomo e a área de cada pico é proporcional ao número de átomos presente na superfície da amostra.

O equipamento de XPS é composto por uma fonte de raios X, uma pré-câmara por onde se insere a amostra, uma câmara principal onde incide raios X na amostra, um analisador de elétrons e um detector, que precisam estar sob vácuo a todo instante. A principal exigência para esse tipo de análise é de se trabalhar em um regime de Ultra-Alto-Vácuo para que a superfície analisada esteja livre de gases adsorvidos e contaminadores e para que os elétrons cheguem ao detector. É utilizado então um sistema de bombeamento UHV (Ultra High Vacuum). No equipamento utilizado neste trabalho também há uma câmara de tratamento de amostras (temperatura e gases). A Figura 4 abaixo ilustra do equipamento de XPS utilizado nas análises:

Figura 4 – Equipamento de XPS utilizado nas análises; (1) pré-câmara; (2) câmara principal de análise; (3) analisador; (4) forno



Fonte: Autoria própria

1.6. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) é utilizada para estudar, em escala molecular e atômica, a estrutura local de alguns elementos em algum tipo de material. Ela é baseada no efeito fotoelétrico já explicado acima, onde a radiação incidente é capaz de arrancar elétrons dos níveis mais internos (core) do átomo, que vão para os níveis não ocupados ou para o contínuo, dependendo da energia que é fornecida à eles e a borda que se quer medir. Por exemplo quando analisamos a borda K de algum elemento, medimos a transição de um elétron do nível mais interno 1s para o contínuo ou níveis desocupados. Com isso podemos obter diferentes informações do elemento sobre sua estrutura, número atômico, desordem estrutural, e seus átomos vizinhos. Outras bordas podem ser medidas como a L_I, M_I e N_I correspondem à transições de elétrons provenientes respectivamente, do níveis 2s, 3s e 4s das camadas mais internas do átomo.

O princípio básico medido nessa técnica é o coeficiente de absorção de raios X (μ) que pode ser definido pela equação de Lambert-Beer:

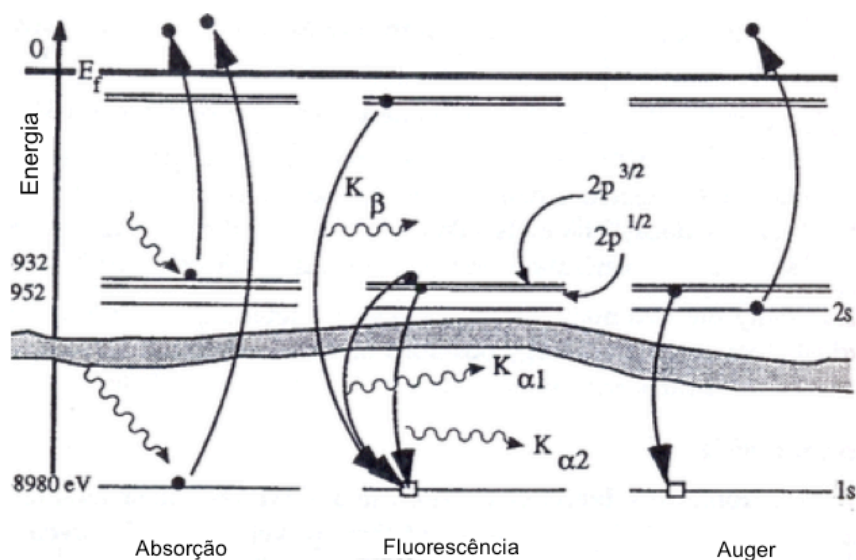
$$I = I_0 e^{-\mu d} \text{ ou}$$

$$\mu = -1/d \ln(I/I_0)$$

Onde I é a intensidade da radiação transmitida, I₀ é a intensidade incidente e d é a espessura do material.

Esse coeficiente descreve a queda exponencial na intensidade de um feixe passando por um meio, ele decresce conforme a energia aumenta. A intensidade do feixe incidente é medida por uma câmara de ionização localizada antes da amostra. A intensidade do raio X que sai da amostra é então medido por uma câmara de ionização localizada após a amostra.

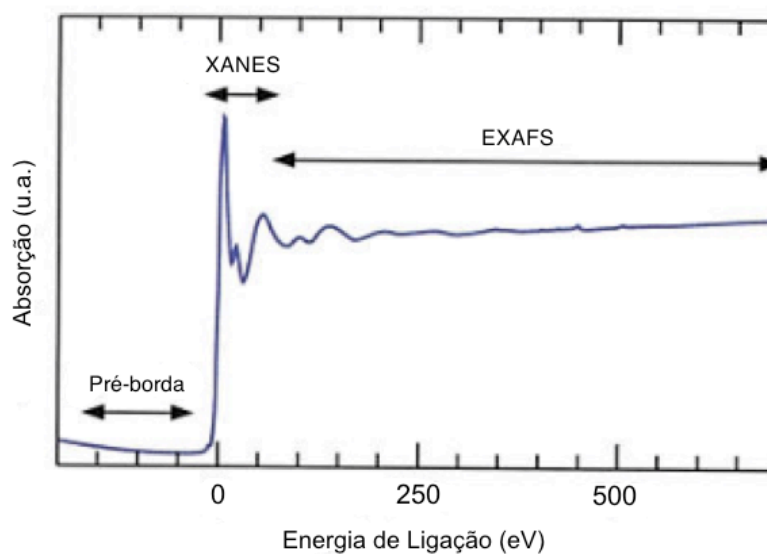
Figura 5 - Diagrama dos processos envolvidos na absorção do cobre



Fonte: DARBRA, A., 2006, p. 66 [29].

O espectro de absorção XAS pode ser dividido em duas regiões: XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) que vai da região do salto (borda de absorção) até aproximadamente 40-60 eV após a borda, e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) que é de aproximadamente 40-60 eV até centenas de eV.

Figura 6 - Gráfico demonstrando regiões de XANES e EXAFS



Fonte: WILLMOTT, P., 2011, p. 232 [31].

A região de XANES é onde ocorre o salto, um grande aumento na absorção de raios X em uma faixa estreita de energia, que acontece somente quando a energia dos fótons de raios X incidentes é igual à energia necessária para a excitação do elétron da camada mais interna (a que se está estudando) para um nível desocupado. Nesse região podemos ter informações como o estado de oxidação do átomo absorvedor, a geometria ou coordenação local e o tipo de ligação entre o ligante e o absorvedor.

Imediatamente antes do XANES, na região da pré-borda, é possível observar algumas transições eletrônicas para estados desocupados.

Na região de EXAFS os fotoelétrons não permanecem no átomo de origem por muito tempo uma vez que possuem uma alta energia cinética pois são excitados com uma energia tão alta que escapam para o contínuo. Ocorre o retroespalhamento pelos átomos da vizinhança do fotoelétron produzido pela absorção dos raios X. Se considerarmos esse fotoelétron como uma onda e não partícula, as ondas espalhadas interferem com as ondas do átomo absorvedor. As oscilações em EXAFS portanto se dão devido às interferências entre o fotoelétron ejetado e seu retroespalhamento. Desse modo, podemos obter informações como a distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, a quantidade e o tipo retroespalhadores, ou seja, o arranjo atômico ao redor desse átomo [29, 31, 32].

2 OJETIVOS

Este trabalho tem como o objetivo a síntese de catalisadores de cobre e paládio em diferentes suportes e a aplicação destes materiais na produção de hidrogênio pela reação de deslocamento água-gás, bem como a avaliação da atividade catalítica por cromatografia gasosa. Além disso, a caracterização da fase ativa por espectroscopia de absorção de raios X e da superfície dos materiais por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X também foi realizada na tentativa de correlacionar as características dos materiais com a atividade catalítica obtida.

3 METODOLOGIA

3.1. Preparação das amostras

Foram preparados 3 catalisadores com fases ativas de Pd-Cu em suportes diferentes: Sílica (SiO_2); sílica com dióxido de cério ($\text{SiO}_2 - \text{CeO}_2$) e sílica com dióxido de titânio ($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$). As concentrações utilizadas para cada catalisador foram calculadas e expressadas em relação à massa molar e visando a síntese de 2g de cada catalisador. Os catalisadores foram nomeados de acordo com a sua composição. As composições dos catalisadores e os nomes respectivamente dados a cada um estão detalhados nas tabelas 1 e 2 abaixo:

Tabela 1. Nome e composição dos catalisadores

Nome	Composição (% em massa molar)				
	Pd	Cu	SiO_2	CeO_2	TiO_2
PdCu-Si	2	8	90	-	-
PdCu2-CeSi	2	8	70	20	-
PdCu-TiSi	2	8	70	-	20

Tabela 2. Reagentes e marcas

Reagente	Marca
Dióxido de Silício Coloidal (SiO_2)	Synth
Cloreto de Paládio (III) (PdCl_2)	Aldrich
Óxido de Cério (IV) (CeO_2)	Aldrich
Tetra hidrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Alfa Aesar
Isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)	Aldrich

a. PdCu-Si e PdCu-CeSi

Esses catalisadores foram preparado pelo método de impregnação [33]. Para o catalisador PdCu-Si foram pesados e adicionados à um béquer 0,2820 g de PdCl_2 ; 1,5260g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1,4249g de SiO_2 juntamente com aproximadamente 25 ml de água destilada. A solução ficou sob agitação magnética por 2h sem

aquecimento e sob agitação com aquecimento à 50°C por 48h até que toda água tivesse evaporado; o sólido foi levado à estufa onde ficou por 48h.

Para o catalisador PdCu-CeSi o procedimento foi o mesmo descrito acima porém com as seguintes quantidades de reagentes adicionados no béquer: 0,2227g de PdCl₂; 1,1821g de Cu(NO₃)₂.3H₂O; 0,8479g de SiO₂ e 0,7034g de CeO₂. Os catalisadores foram triturados, homogeneizados e calcinados a 500°C.

b. PdCu-TiSi

Este catalisador foi preparado pelo método sol-gel [34]. Primeiramente adicionou-se 1,0319g de SiO₂ em um béquer contendo 30 ml de etanol. Foi adicionado a ele 1,46 ml de Ti(OC₃H₇)₄. Em um outro béquer separado foi feita uma solução contendo 0,2720g de PdCl₂; 1,4452g de Cu(NO₃)₂.3H₂O; 15 gotas de HNO₃ e 1,8 ml de H₂O. A quantidade de água foi calculada utilizando a proporção de 1 Ti : 20 H₂O. Após a homogeneização das duas soluções separadamente adicionou-se lentamente a solução contendo Pd e Cu à solução de titânio. Esta permaneceu sob agitação magnética com aquecimento à 50°C por 24h e depois foi levada à estufa por mais 24h. O catalisador foi triturado, homogeneizado e calcinado a 500°C.

3.2. Análise no espectrômetro de massas

Para todos os catalisadores foi utilizado aproximadamente 0.0500 g de catalisador com 0.1000 g de quartzo moído (<100 mesh). A reação foi feita em um reator de quartzo e analisada em um espectrômetro de massas. Para a redução o forno foi programado para atingir a temperatura desejada em uma rampa de 3°C/min.

O teste reacional deu da seguinte forma: a amostra foi aquecida sob um fluxo de 100 mL/min de 5% de H₂ em He até ser observada a redução no massas, ponto no qual houve um maior consumo de H₂. Após a redução, desligou-se o forno até temperatura cair para aproximadamente 200°C sob uma atmosfera de He. Ao estabilizar nessa temperatura, iniciou-se a reação de *shift* em uma proporção de 1CO:3H₂O para os catalisadores PdCu-Si e PdCu-TiSi, e na proporção de 2CO:3H₂O para o catalisador PdCu-CeSi. Essas condições foram encontradas após diversos testes realizados variando as proporções para cada catalisador na temperatura de reação utilizada. Primeiramente foi aberto o fluxo de CO 5% em He e em seguida a água. Os fluxos utilizados para PdCu-Si e PdCu-TiSi foram: CO = 50

mL/min (fluxo CO puro = 2,5 mL/min) e água = 7,5 mL/min. Para PdCu-CeSi o valor do fluxo de água foi o mesmo, mudando somente do CO para 100 mL/min (CO puro = 5,0 mL/min). Durante a reação a temperatura foi aumentada até de 450°C.

3.3. Análise cromatográfica

As análises se deram da seguinte maneira: primeiramente elevou-se a temperatura até 400°C sob um fluxo de 100 mL/min de 5% de H₂ em He para que ocorresse a redução e ativação do catalisador. Ao chegar a 400°C, o H₂ foi fechado e deixou passando somente um fluxo de He até que todo hidrogênio tivesse sido eliminado. Começou então a reação de *shift* utilizando-se uma proporção CO:H₂O = 1:3 (fluxo de CO puro de 3,8 mL/min e H₂O de 11,4 mL/min). A temperatura foi aumentada até 600°C e foram feitas aproximadamente 5 injeções nas temperaturas de 400°C, 500°C, 550°C e 600°C.

As áreas do pico de H₂ foram calculados utilizando as curvas de calibração preparadas previamente para esses compostos a partir de concentrações conhecidas.

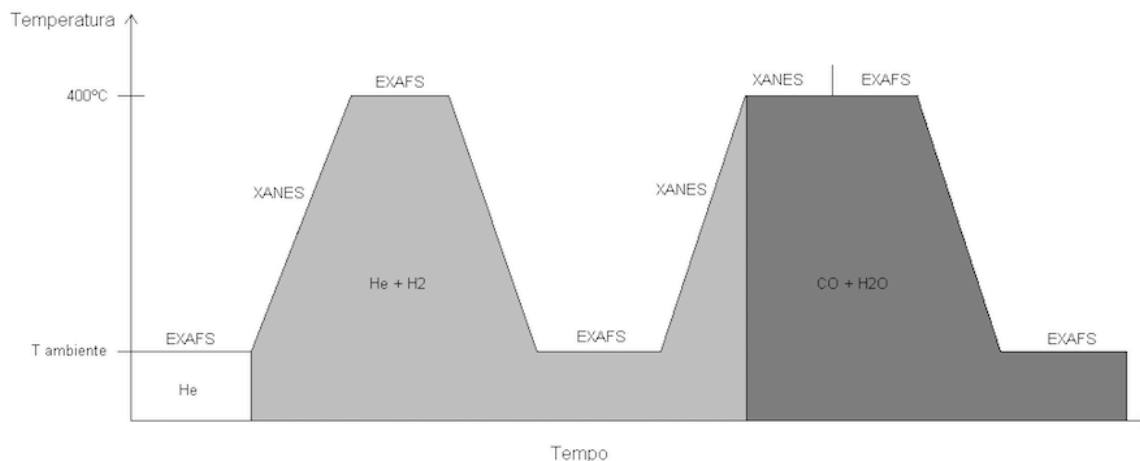
3.4. Análise XPS

Todos os catalisadores foram analisados no XPS de duas formas. Primeiro foram analisadas as amostras originais, oxidadas, pastilhadas e calcinadas. Posteriormente as mesmas amostras foram reduzidas no forno acoplado ao XPS à 400°C por 1h. Foi utilizada uma rampa de 10°C/min e um fluxo de 100 mL/min de 5% de H₂ em He. Então as amostras foram analisadas novamente nas mesmas condições.

3.5. Análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Foram preparadas pastilhas contendo o catalisador diluído com nitrato de boro. Para todos os catalisadores foram analisados a borda K do cobre (8978 eV) por XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) na linha de luz D04B-XAFS1 (X-ray absorption fine structure), equipada com um monocromador de Si(111), do anel sincrotron (LNLS) no CNPEM em Campinas. Foi também analisada a borda K do titânio do PdCu-TiSi e a borda L3 do cério do PdCu-CeSi. Portanto foram feitas 5 análises totais e elas se deram da seguinte forma:

Figura 7 – Procedimento utilizado para análise na XAFS1, as diferentes cores são referentes ao gases utilizados durante cada processo



Inicialmente mediu-se EXAFS à temperatura ambiente e, em seguida, XANES durante a redução do catalisador até 400°C. As condições utilizadas no segundo passo foram: uma rampa de 3°C/min e um fluxo de 100 mL/min de 5% de H₂ em He. Medidas de EXAFS foram realizadas em 400°C e, após o desligamento do forno, à temperatura ambiente sob atmosfera de H₂ e He.

Novas medidas de XANES foram adquiridas durante um novo aquecimento até 400°C (10°C/min). Ao chegar na temperatura programada foi cessado o fluxo de H₂, passando somente o He até estabilizar. Foi suspenso o He e a reação de *shift* foi iniciada. Liberou-se o CO 5% em He no fluxo de 16 mL/min (CO puro = 0,8 mL/min) para os catalisadores PdCu-Si e PdCu-TiSi (proporção de 1CO:3H₂O) e no fluxo de 32 mL/min (CO puro = 1,6 mL/min) para o catalisador PdCu-CeSi (proporção de 2CO:3H₂O). Posteriormente, água foi acrescentada à reação com um fluxo de 2,4 mL/min (esse mesmo valor foi utilizado para todos os catalisadores). Durante o *shift*, foi realizado XANES e EXAFS a 400°C. Após o término da reação, o forno foi desligado e ao chegar a temperatura ambiente, EXAFS foi adquirido sob fluxo de CO e água.

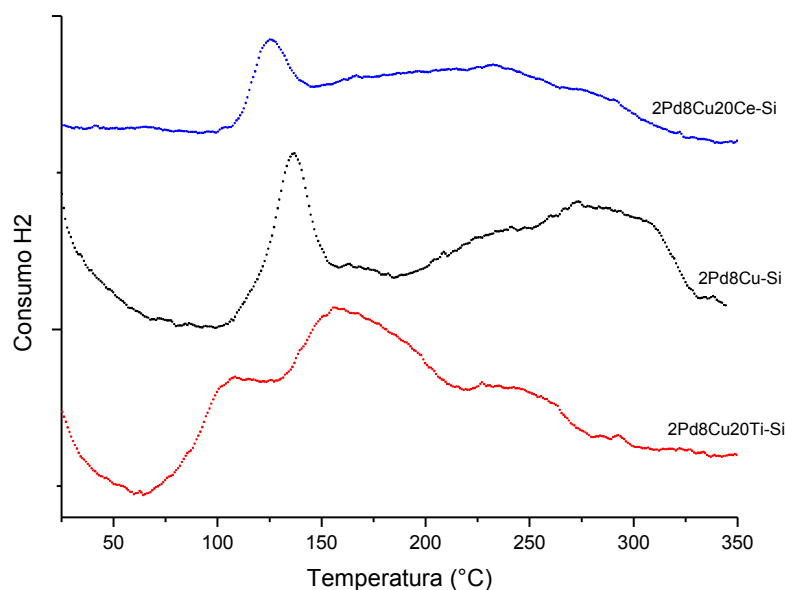
Foram realizadas medidas de XANES e EXAFS até que dois ou mais espectros estivessem iguais para cada patamar em cada etapa.

4 RESULTADOS E DICUSSÕES

4.1. Análise no espectrômetro de massas

Na etapa de redução (ativação) dos catalisadores pôde-se obter gráficos do consumo de H₂ pela temperatura:

Figura 8 - TPR dos catalisadores



Observa-se que houve a redução de todos os catalisadores. A temperatura de redução se dá no ponto de maior consumo de hidrogênio. Na Tabela 3 abaixo encontra-se resumido os dados principais da TPR (temperature programmed reduction) como as temperaturas aproximadas do início e fim da redução e a temperatura máxima onde houve o maior consumo de H₂:

Tabela 3. Temperaturas de redução

Catalisador	T início redução (°C)	T fim redução (°C)	T consumo máx H ₂ (°C)
PdCu-Si	107	156	137
PdCu-CeSi	105	145	126
PdCu-TiSi	130	218	157

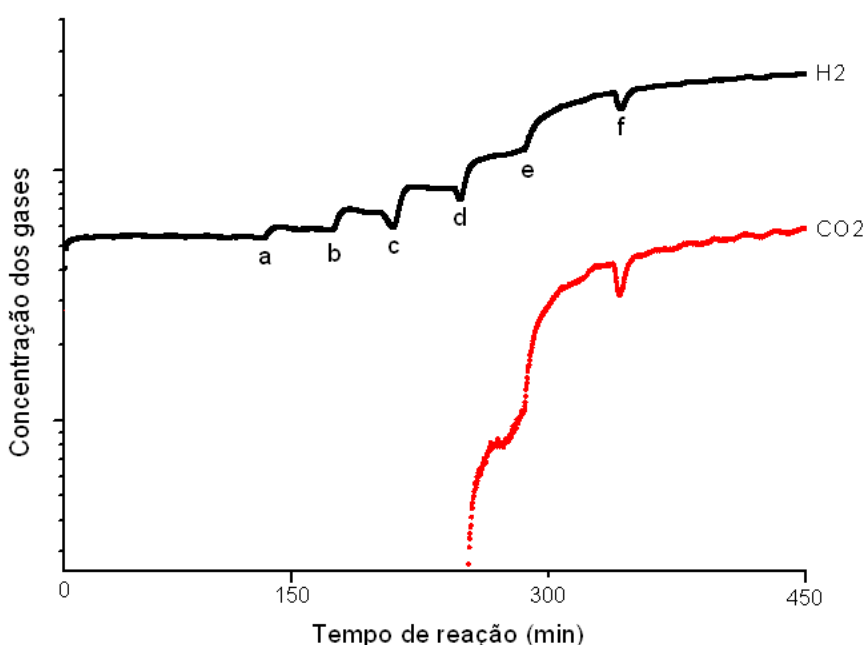
Para todos catalisadores o consumo maior de hidrogênio foi por volta de $\sim 130\text{-}150^\circ\text{C}$ onde o pico de consumo é bastante evidente. A temperatura de redução é relativamente baixa, o que era de se esperar, pois outros estudos mostram que catalisadores compostos por cobre ou paládio reduzem em temperaturas baixas.

OZKAN et al. [35] estudou a TPR do catalisador Pd/TiO₂ e observou que quando a temperatura do catalisador foi mantida em 5°C ocorreu um pico de consumo de hidrogênio, indicando que o catalisador pode ser reduzido em temperaturas abaixo da ambiente. Porém o pico onde houve maior consumo de H₂ foi em 95°C .

Na reação de WGS foram feitos vários testes a fim de otimizar a produção de hidrogênio. Para isso variou-se a temperatura e a proporção CO:H₂O para encontrar a condição ideal. A seguir estão os dados obtidos pelo espectrômetro de massas durante a reação de deslocamento água-gás.

4.1.1. PdCu-TiSi

Figura 9 - Concentração dos gases x tempo de reação

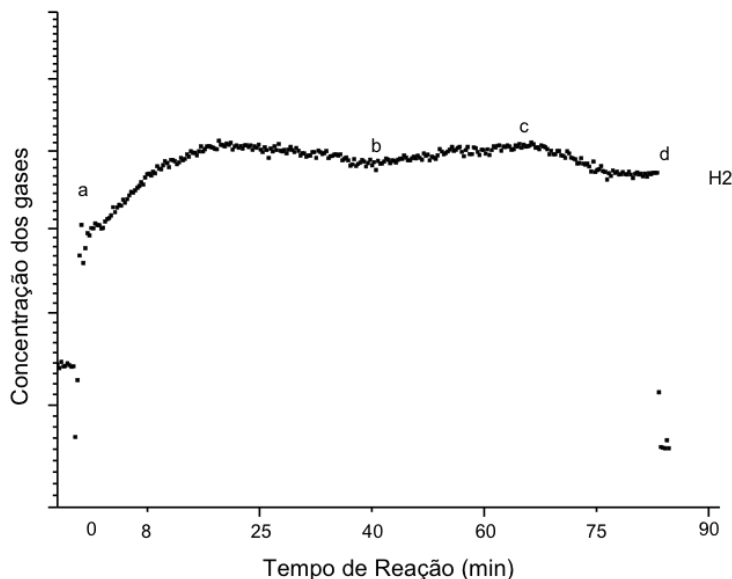


O CO e água foram abertos no tempo zero de reação à 150°C . Após 30 minutos aumentou a temperatura para 200°C mas não houve nenhuma mudança na concentração de hidrogênio ou CO₂. Após 2h de reação, aumentou-se novamente a

temperatura para 250°C (a) e houve uma pequena produção de H₂. A cada 1 hora aproximadamente, a temperatura foi elevada 50°C. Portanto em (b) T=300°C; (c) T=350°C; (d) T = 400°C e (e) T=450°C. Nota-se que em (d) ocorre a produção de CO₂ que também aumenta proporcionalmente ao aumento da temperatura. Em (f) o forno foi programado para desligar após 12h e nesse momento houve uma queda na temperatura e por isso a diminuição na concentração tanto de H₂ quanto de CO₂. A reação ficou ocorrendo à 450°C por um período de 12h e a concentração dos gases permaneceu constante por todo esse tempo. Apesar de se ter produção de H₂ em todas as temperaturas testadas a partir de 250°C, em 450°C foi quando se teve um maior aumento na concentração do mesmo. A proporção de 1CO:3H₂O testada foi eficaz nessas condições de temperatura.

4.1.2. PdCu-Si

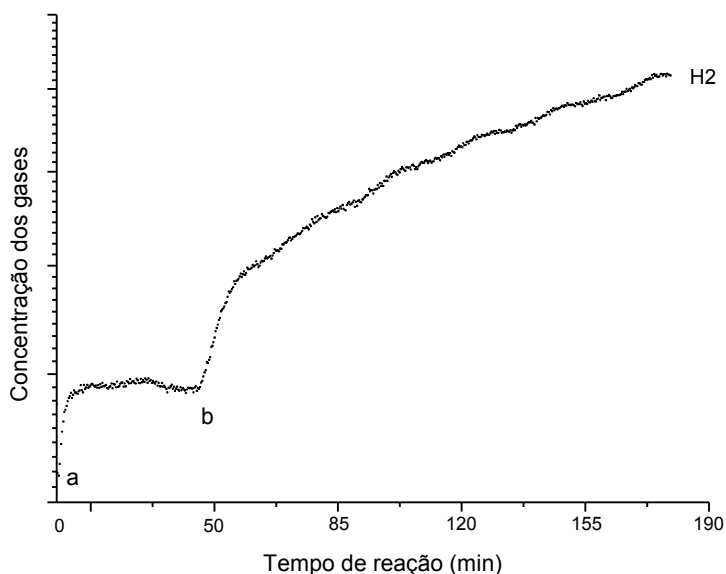
Figura 10 – Concentração de H₂ x tempo de reação



No momento em que se deu início à reação de *shift* (a) em 300°C, houve um pequeno aumento na concentração de H₂. Após aproximadamente 40 minutos de reação observou-se que um decaimento na concentração então elevou-se a temperatura para 400°C (b) e depois para 450°C (c). Não houve um aumento significativo na produção de H₂ variando a temperatura nessa faixa.

4.1.3. PdCu-CeSi

Figura 11 – Concentração de H₂ x tempo de reação



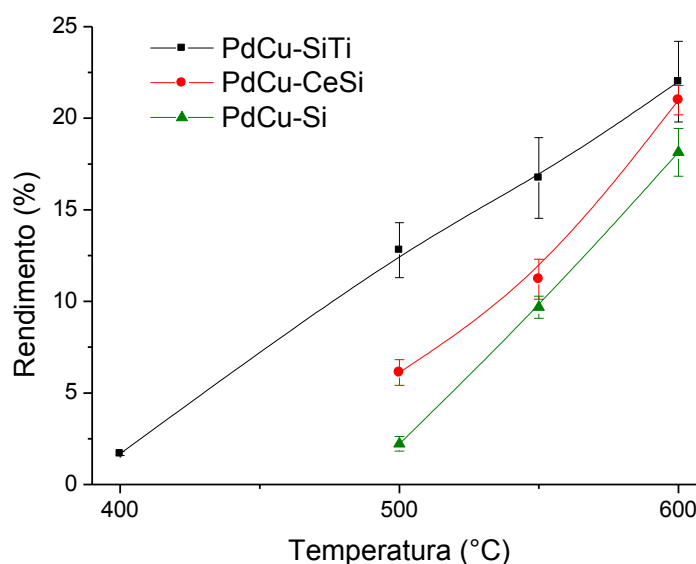
Pode-se observar que no tempo zero de reação (a), momento em que foi aberto o CO e a água à temperatura de 400°C, a concentração de hidrogênio começou a aumentar até se estabilizar. Após aproximadamente 50 minutos de reação a temperatura foi aumentada para 450°C (b) e houve um aumento significativo na concentração de H₂ até o momento em que a reação foi interrompida. Portanto as condições ótimas encontradas para a reação de shift desse catalisador foram as seguintes: proporção 1CO:3H₂O e temperatura de 450°C. A concentração de CO₂ não sofreu mudanças significativas e portanto não está representado o gráfico.

4.2. Análise cromatográfica

Os valores das concentrações de hidrogênio foram calculados a partir de curvas de calibração feitas através da injeção de fluxos de concentrações conhecidas no cromatógrafo e a análise de sua área. Com o aumento da temperatura nota-se que houve uma maior produção de hidrogênio, onde praticamente dobrou o valor da concentração da temperatura de 400-500°C para 600°C. Porém mesmo com esse aumento, a produção de hidrogênio foi muito baixa para todos os catalisadores estudados e não foi satisfatória.

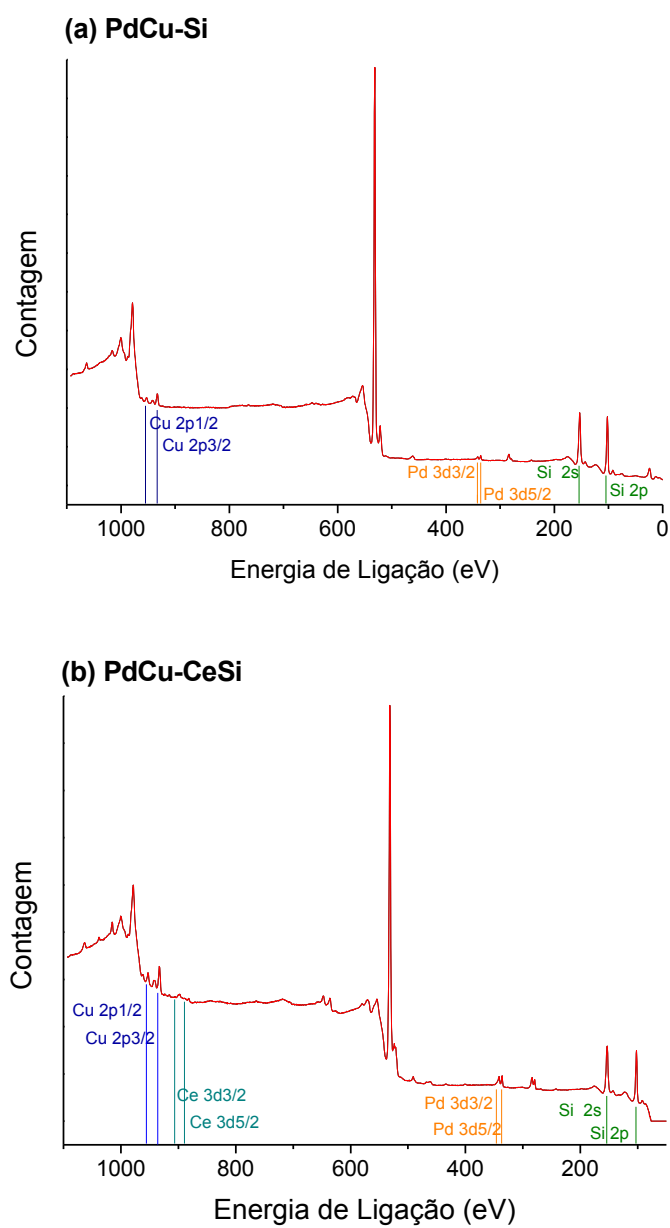
A Figura 12 mostra o rendimento da reação em relação ao hidrogênio. É possível observar que o rendimento máximo foi perto de 20% para os catalisadores e que com o aumento da temperatura houve um aumento na porcentagem, o que era esperado. Somente para o PdCu-SiTi foi possível realizar esse cálculo na temperatura de 400°C pois foi o único que apresentou um pico de hidrogênio nessa temperatura, sendo este também o que apresentou um maior rendimento dentre os três catalisadores.

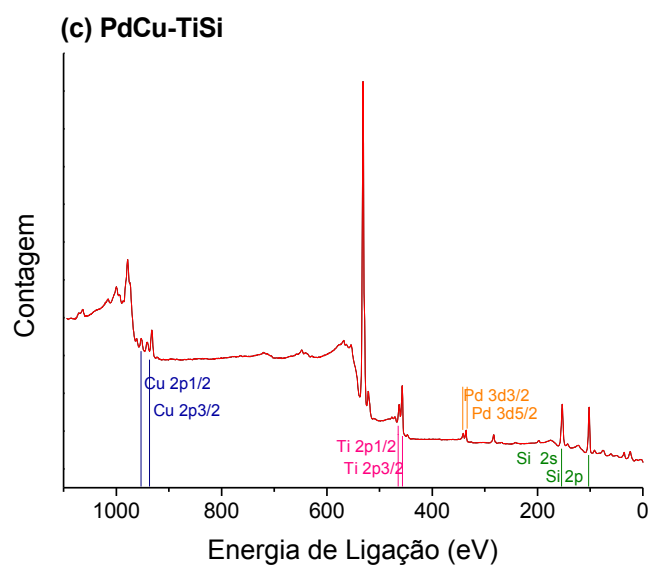
Figura 12 – Rendimento (%) para todos os catalisadores



4.3. Análise XPS

Os espectros obtidos da análise do XPS da amostra em pastilha original, (calcinação) estão abaixo:

Figura 13 – Espectro XPS para os respectivos catalisadores oxidados



Os dados foram analisados no programa CasaXPS e foi possível encontrar a concentração atômica na superfície das amostras tanto no estado oxidado quanto reduzido. Essas informações estão na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 – Concentrações atômicas de cada elemento obtidas pela análise por XPS

Catalisador	Pd	Cu	Si	Ti	Ce
PdCu-Si – oxi	0.7	1.3	98.0	-	-
PdCu-Si – red	0.6	1.4	98.0	-	-
PdCu-Si – teórico	5.0	20.0	75.0	-	-
PdCu-CeSi – oxi	2.0	3.6	93.5	-	0.9
PdCu-CeSi – red	1.1	3.4	94.8	-	0.7
PdCu-CeSi – teórico	5.0	20.0	58.3	-	16.7
PdCu-CeTi – oxi	1.7	4.1	82.4	11.8	-
PdCu-CeTi – red	2.3	5.1	81.6	11.0	-
PdCu-CeTi – teórico	5.0	20.0	58.3	16.7	-

As porcentagens obtidas por XPS não correspondem à concentração nominal. Observamos que na superfície há uma concentração maior de Si. O Ce apresentou uma concentração superficial muito baixa, significando que a maioria de seus átomos estão presentes no interior da pastilha, assim como os de Ti para o catalisador PdCu-Si e de Pd principalmente da amostra PdCu-Si. A fase ativa (Cu e

Pd) também apresenta a composição superficial muito baixa, o que pode explicar a baixa produção de hidrogênio na reação de *shift*.

Os gráficos abaixo são correspondentes aos espectros obtidos pelo XPS na região energia de ligação do Cu 2p_{3/2} para cada um dos catalisadores, no seu estado oxidado e reduzido:

Figura 14 – Espectros de XPS na região de energia de ligação do Cu para todas as amostras; (a) PdCu-Si; (b) PdCu-CeSi; (c) PdCu-TiSi

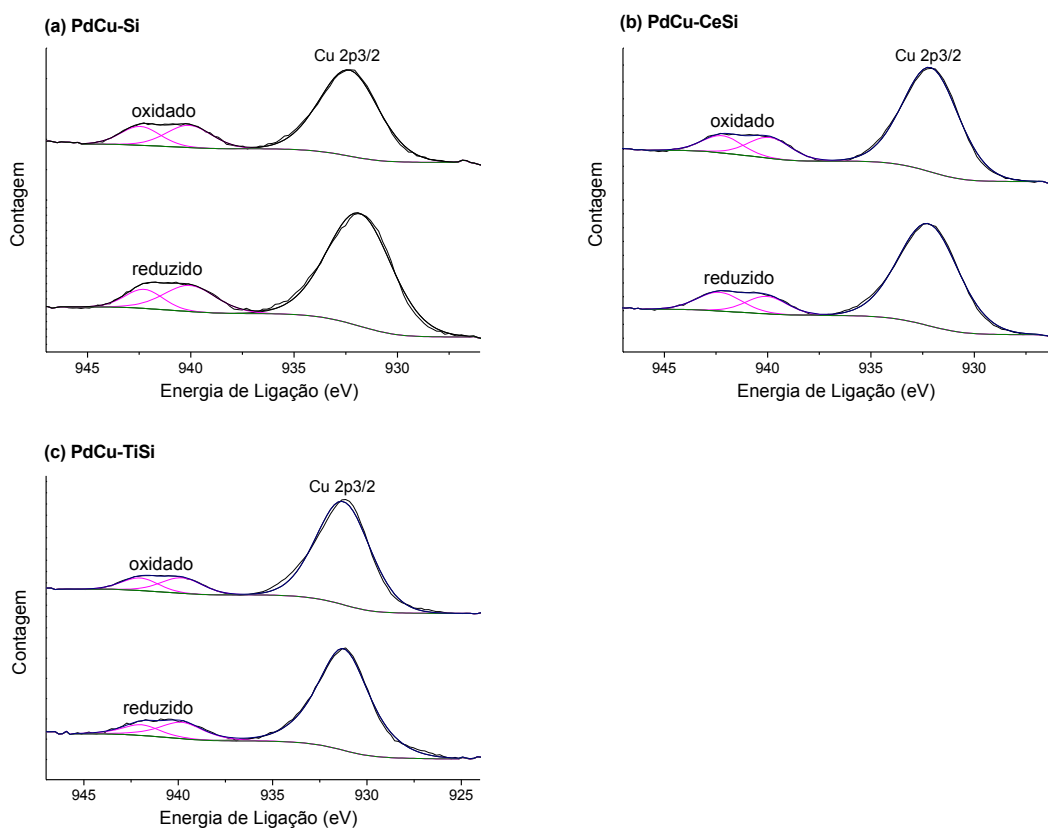
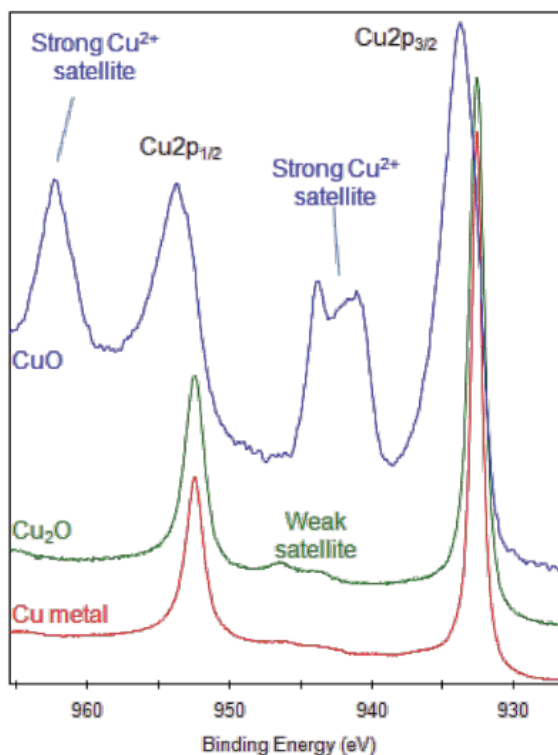


Figura 15 – Espectros de XPS característico para o Cu 2p



Fonte: Thermo scientific XPS [36].

Pode-se observar que em nenhum dos três catalisadores houve a redução completa do Cu e, ao se comparar com o espectro da literatura, é possível notar que o pico principal do Cu 2p_{3/2} analisado pode ser tanto do Cu metálico, quanto Cu⁺ ou Cu²⁺. Sabemos que tem a presença de cobre oxidado devido à aparição do pico satélite, porém não é possível especificar a quantidade de cada elemento. A razão da área do pico principal sobre a área do pico satélite foi calculada para cada catalisador e comparou-se com o estado reduzido:

Tabela 5 – Razão entre o pico principal e o satélite para as amostras no estado oxidado e reduzido

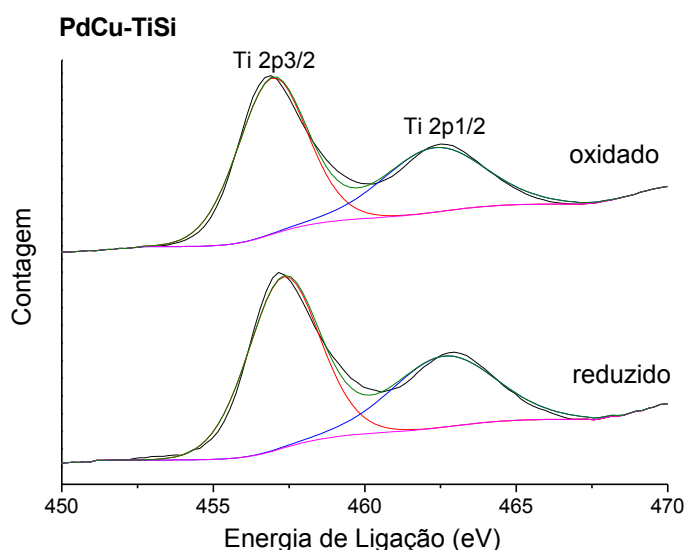
Amostra	Estado	Razão
PdCu-Si	Oxidado	2,89
	Reduzido	3,49
PdCu-TiSi	Oxidado	5,04
	Reduzido	4,76

PdCu-CeSi	Oxidado	3,66
	Reduzido	3,92

Ao analisar a tabela notamos que a razão não é muito alterada quando compara-se a mesma amostra no estado oxidado ou reduzido. Para PdCu-Si em que essa diferença é um pouco maior, é possível afirmar que houve redução parcial do catalisador uma vez que o pico principal aumentou e o satélite diminuiu na amostra reduzida, por isso houve um aumento na razão.

Na região de energia de ligação do titânio 2p também não foi possível observar a redução desse elemento, uma vez que não houve grandes mudanças no espectro. Isso demonstra que o suporte é estável.

Figura 16 – Espectros obtidos por XPS na região de energia de ligação do Ti 2p



O espectro de XPS do TiO_2 apresenta o pico $2p_{3/2}$ em 458.5 eV e o pico $2p_{1/2}$ em aproximadamente 464 eV, valores bem próximos dos obtidos para essa amostra então pode-se dizer que o estado de oxidação do Ti na superfície desse catalisador é +4.

A Figura 17 mostra a região de energia de ligação do Pd 3d e pode-se observar que para os catalisadores PdCu-Si e PdCu-CeSi houve redução parcial quando se compara com os espectros de Pd metálico e Pd^{+2} .

Figura 17 – Espectros de XPS na região de energia de ligação do Pd 3d

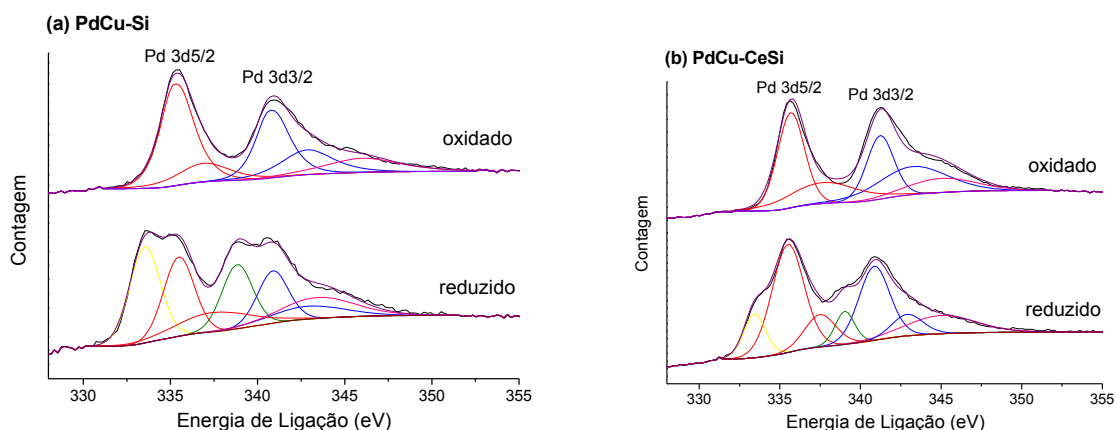
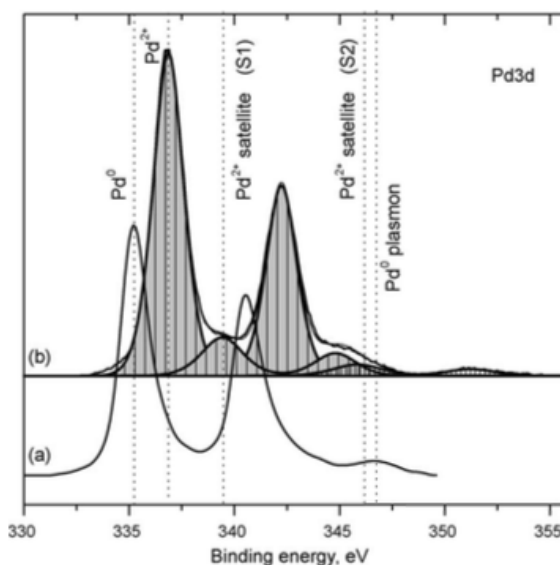


Figura 18 – Espectros de XPS de Pd metálico e Pd⁺² característicos



Fonte: KIBIS, L.S., 2009, p. 9249 [37].

Nas amostras oxidadas só tem a presença de Pd⁺², que pode ser comprovado observando os picos em laranja e azul e seus respectivos satélites. Esse espectro se aproxima muito do espectro característico do paládio para essa região mostrado na Figura 18 acima. Para ambos catalisadores, após a redução aparecem dois picos (amarelo e verde) que no estado oxidado não existiam e são correspondentes ao paládio metálico. A amostra não foi reduzida completamente uma vez que ainda existem os picos do Pd⁺² e seus respectivos satélites.

Foram calculados as porcentagens de cada espécie de Pd após a redução e os valores encontram-se na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 – Porcentagem de cada espécie de Pd em cada estado das amostras

Amostra	% Conc. Pd ⁺²	% Conc. Pd metálico
PdCu-Si – oxidada	100	-
PdCu-Si – reduzida	56.7	43.3
PdCu-CeSi – oxidada	100	-
PdCu-CeSi – reduzida	82.2	17.8

O espectro da região do cério 3d é bastante complexo pois existe um total de 10 componentes para uma mistura de Ce⁺³ e Ce⁺⁴. Os gráficos da Figura 19 abaixo apresentam os espectros do Ce 3d para a amostra oxidada e reduzida. Pode-se observar que existem as duas espécies de cério. Os nomes das componentes foram dadas se baseando na Figura 20, que é um espectro característico de Ce⁺³ e Ce⁺⁴ obtido por MULLINS et al [38].

Figura 19 – Espectros de XPS na região de energia de ligação do Ce 3d

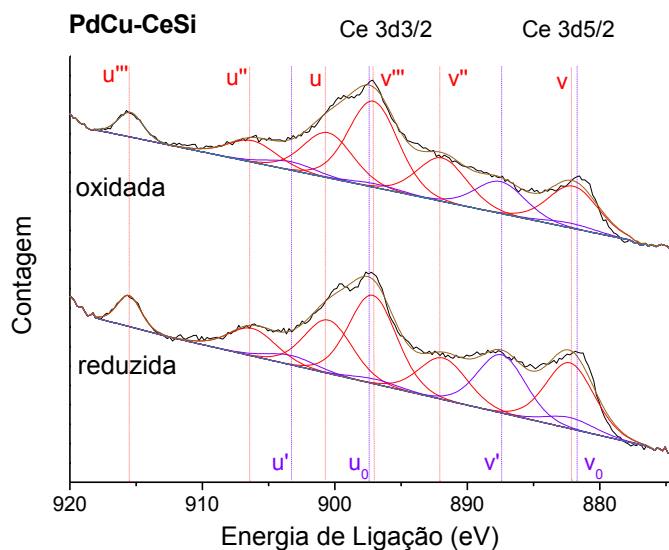
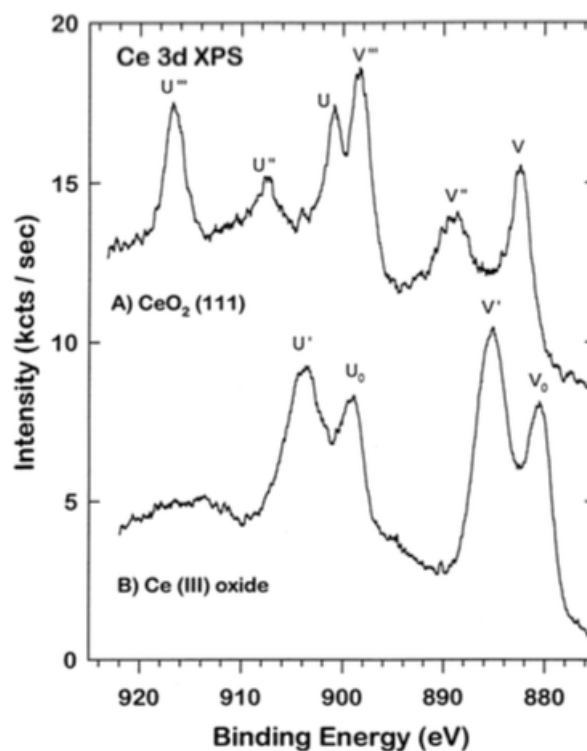


Figura 20 – Espectro de XPS característico do Ce3d



Fonte: MULLINS, D.R., 1998, p. 309 [38].

As porcentagens de cada espécie de cério foram calculadas através das porcentagens relativas de cada componente, tanto para a amostra oxidada quanto para a reduzida. Os valores estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Proporção (em %) entre os componentes de Ce

PdCu-CeSi	Ce ⁺⁴ (%)						Ce ⁺³ (%)			
	u'''	u''	u	v'''	v''	v	u'	u ₀	v'	v ₀
Oxidado	4.1	7.1	15.2	28.7	14.4	14.1	2.8	1.2	10.7	1.6
Reduzido	4.1	7.3	14.2	23.5	11.1	17.5	2.5	1.3	15.5	2.9

Tabela 8 - Porcentagem de cada espécie de Ce em cada estado

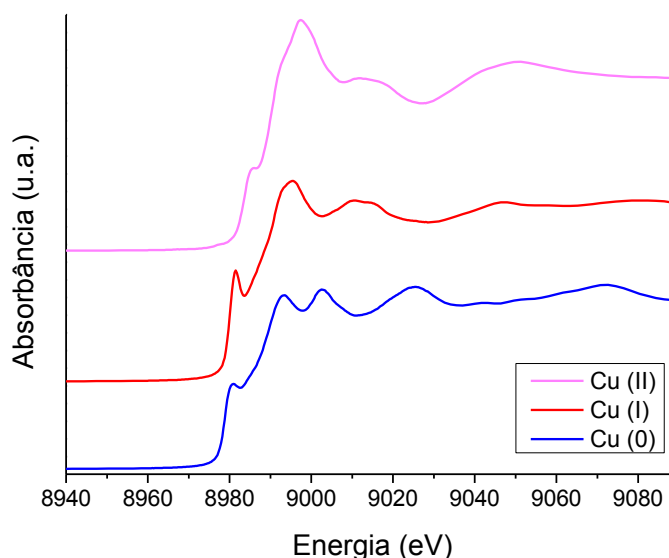
PdCu-CeSi	Total Ce ⁺⁴ (%)	Total Ce ⁺³ (%)
Oxidado	83.7	16.3
Reduzido	77.7	22.3

Com esses resultados pode-se concluir que houve uma redução parcial do cério superficial da amostra pois a porcentagem de Ce^{+3} aumentou e a porcentagem de Ce^{+4} caiu em 6%.

4.4. Análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Os dados obtidos foram tratados e analisados no programa “Athena” versão 0.8.061. A Figura 21 mostra os espectros na região de XANES para amostras padrão de CuO ; Cu_2O e Cu metálico:

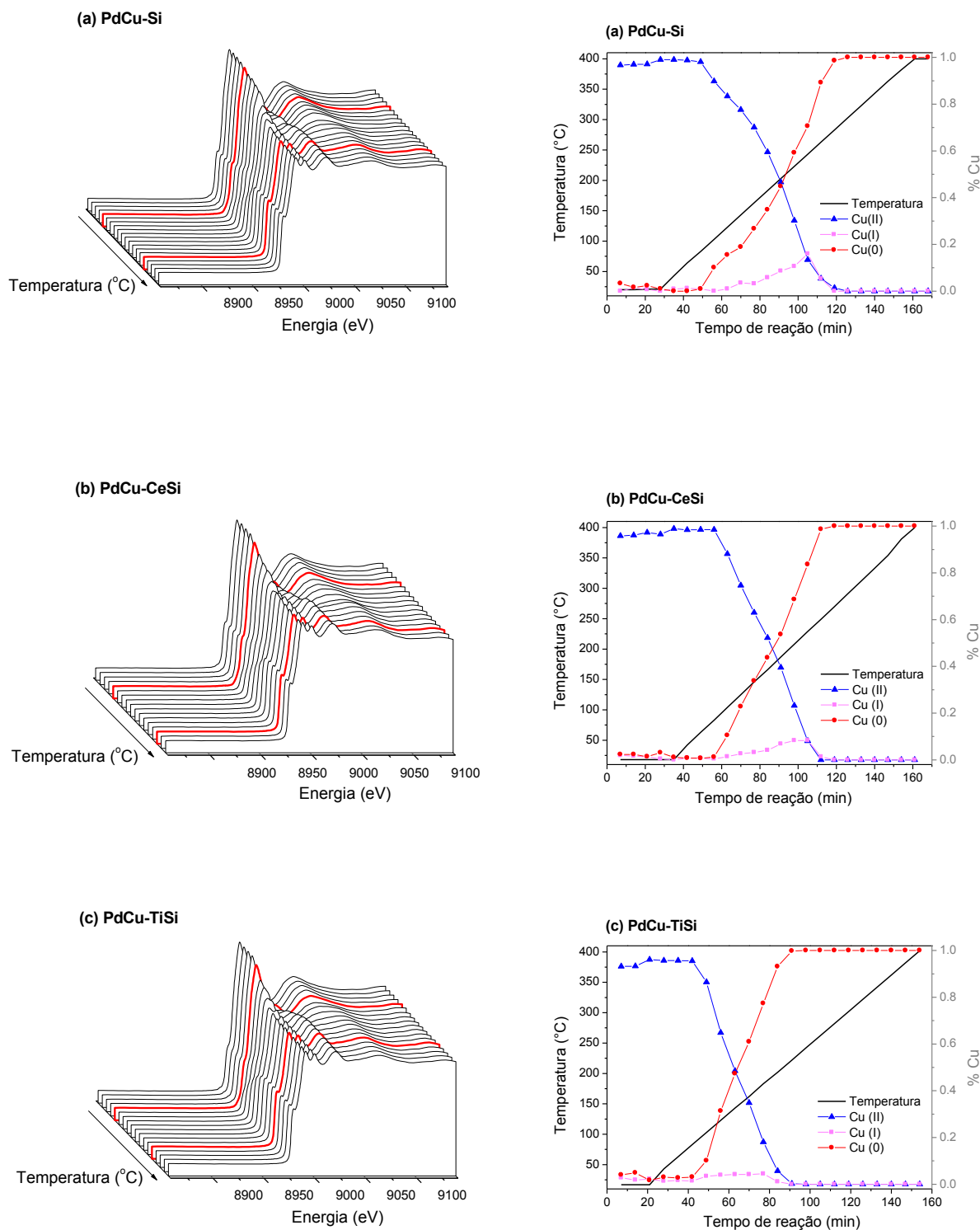
Figura 21 – Espectros de XANES para Cu^{+2} , Cu^+ e Cu^0



Em um espectro de XANES, a borda K do Cu de absorção é atribuído à transição $1s \rightarrow 4p$. Ao analisar a configuração eletrônica do $\text{Cu}(\text{I})$ e $\text{Cu}(\text{0})$ observa-se que o orbital $3d$ está totalmente ocupado, já o $\text{Cu}(\text{II})$ possui uma configuração d^9 . Desse modo $\text{Cu}(\text{II})$ apresenta um pico fraco na pré borda, que remete a uma transição permitida $1s \rightarrow 3d$ [39]. Com os espectros dos padrões é possível analisar a composição de Cu do catalisador em diversas temperaturas e também observar se houve a redução completa ou parcial.

Os gráficos da Figura 22 a seguir mostram os espectros de XANES durante a redução da amostra e a composição do catalisador durante a mesma:

Figura 22 – Espectros de XANES durante a redução (à esquerda) e gráficos da composição de Cu em cada catalisador (à direita); (a) PdCu-Si; (b) PdCu-CeSo; (c) PdCu-TiSi



Pode-se observar que para todos os catalisadores o Cu reduziu completamente. Os primeiros picos medidos, antes de começar a redução, são

similares ao pico do padrão de CuO, o que mostra que o catalisador estava completamente oxidado. Ao decorrer da redução podemos ver que há a formação de Cu (I) para todas as amostras, significando que parte do o Cu (II) passa para Cu (I) antes de chegar no seu estado metálico. Isso mostra que Cu₂O é um intermediário durante a redução. A porcentagem de cada tipo de cobre em cada temperatura, para os catalisadores estudados, durante a redução pode ser observada na Figura 22.

Os picos finais, em que o catalisador está completamente reduzido, são equivalentes ao do padrão de Cu metálico.

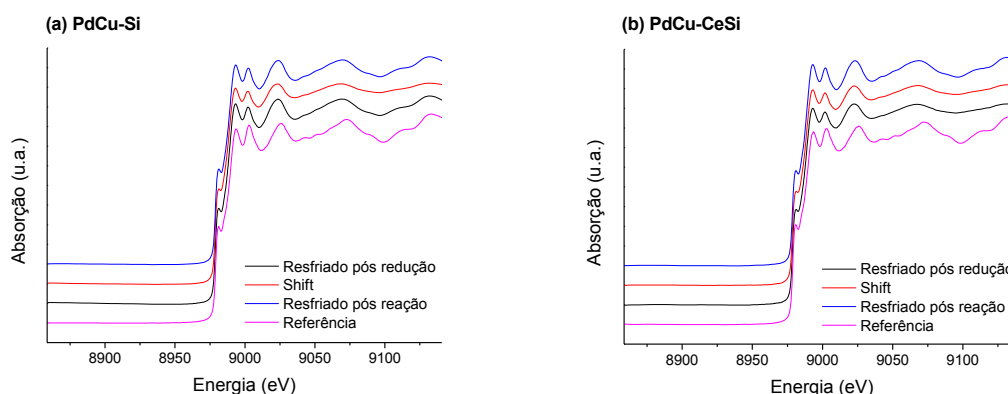
Na Tabela 9 abaixo estão os valores de temperaturas em que começou e terminou a redução, obtidos a partir dos gráficos da Figura 22 acima:

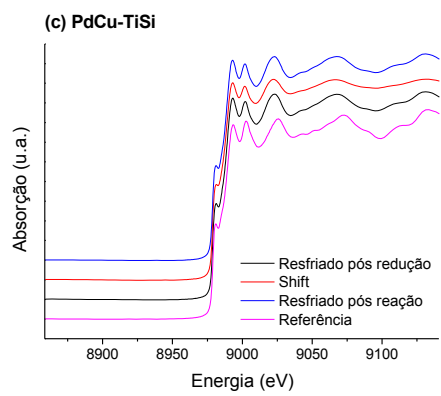
Tabela 9 - Temperaturas de início e término da redução em XANES

Amostra	Temperatura - início da redução	Temperatura - final da redução
PdCu-Si	103°C	323°C
PdCu-CeSi	104°C	312°C
PdCu-TiSi	103°C	282°C

O Cu dos catalisadores permaneceu reduzido durante todo o processo posterior à redução como mostram a Figura 23 abaixo referentes à região de XANES medidas em diferentes condições para os catalisadores assim como o espectro da referência que é Cu metálico:

Figura 23 – Espectros de XANES na região da borda K do Cu em diferentes momentos da análise





5 CONCLUSÕES

Em todas as composições estudadas os catalisadores apresentaram baixas temperaturas de ativação, entre 130 e 160°C, como observado por espectrometria de massas.

Os catalisadores foram mais ativos em temperatura mais altas, sendo que em 600°C a concentração de hidrogênio foi o dobro da obtida em 400°C. Porém ainda em temperaturas altas o catalisador não obteve um rendimento de H₂ maior que 25%, um resultado não satisfatório para sua aplicação industrial.

Pela técnica de XPS foi possível analisar a composição superficial das amostras e observar que a composição obtida difere da nominal. A fase ativa (Cu e Pd) também apresenta a composição superficial muito baixa, o que pode explicar a baixa produção de hidrogênio na reação de *shift*. Também observou-se a redução de cada elemento do catalisador separadamente, sendo que o paládio e o cério foram os únicos que apresentaram ainda reduzidos em temperatura ambiente.

Na análise por espectroscopia de absorção de raios X na borda K do cobre foi observado redução total desse elemento através da análise da região de XANES. Também foi possível constatar as temperaturas de início e término da redução para cada um dos catalisadores. Durante a reação de *shift*, observou-se apenas a presença de cobre metálico nas temperaturas estudadas.

Para trabalhos futuros podem ser realizados mais testes reacionais para verificar porque o catalisador não obteve o desempenho esperado. Também pode-se alterar as concentrações do suporte colocando mais Ce e Ti e menos sílica, pois catalisadores de Pd suportados em CeO₂ 90 wt. % e SiO₂ 10 wt. % mostraram um alta taxa de reação (mmol CO/gcat/h) [40]. Outra opção é realizar testes com somente um tipo de metal como catalisador para ver qual dos dois é mais ativo, e se tem uma maior produção de hidrogênio, e compreender separadamente o papel de cada metal (Cu e Pd) na reação de *shift*.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HOU, T.; YU, B.; ZHANG, S.; XU, T.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Rh/CeO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 137-140, 2015. Doi:10.1016/j.catcom.2014.09.020;

[2] CHEIN, R. Y.; LIN, Y. H.; CHEN, Y. C.; CHYOU, Y. P.; CHUNG, J. N. Study on water-gas shift reaction performance using Pt-based catalysts at high temperatures. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 18854-18862, 2014;

[3] ATKINS, P.; PAULA, J. In: **Atkins' Physical Chemistry**. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 1053 p. 28-75;

[4] CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; et al. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 18835-18853, 2014;

[5] RAD, A. R. S.; Khoshgouei, M. B.; REZVANI, A. R. Water gas shift reaction over Zn-Ni/SiO₂ catalyst prepared from [Zn(H₂O)₆]₂[Ni(NCS)₆]·H₂O/SiO₂ precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344, p. 11-17, 2011. Doi:10.1016/j.molcata.2011.04.010;

[6] LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 16983-17000. Doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041;

[7] RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis Today**, v. 23, p. 43-58, 1995;

[8] PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I.; Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction. **Catalysis Today**, v. 112, p. 49-52. Doi:10.1016/j.cattod.2005.11.026;

[9] LIM, S.; BAE, J.; KIM, K. Study of activity and effectiveness factor of noble metal catalysts for water–gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 870-876. Doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.048;

[10] JEONG, D.; POTDAR, H. S.; SHIM, J.; JANG, W.; ROH, H. H₂ production from a single stage water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce(1-x)Zr(x)O₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4502-4507. Doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.200;

[11] BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 107-114, 1998;

[12] GORTE, R. J.; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. **Catalysis Today**, v. 104, p. 18-24. doi:10.1016/j.cattod.2005.03.034;

[13] GUCZI, L.; TAKÁCS, L.; STEFLER, G.; KOPPÁNYA, Z.; BORKÓA, L. Re–Co/Al₂O₃ bimetallic catalysts prepared by mechanical treatment: CO hydrogenation and CH₄ conversion. **Catalysis Today**, v. 77, n. 3, p. 237-243. Doi:10.1016/S0920-5861(02)00249-3;

[14] IIDA, H.; IGARASHI, A. Structure characterization of Pt-Re/TiO₂ (rutile) and Pt-Re/ZrO₂ catalysts for water gas shift reaction at low-temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n.2, p. 192-198. Doi:10.1016/j.apcata.2006.01.040;

[15] JEONG, D.; JANG, W.; SHIM, J.; HAN, W.; ROH, H.; JUNG, U. H.; YOON, W. L. Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. **Renewable Energy**, v. 65, p. 102-107. Doi:10.1016/j.renene.2013.07.035;

[16] Li, Y.; Fu, Q.; STEPHANOPOULOS, M. F. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. 179-191, 2000;

[17] LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; PISCINA, P. R. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 306-317. Doi:10.1006/jcat.2002.3643;

[18] LUCREDIO, A. F.; BELLIDO, J. D. A.; ZAWADSKI, A.; ASSAF, E. M. Co catalysts supported on SiO₂ and c-Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1424-1430. doi:10.1016/j.fuel.2010.12.036;

[19] KIM, Y. T.; PARK, E. D.; LEE, H. C.; LEE, D.; LEE, K. H. Water-gas shift reaction over supported Pt-CeO_x catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1-2, p. 45-54. Doi:10.1016/j.apcatb.2009.02.011)

[20] GROSS, J. H. **Mass Spectrometry**. Heidelberg, Germany: Springer. 2004. 518 p.;

[21] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução de Pedro Barros. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.;

[22] SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. **Principles of Instrumental Analysis**. 5. ed. Crawfordsville: Brooks Cole, 1998. 849 p.)

[23] COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2011. 453 p.;

[24] DJINOVIC, P.; BATISTA, J.; PINTAR, A. WGS reaction over nanostructured CuO–CeO₂ catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation. **Elsevier**, v. 147, p. 191-197, 2009. Doi:10.1016/j.cattod.2009.07.009;

[25] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 190 p.;

[26] FADLEY, C. S. Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. (Ed.). **Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications**. New York: Academic Press, 1978. v. 2, p. 2-156;

[27] RIBEIRO, E.S.; FRANCISCO, M.S.P. et al. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**. p. 2;

[28] SIERVO, Abner. **Estudo de Níveis de Carço dos Metais de 5o Período por Espectroscopia de Elétrons (XPS e Auger)**. 1998. 112 f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998;

[29] DARBRA, Anna B. **Application of X-ray Synchrotron Based Techniques to the Study of the Speciation, Sorption and Bioavailability of Hg in Environmental and Biological Systems**. 2011. 150 f. Tese (Doutorado em Química) - Departament de Química, Unitat de Química Analítica, Universitat Autònoma De Barcelona, Bellaterra;

[30] LA SURFACE. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/xps/index.php>>. Acesso em 19 de agosto de 2015;

[31] WILLMOTT, P. **An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications**. Singapura: John Wiley, 2011. 352 p.;

[32] BUNKER, G. **Introduction to XAFS: A practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. New York: Cambridge University Press, 2010. 260 p.;

[33] ZHANGA, Q.; LIA, T.; KAMEYAMAB, H.; WUC, Q.; MAC, X.; WUA, Y. Pt structured catalysts prepared using a novel competitive impregnation method for the catalytic combustion of propionic acid. **Catalysis Communications**, v. 56, p. 27-31. Doi:10.1016/j.catcom.2014.06.00;

[34] XIA, W.; HOU, Y.; CHANG G.; WENG, W.; HAN, G.; WAN, H. Partial oxidation of methane into syngas (H₂ + CO) over effective high-dispersed Ni/SiO₂ catalysts synthesized by a sol–gel method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8343–8353. Doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.141;

[35] OZKAN, U. S.; KUMTHEKAR, M. W.; KARAKAS, G. Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO₂ catalysts for NO reduction with methane. **Catalysis Today**, v. 40, p. 3-14, 1998;

[36] Thermo scientific XPS. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/elements/copper.php>>. Acesso em 13 de novembro de 2015;

[37] KIBIS, L.S.; TITKO, A.I.; STADNICHENKO, A.I.; KOSCHEEV, S.V.; BORONIN, A.I. X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 22, p. 9248-9254. Doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.011;

[38] MULLINS, D.R.; OVERBURY, S.H.; HUNTLEY, D.R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. **Surface Science**, v. 409, p. 307-319, 1998;

[39] VASEEM, M.; UMAR, A.; HAHN, Y.B.; KIM, D.H.; LEE, K.S.; JANG, J.S.; LEE, J.S. Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies. **Catalysis Communications**, v. 10, n.1, p. 11-16. Doi:10.1016/j.catcom.2008.07.022;

[40] HWANG, K.; PARK, J., IHM, S. Si-modified Pt/CeO₂ catalyst for a single-stage water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9685–9693. Doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.065.