

Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores à base de Cu, Ce e Zr na reação RWGS

Maria Eduarda M. Lima¹, Samara da S. Montani¹, João Carlos S. Soares¹, Luz Amparo Palacio¹, Fatima Maria Z. Zotin¹

¹ Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-900, Rio de Janeiro, Brasil.

e-mail: fzotin@uerj.br

Resumo/Abstract

RESUMO – As drásticas mudanças climáticas causadas pelo agravamento do efeito estufa vêm se intensificando ao longo das últimas décadas. Uma rota viável para reduzir essa problemática é a conversão catalítica do CO₂ oriundo de fontes fixas transformando-o em produtos de valor para a indústria química. Neste trabalho, estudou-se a conversão de CO₂ em CO por meio da reação de deslocamento gás-água reversa (RWGS), visando o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos. Foram sintetizados catalisadores à base de cobre, cério e zircônio, pelo método da coprecipitação, com teores variados de Cu, representados como %CuCeZr (% = 30, 50, 70% de CuO), fixando em 50% a proporção entre os óxidos de Ce/Zr. Também foi preparado um catalisador 30CuZr (30% CuO, 70% ZrO₂) para fins de comparação. Para caracterizá-los, utilizaram-se as técnicas DRX, ICP-OES, área BET, TPR-H₂, TPD-CO₂ e para avaliação na RWGS realizaram-se testes catalíticos com pré-tratamento redutor em reator de leito fixo. Os resultados indicaram que o 30CuCeZr apresentou o melhor desempenho, associado ao maior teor de Ce presente gerando uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, favorecendo assim a reatividade do sistema. Palavras-chave: RWGS, cério, cobre, zircônio.

ABSTRACT – The drastic climate changes caused by the worsening greenhouse effect have intensified over recent decades. A viable route to mitigate this issue is the catalytic conversion of CO₂ from fixed sources into valuable products for the chemical industry. This study investigated CO₂ conversion into CO via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, aiming to develop more active and selective catalysts. Copper-, cerium-, and zirconium-based catalysts were synthesized via coprecipitation, varying Cu content (%CuCeZr: 30, 50, 70% CuO) while maintaining the Ce/Zr oxides ratio at 50%. A 30CuZr catalyst (30% CuO, 70% ZrO₂) was also prepared for comparison. Characterization techniques included XRD, ICP-OES, BET surface area, H₂-TPR, and CO₂-TPD, while catalytic tests in a fixed-bed reactor with a reducing pretreatment assessed RWGS performance. Results indicated that 30CuCeZr exhibited the best performance, attributed to its higher Ce content, which generated a greater number of oxygen vacancies, thereby enhancing system reactivity.

Keywords: RWGS, Cerium, Copper, Zirconium

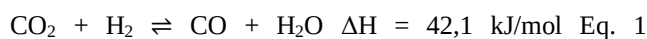
Introdução

A emissão de gases de efeito estufa de origem antropogênica, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), tem aumentado continuamente ao longo da história, sendo um dos principais fatores responsáveis pelas intensas mudanças climáticas associadas ao aquecimento global (1,2). Por ser emitido por inúmeras fontes, absorver radiação infravermelha e ser um gás não condensável, ou seja, capaz de permanecer na atmosfera por longos períodos, o torna um dos principais gases de efeito estufa (3–5).

As práticas de captura e utilização e armazenamento de carbono (CCUS) são essenciais para mitigar a concentração desse gás na atmosfera, podendo reduzir em 80-90% as emissões provenientes de fontes fixas (6,7). Nesse contexto, a reação de deslocamento do gás-água reversa (*Reverse Water-Gas Shift* - RWGS) (eq. 1) surge como uma alternativa promissora para a conversão do CO₂ (6,8), pois

se trata de um processo sustentável, uma vez dispondo de H₂ verde, que gera um produto de alto valor agregado: o monóxido de carbono (CO) (9).

No entanto, a reação RWGS apresenta uma reação concorrente a baixas temperaturas, a reação de *Sabatier* (eq. 2) (10), o que compromete os valores de seletividade e rendimento da reação principal. Para minimizar o problema, utilizou-se o cobre (Cu) como metal ativo, uma vez que já é amplamente reconhecido por sua alta seletividade ao monóxido de carbono (11–13). Entre os metais mais utilizados para a RWGS estão o Au e Pt (14–17), mas o Cu também se destaca por seu baixo custo (18,19) e sua utilização na reação direta, a *Water Gas Shift* (WGS) (20–22).





Os lantanídeos têm sido estudados para a reação RWGS, devido aos seus múltiplos estados de oxidação (+3 e +4), destacando-se o cério (Ce), em função da relevância de suas vacâncias de oxigênio para essa reação (23–26). A zircônia foi selecionada também como componente do catalisador por sua alta estabilidade térmica e sua habilidade de gerar vacâncias de oxigênio em cátions trivalentes (27,28). Com base nesse conhecimento, foram sintetizados catalisadores à base de cobre, cério e zircônia, para a reação RWGS. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas para investigar suas propriedades físico-química enquanto os testes catalíticos permitiram avaliar seu desempenho na RWGS, bem como sua seletividade e estabilidade sob condições reacionais.

Experimental

Síntese

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método de coprecipitação, utilizando carbonato de sódio como agente precipitante e nitratos dos metais. Foram utilizadas proporções mássicas diferentes de óxido de cobre, óxido de cério e óxido de zircônio: 30 CuCeZr (30% CuO: 35% CeO₂: 35% ZrO₂); 50CuCeZr (50% CuO: 25% CeO₂: 25% ZrO₂) e 70CuCeZr (70% CuO: 15% CeO₂: 15% ZrO₂). Para comparação dos efeitos do cobre na atividade dos catalisadores, sintetizou-se também um catalisador com apenas óxido de cobre e zircônia (30%CuO : 70%ZrO₂) e um catalisador com apenas óxido de cério e zircônia, denominado CZ (50% CeO₂: 50% ZrO₂).

Caracterizações

Os resultados de DRX foram obtidos em um difratômetro de raios X D8 Advance da Bruker, com faixa de 2θ de 10°–80° e tamanho de passo de 0,02°/passo. As análises de ICP-OES foram realizadas em equipamento Agilent Modelo 1260 Infinite II com digestão da amostra assistida por radiação microondas utilizando HF (48%) e HNO₃ concentrado (bidestilado) em rampa de temperatura programa de aquecimento no forno: até 185°C (taxa de 37°C/min) por 15 minutos, seguida de resfriamento até 60°C. O cálculo da área específica pelo método BET foi feito a partir da caracterização textural dos catalisadores por fisissorção de N₂ a -196°C em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. O pré-tratamento consistiu no aquecimento a 300°C sob vácuo de 50 mTorr por 2 h.

As análises de redução programada por temperatura (H₂-TPR) foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Autochem 2920 equipado com um detector de condutividade térmica. As amostras foram inicialmente pré-tratadas com fluxo de argônio (50 mL/min) da temperatura ambiente até 150 °C por 1 hora. Após o

resfriamento à temperatura ambiente sob fluxo de argônio, iniciou-se a H₂-TPR com uma mistura redutora de H₂/Ar (10% v/v), 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C.

A dessorção a temperatura programada de CO₂ foi realizada no mesmo equipamento Micromeritics Autochem 2920. Os catalisadores foram secos a 150 °C com fluxo de argônio (50 mL/min) por 1 hora e reduzidos com H₂ (50 mL/min) a 500 °C durante 1 hora. Após o resfriamento da amostra, realizou-se a adsorção de CO₂ (5% em He) a 25 °C durante 40 minutos sob fluxo da mistura de 30 mL/min. A dessorção foi realizada sob fluxo de He (50 mL/min) de 25 até 800 °C (20 °C/min), mantendo-se a 800 °C por 30 minutos.

Testes catalíticos

Os testes foram realizados em um reator de leito fixo, utilizando carbetto de silício em uma proporção mássica de 1:1, com o objetivo de minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator. Antes da avaliação catalítica, os catalisadores foram reduzidos com fluxo de hidrogênio (50 mL/min) a 500 °C por 1 hora. A unidade de avaliação catalítica é composta por um reator de vidro tipo “U” (Pyrex), um forno vertical com controle de temperatura PID e um cromatógrafo Agilent 7890A, equipado com detectores FID e TCD. A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de temperatura de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C. A reação de conversão de CO₂ foi avaliada utilizando uma mistura contendo 10% de CO₂ e 40% de H₂ (com He como gás de arraste). A vazão total em todos os testes foi mantida em 25 mL/min, e a velocidade espacial foi fixada em 30.000 mL·g⁻¹·h⁻¹. O teste catalítico isotérmico foi realizado com o mesmo pré-tratamento da reação, seguido de uma taxa de aquecimento de 5°C/min, desde a temperatura ambiente até 370°C, na qual ficou por, aproximadamente, 2h, sob fluxo da mistura reacional.

Resultados e Discussão

Caracterizações

Os resultados de DRX, apresentados na Figura-1 indicaram que os sólidos obtidos são constituídos por uma mistura de óxidos de cobre, cério e zircônio. A identificação das fases cristalinas foi realizada com base na presença de reflexões características dos padrões de CuO (*) (PDF 16-095), ZrO₂ (&) (PDF 47-794), Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (Δ) (PDF 38-1436).

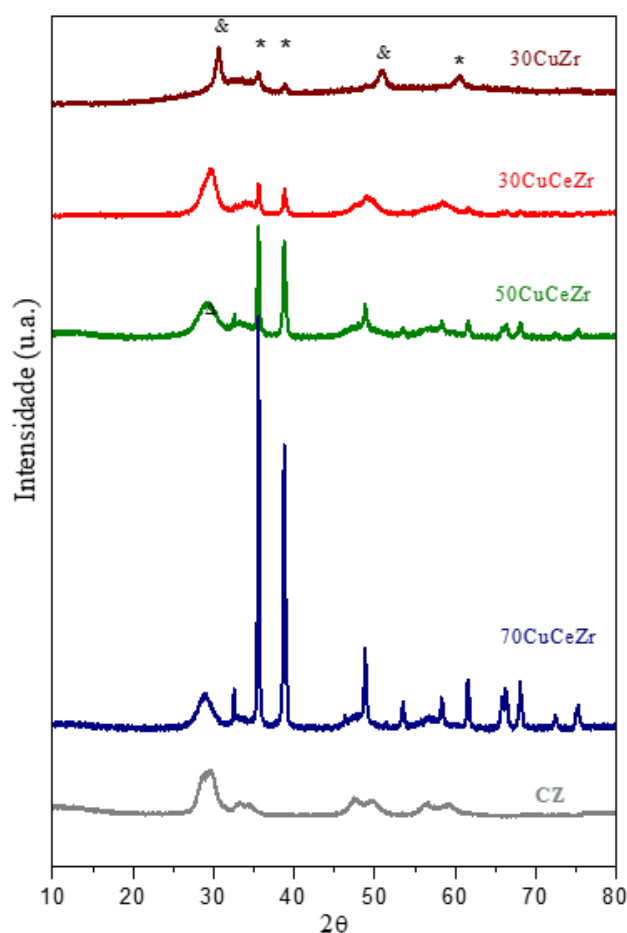


Figura 1. Difrátogramas dos catalisadores calcinados.

A análise química realizada por ICP-OES mostrou as reais proporções mássicas dos catalisadores sintetizados (Tabela 1), demonstrando, de modo geral, que sua proporção ficou dentro do estabelecido.

Tabela 1. Resultados de ICP-OES em relação %m/m e de Área BET

	%m/m CuO	%m/m CeO ₂	%m/m ZrO ₂	Área BET (m ² /g _{catalisador})
30CuZr	30,4	-	69,6	9
30CuCeZr	29,6	36,5	33,9	51
50CuCeZr	49,3	24,9	25,8	232
70CuCeZr	76,4	17,2	6,5	111
CZ	-	-	-	22

A caracterização por fisissorção de N₂ forneceu os dados necessários para os cálculos de área específica pelo método

BET (Tabela 1). O catalisador 50CuCeZr apresentou a maior área comparado aos outros catalisadores da série.

Os perfis de TPR das amostras (Figura 3) indicam a formação de um único pico, cujo consumo de H₂ pode ser atribuído à redução do CuO à Cu⁰. De acordo com Kundakovic e Flytzani-Stephanopoulos (29), que estudaram duas séries de catalisadores, uma contendo Cu, Ce e Zr e outra com Cu, Y e Zr, teores de cobre acima de 15% (m/m) geram partículas maiores de CuO que são reduzidas em temperaturas mais altas que a de catalisadores com teores inferiores de Cu e próximas da temperatura de redução do CuO (ao redor de 300°C para CuO obtido a partir de da calcinação do nitrato de cobre entre 500 e 600°C (30).

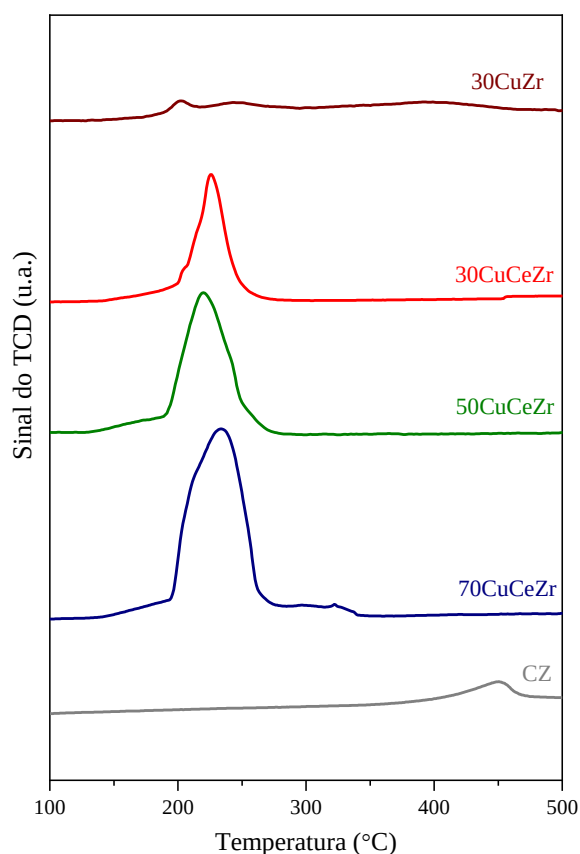


Figura 2. Perfis de redução dos catalisadores durante a TPR-H₂

O consumo experimental de H₂ dos catalisadores é apresentado na Tabela 2. Nota-se que contendo CeO₂, excedeu o valor teórico estimado com base na estequiometria da reação de redução do CuO (Eq. 3). Este fato pode ser explicado por uma redução parcial do CeO₂. Os catalisadores 30CuZr e CZ apresentaram consumo na faixa esperada.



Tabela 2. Resultados de consumo de H₂ analisados na técnica de TPR-H₂ comparados ao valor teórico.

Catalisador	Consumo experimental de H ₂ (mmol de H ₂ / g _{catalisador})	Consumo teórico de H ₂ para reduzir o Cu (mmol de H ₂ / g _{catalisador})
30CuZr	3,6	3,8
30CuCeZr	4,2	3,7
50CuCeZr	6,9	6,2
70CuCeZr	10	9,6

A técnica de TPD-CO₂ foi utilizada para avaliar a interação do CO₂ com os vários catalisadores, o que fornece informações sobre a basicidade. Os resultados mostram que os perfis podem ser divididos em três regiões, normalmente associadas a sítios básicos fracos (até 150 °C), médios (entre 150 °C e 400 °C) e fortes (acima de 400 °C) (29,30). Ao comparar a intensidade dos sítios básicos médios, foi possível classificar os catalisadores em ordem decrescente de basicidade: CZ > 30CuZr > 30CuCeZr > 50CuCeZr > 70CuCeZr. Fica claro que quanto maior o teor de cério, maior a adsorção CO₂, ou seja, mais básico é o catalisador.

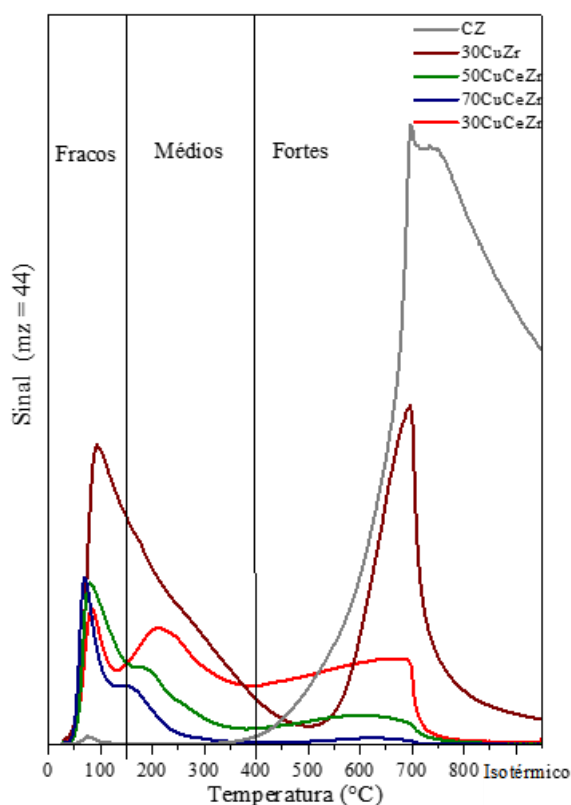


Figura 3. Perfis de TPD-CO₂.

Testes Catalíticos

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos na reação RWGS. Nessa figura, além dos resultados experimentais, apresenta-se a curva de equilíbrio obtida para as condições do experimento. Os catalisadores contendo cério, cobre e zircônio apresentaram curvas de *light-off* próximas e todos os eles atingiram 70% de conversão de CO₂ em 700°C. Os catalisadores CZ e 30CuZr apresentaram as menores atividades, com T50 em aproximadamente 650°C e 600°C, respectivamente, evidenciando que a presença de cério e da interação entre Cu-Ce melhoraram o desempenho do catalisador. Todos os catalisadores tiveram seletividade de 100% a CO. Diante do comportamento muito similar, realizaram-se testes em condições isotérmicas (370°C) dos melhores catalisadores, cujos resultados encontram-se na Figura 5. Na reação RWGS, O teste isotérmico mostrou que o maior teor de Ce no catalisador levou a melhores resultados. Isso provavelmente se deve à maior presença de vacâncias de oxigênio. Experimentos de TPD-H₂O estão sendo feitos para se avaliar essa possível correlação.

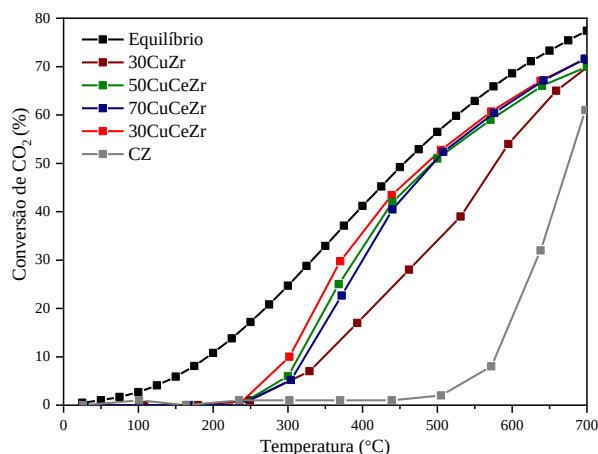


Figura 4. Curvas de light-off de conversão de CO₂ versus temperatura

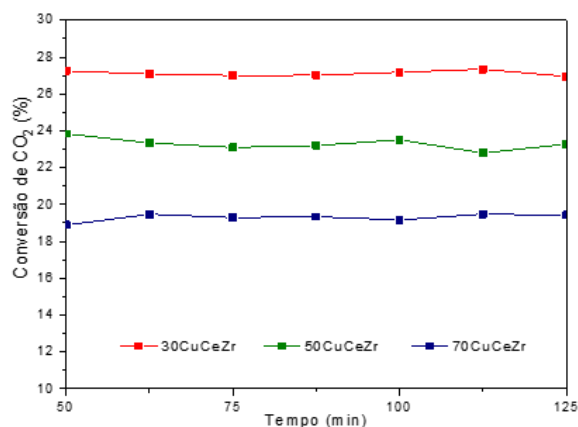


Figura 5. Testes isotérmicos a 370°C.

Conclusões

Os resultados de DRX e ICP-OES confirmaram que a síntese dos catalisadores à base de Cu, Ce e Zr foi realizada com sucesso, obtendo-se catalisadores com teores próximos aos nominais.

A área superficial dos catalisadores não parece estar correlacionada ao desempenho dos mais promissores, indicando que não há evidências de que essa propriedade contribua significativamente para a reação.

Os perfis de TPR-H₂ de catalisadores com Ce indicam um consumo experimental de H₂ maior do que o teórico, mostrando uma possível redução desse óxido, o que pode contribuir favorecendo a reação pela geração de vacâncias de oxigênio.

Finalmente, dentre os catalisadores com cobre, cério e zircônia, o que se destaca em termos de desempenho catalítico é o que apresenta maior teor de Ce (30CuCeZr), seguido pelo 50CuCeZr e 70CuCeZr. Uma possível explicação pode estar num provável maior número de vacâncias de oxigênio gerados pela associação dos metais presentes na estrutura do material.

Agradecimentos

Agradeço ao LMDRX pelas análises de DRX, ao Laboratório de Cinética e Catálise (LCC) pela análise de Área BET e ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS) pela análise de ICP-OES.

Referências

- Li X, Liu J, Ni P. The impact of the digital economy on CO₂ emissions: A theoretical and empirical analysis. *Sustain*. 2021;13(13).
- Li X. The significance of comparing the rate of warming since the industrial revolution with the rate of paleoclimatic warming. *Appl Comput Eng*. 2024;84(1):41–5.
- Davis SJ, Caldeira K. Consumption-based accounting of CO₂ emissions. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2010;107(12):5687–92.
- Carvalho AS De, Rosa CD, Aparecida E. *B o l e t i m d e c o n j u n t u r a*. 2024;18.
- Luis Junges A, Yuri Santos V, Teresinha Massoni N. Efeito Estufa E Aquecimento Global: Uma Abordagem Conceitual a Partir Da Física Para Educação Básica. *Experiências em Ensino Ciências* [Internet]. 2018;13(5):126–51. Available from: <https://www.skepticalscience.com/>.
- MacDowell N, Florin N, Buchard A, Hallett J, Galindo A, Jackson G, et al. An overview of CO₂ capture technologies. *Energy Environ Sci*. 2010;3(11):1645–69.
- Centi G, Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal Today*. 2009;148(3–4):191–205.
- Zhu M, Ge Q, Zhu X. Catalytic Reduction of CO₂ to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts. *Trans Tianjin Univ* [Internet]. 2020;26(3):172–87. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00246-8>
- Kaiser P, Unde RB, Kern C, Jess A. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 2013;85(4):489–99.
- Wai SH, Ota Y, Nishioka K. Performance analysis of sabatier reaction on direct hydrogen inlet rates based on solar-to-gas conversion system. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2021;46(53):26801–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.156>
- Yang L, Pastor-Pérez L, Villora-Pico JJ, Gu S, Sepúlveda-Escribano A, Reina TR. CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design. *Appl Catal A Gen*. 2020;593(November 2019).
- Pastor-Pérez L, Buitrago-Sierra R, Sepúlveda-Escribano A. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(31):17589–99.
- Li M, My Pham TH, Ko Y, Zhao K, Zhong L, Luo W, et al. Support-Dependent Cu-In Bimetallic Catalysts for Tailoring the Activity of Reverse Water Gas Shift Reaction. *ACS Sustain Chem Eng*. 2022;10(4):1524–35.
- Chatziliadis C, Martino E, Bikogiannakis AK, Kyriakou G, Katsaounis A. Unraveling the role of EPOC during the enhancement of RWGS reaction in a Pt/YSZ/Au single chamber reactor. *J CO₂ Util* [Internet]. 2024;90(August):102980. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102980>
- Rabee AIM, Zhao D, Cisneros S, Kreyenschulte CR, Kondratenko V, Bartling S, et al. Role of interfacial oxygen vacancies in low-loaded Au-based catalysts for the low-temperature reverse water gas shift reaction. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2023;321(October 2022):122083. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122083>
- dos Santos KGG, Thill AS, Matte LP, Giroto GZ, Costa M V., Bohn DR, et al. Engineering Pt–CeO₂ interfaces for reverse water-gas shift (RWGS) reaction. *RSC Appl Interfaces*. 2024;1(5):992–1000.

17. Zhang H, Xiao Z, Zhang C, Ye F, Gu J, Yuan E, et al. Pt-supported on N-doped carbon/TiO₂ nanomaterials derived from NH₂-MIL-125 for efficient photo-thermal RWGS reaction. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2025;680(PA):407–16. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.11.031>
18. Teixeira C de OP. Estudo de catalisadores metálicos para a produção de metanol a partir da conversão de CO₂. *Brazilian J Dev.* 2022;8(12):79484–94.
19. González-Arias J, González-Castaño M, Sánchez ME, Cara-Jiménez J, Arellano-García H. Valorization of biomass-derived CO₂ residues with Cu-MnOx catalysts for RWGS reaction. *Renew Energy.* 2022;182:443–51.
20. Álvarez-Hernández D, Marín-Sánchez M, Lobo-Andrades L, Azancot L, Bobadilla LF, Ivanova S, et al. Low-temperature reverse water gas-shift reaction over highly efficient Cu-hydrotalcites: Mechanistic insights on the role of malachite phase. *Catal Today.* 2023;422(March).
21. García-Moncada N, González-Castaño M, Ivanova S, Centeno MÁ, Romero-Sarria F, Odriozola JA. New concept for old reaction: Novel WGS catalyst design. *Appl Catal B Environ.* 2018;238(April):1–5.
22. Lucarelli C, Molinari C, Faure R, Fornasari G, Gary D, Schiaroli N, et al. Novel Cu-Zn-Al catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors for middle-temperature water-gas shift applications. *Appl Clay Sci.* 2018;155(February):103–10.
23. Zhao S, Yang L, Yao S, Dai Y, Chen S, Zeng J, et al. High efficient CuCeO₂-δ/SiO₂ catalyst for RWGS reaction: impact of Ce content and loading sequence. *Greenh Gases Sci Technol.* 2024;14(4):636–58.
24. Ebrahimi P, Kumar A, Khraisheh M. A Review of CeO₂ Supported Catalysts for CO₂ Reduction to CO through the Reverse Water Gas Shift Reaction. *Catalysts.* 2022;12(10).
25. Xu N, Ren J, Lou H, Li Y, Zhou W, Ullah I, et al. Structure and Activity Comparison of Cu/Ce_yZr_{1-y}O_x Series Catalysts in the Reverse Water-Gas Shift Reaction. *Energy and Fuels.* 2024;38(8):7158–66.
26. Pomiro FJ, Fougá GG, Tamietti AE, Bohé AE, De Micco G. Conversion of CO₂(g) to CO(g) via reverse water–gas shift cycle on mixed cerium/praseodymium oxides at 500 °C. *Chem Eng J.* 2024;498(July).
27. Namavar F, Wang G, Cheung CL, Sabirianov RF, Zeng XC, Mei WN, et al. Thermal stability of nanostructurally stabilized zirconium oxide. *Nanotechnology.* 2007;18(41).
28. Wang HF, Gong XQ, Guo YL, Guo Y, Lu GZ, Hu P. A model to understand the oxygen vacancy formation in Zr-doped CeO₂: Electrostatic interaction and structural relaxation. *J Phys Chem C.* 2009;113(23):10229–32.
29. Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A Gen.* 1998;171(1):13–29.
30. Wang Z, Niu Z, Hao Q, Ban L, Li H, Zhao Y, et al. Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi₂O₃ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures. *Catalysts.* 2019;9(1).
31. Oliveira Corrêa CL, Licea YE, Amparo Palacio L, Zanon Zotin FM. Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO. *Catal Today* [Internet]. 2017;289:133–42. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.023>