

2 Revisão bibliográfica

2.1. Produção de acetona a partir de etanol

A acetona é um produto recentemente adicionado à lista dos principais derivados do etanol com fim comercial (vide esquema da Figura 1). Sua adição na lista deve-se tanto à atual demanda comercial que este composto químico possui, quanto à disponibilidade de etanol como matéria prima na sua produção.

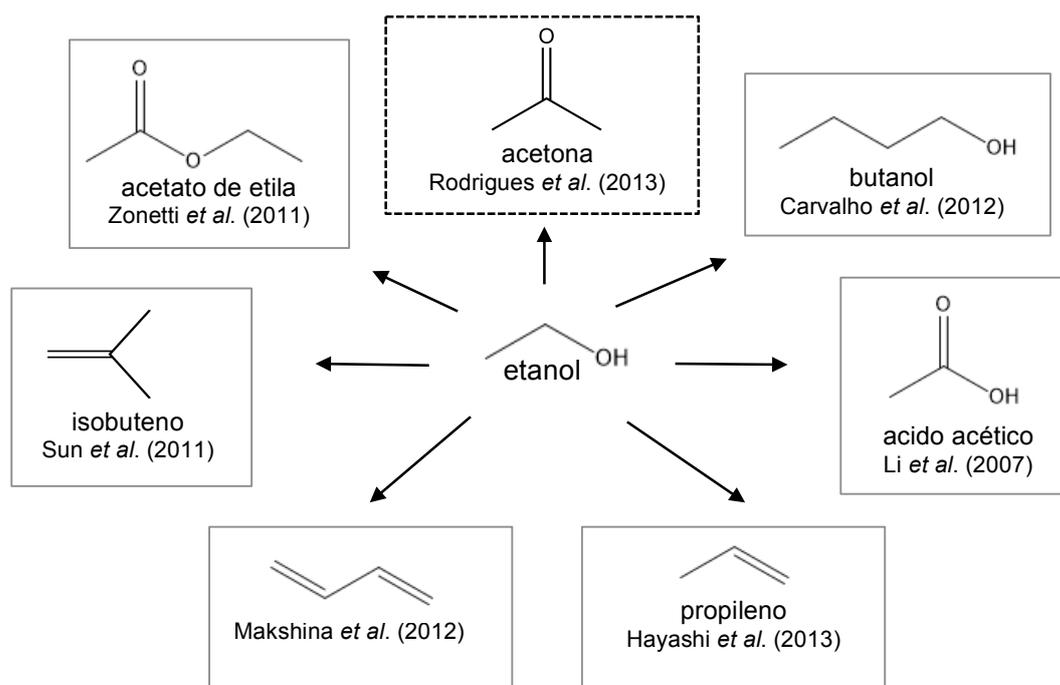
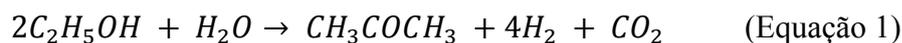


Figura 1 - Representação esquemática dos principais produtos químicos derivados do etanol. Diagrama baseado em Appel (2012)⁴

Em termos gerais, a síntese desta cetona a partir de etanol atende à seguinte equação química:



No passado, alguns autores como Nakajima *et al.* (1994),³ Nishiguchi *et al.* (2005),⁷ Murthy *et al.* (1988),⁸ Idriss *et al.* (2000)⁹ e Yee *et al.* (1999)¹⁰, estudaram o mecanismo desta síntese. No trabalho mais recente na área, Rodrigues *et al.* (2013)¹¹ descrevem detalhadamente este processo e também resumem o trabalho dos autores prévios. A seguir, as sugestões que foram consideradas:

Murthy *et al.* (1988)⁸ empregaram três sistemas catalíticos, Fe₂O₃-ZnO, Fe₂O₃-CaO e Fe₂O₃-MnO na presença de água. O catalisador de óxido de ferro contendo o ZnO como promotor, apresentou maior estabilidade. Estudando este sistema foram propostas duas rotas principais de reação. Na rota A (vide Figura 2), a reação seria iniciada com uma desidrogenação do etanol adsorvido na superfície do catalisador, formando acetaldeído (Equação 2); este acetaldeído sofre oxidação a ácido acético (Equação 3), o qual, mediante um processo de ketonização forma acetona (Equação 4). Esta rota só seria viável na presença de oxigênio. Dado que o sistema não contém oxigênio, foi proposta uma rota B (vide Figura 3).

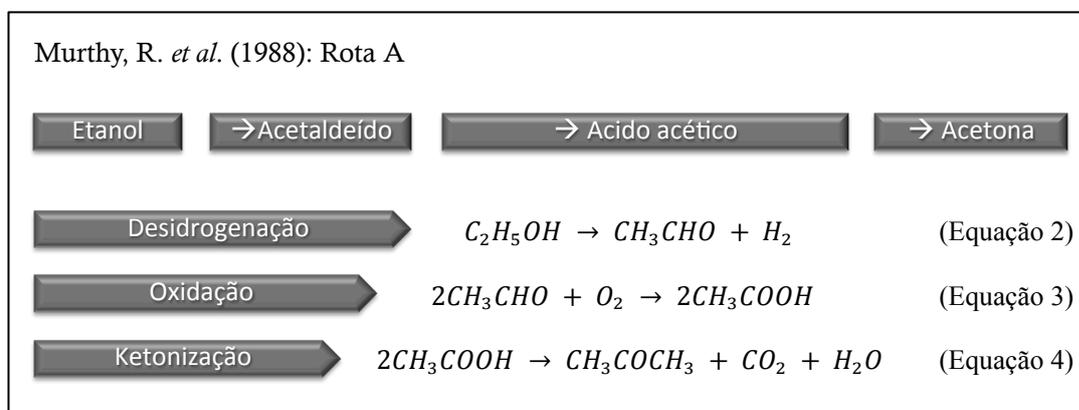


Figura 2 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Rota A do mecanismo proposto por Murthy *et al.* (1988).⁸

Na rota B (Figura 3), o processo inicia com a formação do acetaldeído segundo a Equação 2. Posteriormente os aldeídos sofrem condensação aldólica, produzindo butan-1-al-3-ol, como indicado na Equação 5; o aldol é desidrogenado a buten-3-ona-1-al (Equação 6). Este último composto poderá formar acetona e ácido fórmico (Equação 7) ou bem ácido acético e acetaldeído. No caso da

formação do ácido acético, este formaria acetona mediante ketonização (Equação 4). Já para o caso da formação de ácido fórmico, este formaria água, CO₂ e CO.

Note-se que os mecanismos indicados a partir da Figura 3 mantêm, em quadrados brancos, os intermediários indicados nos mecanismos precedentes para facilitar a comparação.

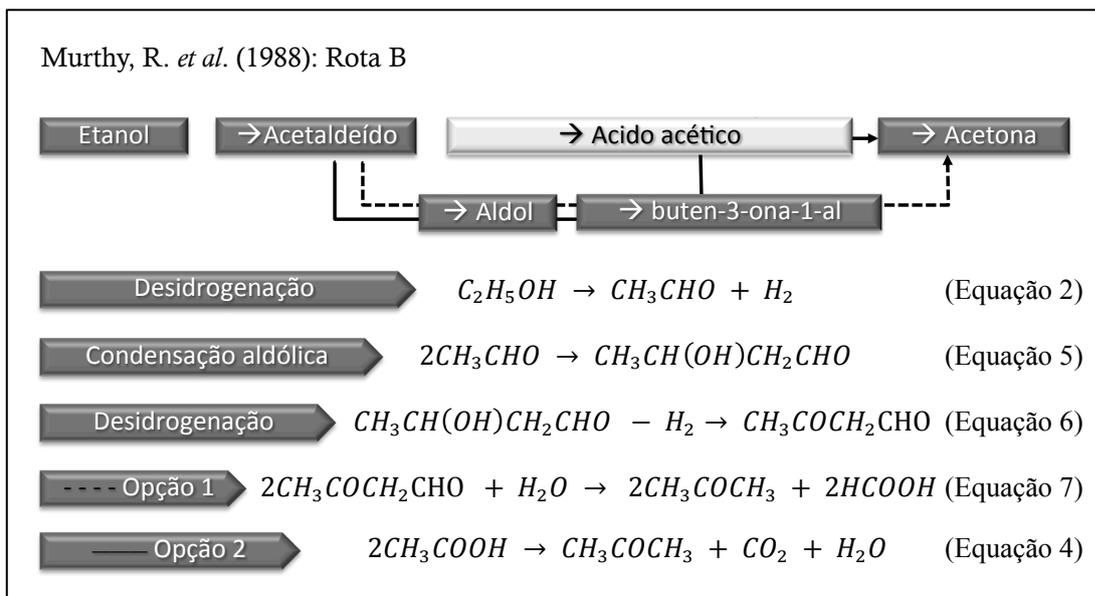


Figura 3 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Rota B do mecanismo proposto por Murthy *et al.* (1988).⁸

Posteriormente, Nakajima, *et al.* (1994)³ fizeram um estudo utilizando 24 óxidos diferentes, no intuito de determinar qual deles possuía propriedades superiores nas mesmas condições de reação. Uma vez mas concluíram que o óxido Fe-Zn apresentou melhores resultados em termos de atividade e seletividade, e que o ZnO foi o principal promotor do Fe₂O₃ quando estes formam um óxido misto. Assim, segundo indicado na Figura 4, determinaram que após a formação do acetaldeído (Equação 2), este composto sofre um ataque nucleofílico por parte de grupos OH⁻ da superfície do catalisador, formando espécies acetato (Equação 8), processo incrementado pelas propriedades básicas do catalisador. Já as propriedades ácidas do catalisador favorecem a formação de alguns estados de transição carregados negativamente, promovendo a formação da acetona (Equações 9a e 9b). Este estudo indicou que na presença de água, óxidos ácidos e

básicos promovem a desidratação e desidrogenação, respectivamente, pelo que o catalisador empregado deverá possuir ambas as duas características.

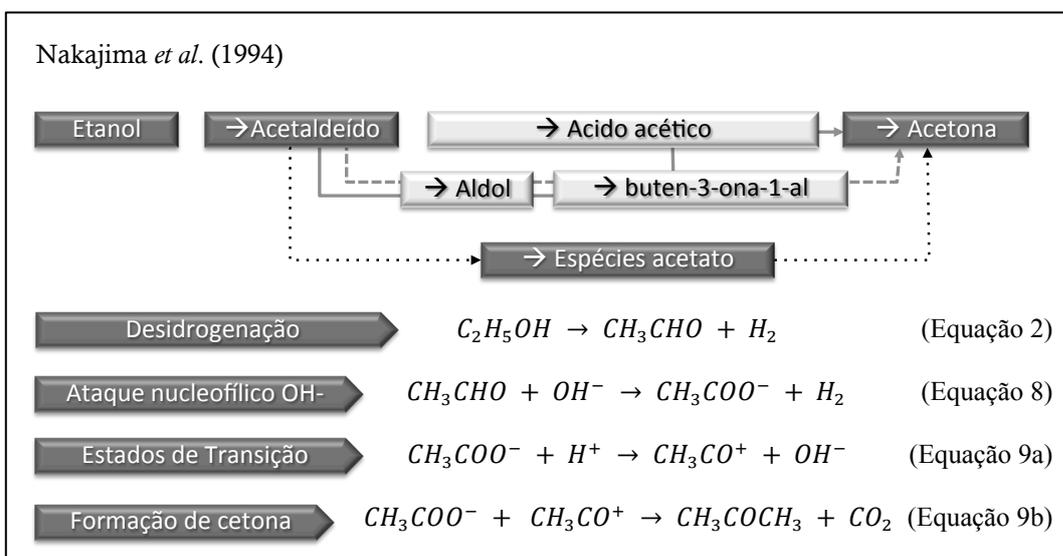


Figura 4 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Nakajima, *et al.* (1994).³

Por sua parte, Yee *et al.* (1999)¹⁰ utilizaram dois sistemas catalíticos, CeO_2 e Pd/CeO_2 , e definiram que o mecanismo reacional depende do catalisador empregado.

Utilizando CeO_2 (vide Figura 5), determinou-se que o mecanismo é igual ao primeiro mecanismo proposto por Murthy *et al.* (1988),⁸ (vide Figura 2), mas enfatizam em que a formação do acetaldeído ocorre em duas etapas (Equação 10) e que a oxidação do acetaldeído ocorre por sua interação com o oxigênio da superfície do catalisador.

Já com o emprego de Pd/CeO_2 (vide Figura 6), o acetaldeído formado (Equação 10) perde hidrogênio para formar a espécie acetilo (Equação 11); finalmente, duas espécies acetilo reagem formando acetona e CO (Equação 12). A ausência de espécies acetato nos intermediários foi atribuída à diminuição da razão atômica O/Ce no catalisador, uma vez que a depleção de oxigênio na superfície inibe a rota oxidativa. A desidrogenação do acetaldeído requer que o sistema possua sítios ácidos de Lewis que permitam ligar duas moléculas de acetaldeído, assim como também sítios básicos para subtrair um átomo de hidrogênio do carbonilo.

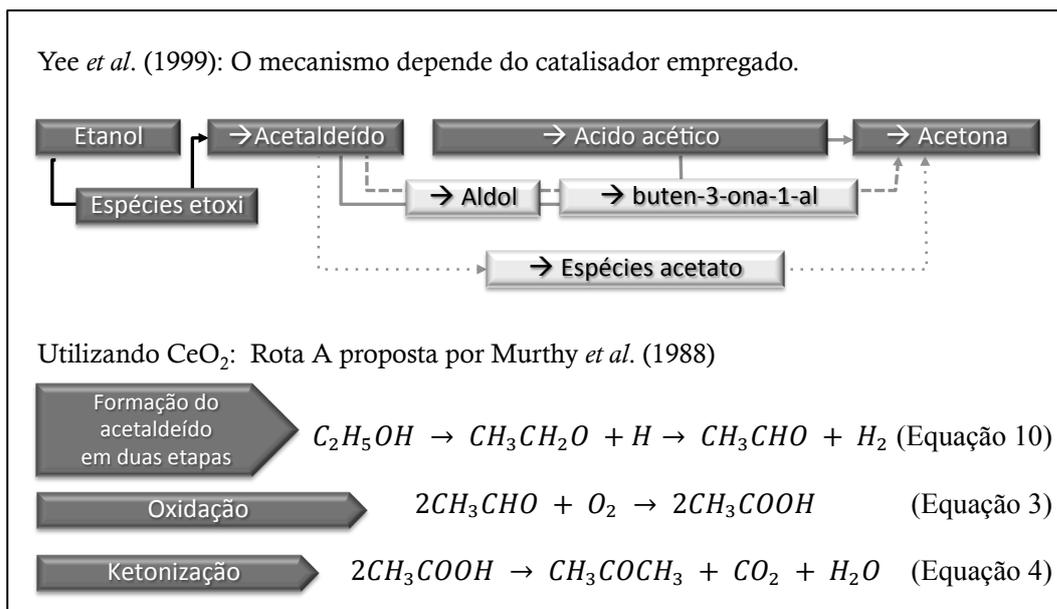


Figura 5 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Yee *et al.* (1999),¹⁰ empregando CeO_2 .

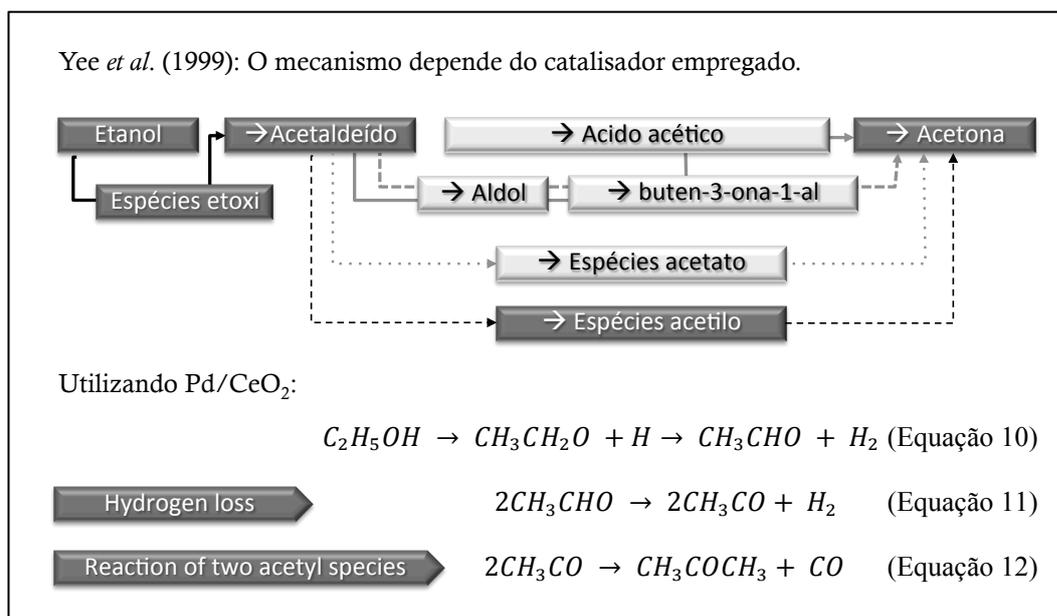


Figura 6 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Yee *et al.* (1999),¹⁰ empregando Pd/CeO_2 .

Um ano depois, Idriss *et al.* (2000)⁹ estudaram a reação do etanol na superfície de seis sistemas catalíticos: Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, Fe_3O_4 , TiO_2 , CaO , e SiO_2 . Foi determinada a produção de três produtos principais, acetaldeído, acetona

e acetato de etilo, sendo que os dois últimos corresponderam a uma etapa oxidativa superior do acetaldeído. Com a utilização do TiO_2 , predominou a produção de acetona. Os autores descreveram esta reação segundo a rota A do mecanismo já descrito por Murthy *et al.* (1988),⁸ ressaltando que a formação do acetaldeído depende da facilidade com que cátions metálicos superficiais são reduzidos e reoxidados. Já a continuação da oxidação do acetaldeído para acetona depende da instauração coordenativa dos cátions metálicos. A superfície do catalisador também deverá ser capaz de acomodar dois acetatos para favorecer a ketonização.

Nishiguchi *et al.* (2005),⁷ mediante a utilização de CuO/CeO_2 e $\text{CuO/CeO}_2 + \text{MgO}$, propuseram o mecanismo apresentado na Figura 7.

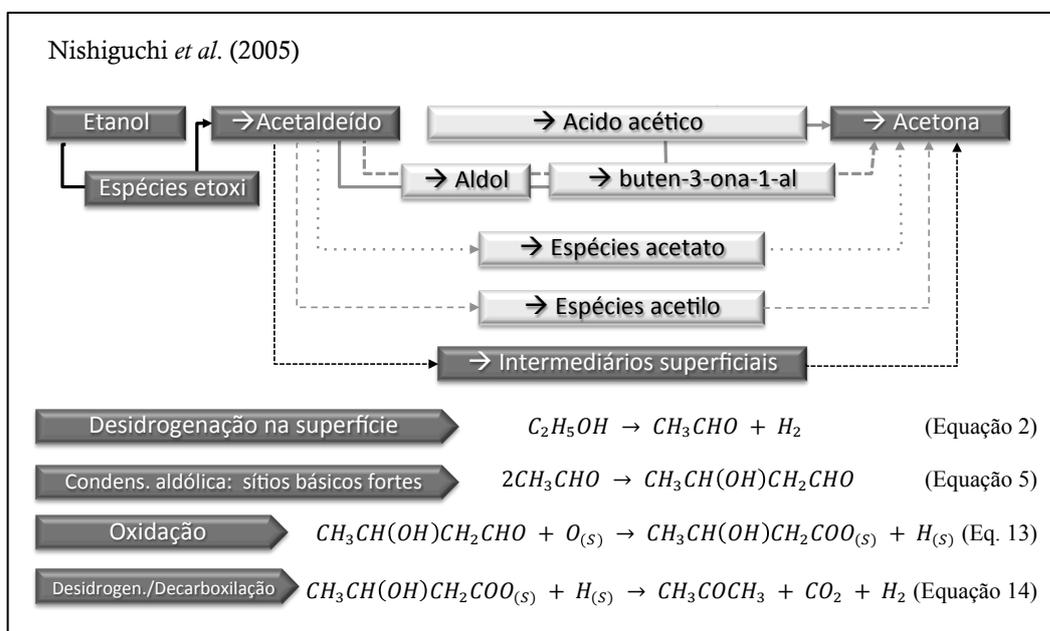


Figura 7 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Nishiguchi *et al.* (2005)⁷.

O processo inicia com a formação do acetaldeído mediante desidrogenação do etanol na superfície do CuO (Equação 2). O acetaldeído sofre condensação aldólica nos sítios básicos do CeO_2 (Equação 5). O aldol formado reage com o oxigênio da rede do catalisador gerando intermediários superficiais (Equação 13) os quais mediante processos de desidrogenação e decarboxilação geram acetona, CO_2 e H_2 . Determinou-se que o oxigênio da rede é formado pela decomposição de moléculas de água sobre o CeO_2 . Os autores ressaltaram que, embora a

ambiguidade existente em relação à decomposição da água, a estequiometria da reação sugere que o oxigênio da rede foi certamente aportado pela água. A presença de MgO no catalisador incrementou a produção de acetona e H₂ apoiando a ideia da formação dos produtos via condensação aldólica.

Contudo, observa-se que os mencionados autores não conseguiram chegar a um consenso em relação ao mecanismo da reação.

No trabalho mais recente na área, Rodrigues *et al.* (2013)¹¹ descrevem detalhadamente este processo. O estudo foi desenvolvido mediante análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e a utilização do catalisador CZA+ZrO₂ (mistura física de Cu/ZnO/Al₂O₃ + ZrO₂).

O estudo indicou que o incremento da temperatura de reação (de 350 até 475 °C) favorece a conversão de etanol e incrementa a seletividade para acetona, junto com CO₂ e H₂ de forma estequiométrica. A seletividade para acetaldeído segue o caminho oposto à formação da acetona, sugerindo ser o intermediário da reação. A máxima seletividade para acetona ocorreu por volta de 430 °C e decresce a temperaturas maiores, com o aparecimento da espécie buteno.

A síntese de acetona a partir do etanol foi descrita da seguinte forma: inicialmente o etanol adsorve na superfície do catalisador devido à presença de sítios ácidos. A desidrogenação do etanol na superfície do CZA gera acetaldeído. O excesso de concentração do aldeído permite que este migre, mediante adsorção/dessorção, até a superfície da ZrO₂, onde reage com o oxigênio gerando espécies acetato. Sítios básicos fortes permitem a condensação por ketonização de estas espécies, gerando acetona e CO₂.

A água presente no meio é dissociada em espécies H e OH pelo cobre metálico presente no CZA. Estas espécies migram até o ZrO₂ reoxidando-a após a redução sofrida pela produção de acetona. Esta é a única participação da água na reação.

O estudo incluiu não só o análise da mistura CZA + ZrO₂, se não também de CZA com MgO e com Al₂O₃. De estes sistemas, o ZrO₂ não mostrou possuir as concentrações mais altas de sítios básicos fortes nem de sítios ácidos, no entanto apresentou a maior seletividade para acetona. Este resultado sugere que a cinética da reação não é comandada pelas propriedades ácido básicas de este óxido mas pelas características óxido-redutoras do sistema catalítico empregado.

Em resumo, as seguintes etapas reacionais foram propostas:

- O etanol é adsorvido na superfície do catalisador gerando espécies etóxi.
- As espécies etóxi sofrem desidrogenação para formar acetaldeído.
- O acetaldeído reage com o oxigênio da rede cristalina do catalisador, sintetizando as espécies acetato. Esta etapa reduz o catalisador.
- Espécies acetato se condensam via reação de ketonização produzindo acetona e CO₂.
- A regeneração do catalisador reduzido ocorre mediante sua reoxidação por fragmentos O⁻² provenientes da dissociação da água presente no sistema.

O conhecimento do mecanismo da síntese de acetona a partir do etanol define as características requeridas no catalisador a ser empregado. Assim sendo, com base no mecanismo proposto por Rodrigues *et al.* (2013)¹¹, um catalisador adequado para esta reação deveria possuir as seguintes características:

- Capacidade de adsorção das espécies oxigenadas na sua superfície, definido pela existência de sítios ácidos.
- Capacidade de formação do acetaldeído.
- Apresentar propriedades óxido-redutoras que permitam a oxidação do acetaldeído para acetato.
- Apresentar sítios básicos fortes de forma a induzir a reação de ketonização.
- Ser capaz de dissociar a água de forma a gerar o agente oxidante que recupere o catalisador.

Do ponto de vista do mecanismo proposto por Rodrigues *et al.* (2013),¹¹ verifica-se que tópicos relacionados com recuperação do catalisador e a questão da decomposição da água ainda não foram descritos detalhadamente.

Embora a utilização do CZA + ZrO₂, tenha permitido descrever em detalhe o mecanismo da reação de obtenção da acetona a partir de etanol, verifica-se que a utilização deste catalisador é essencialmente descritiva, sugerindo a necessidade de um catalisador apto para uso industrial e que seja capaz de desenvolver os diferentes passos da reação já definidos.

2.2. Óxidos mistos e seu uso na catálise

Os óxidos mistos têm sido extensamente utilizados na catálise de diversas reações devido a sua expressiva performance catalítica (McFarland & Metiu, 2013;¹² Ertl *et al.*, 2008).¹³

Os óxidos metálicos usados como catalisadores podem ser de natureza simples ou mista. Um óxido misto é um composto químico que contém oxigênio e dois ou mais tipos de átomos metálicos. Vale a pena ressaltar que um óxido misto difere de um óxido binário, sendo que este último faz referência a um óxido composto por oxigênio e um único tipo de átomo metálico, também conhecido como óxido simples. Assim, os óxidos mistos são considerados óxidos ternários, quaternários, dependendo do número de cátions presentes na estrutura. Por exemplo, ZrO_2 seria um óxido binário e $CeZrO_2$ um óxido misto.

A importância do emprego de óxidos mistos na catálise está associada às propriedades que estes apresentam, em comparação com os óxidos simples. Assim, um óxido misto pode reunir características ácidas e básicas, e de oxidação/redução (redox). Além disso, pode apresentar a combinação de mais de uma função, ou seja, servirem de suporte ao mesmo tempo que fornecem sítios ativos para determinadas etapas reacionais.

Uma característica notável dos óxidos mistos é que não unicamente a parte superficial das partículas está envolvida na catálise, mas também sua parte interna, comumente conhecida como “*bulk*”. Este fato está associado à presença de vacâncias nos óxidos mistos, as quais aumentam a mobilidade atômica e, assim, influenciam nas propriedades superficiais.

Dada a importância destes materiais em catálise, as ferramentas para sua produção com ênfase nas propriedades catalíticas ganham vasta importância.

2.3. Zircônia monoclinica $m-ZrO_2$

O óxido de zircônio, ou zircônia, é um material largamente usado em catálise como suporte (Fernández-García & Rodriguez, 2007)¹⁴, devido não somente à extensão da sua área superficial como também as suas propriedades ácido-básicas. Este material ocorre nas fases cristalinas monoclinica, tetragonal e

cúbica, sendo a monoclinica uma das mais usadas e disponíveis comercialmente. No trabalho de Rodrigues *et al.* (2011)¹⁵, os autores reportaram ter usado misturas físicas de CZA com zircônia nas suas fases monoclinica (*m*-ZrO₂) e tetragonal (*t*-ZrO₂), concluindo que, em comparação com a tetragonal, a fase *m*-ZrO₂ apresenta melhores resultados na reação de conversão etanol-acetona.

Embora a *m*-ZrO₂ possua propriedades ácido-básicas diferenciadas (Rodrigues *et al.*, 2011)¹⁵, suas propriedades de óxido redução são pouco expressivas. Isto se verifica porque mesmo que este óxido seja facilmente oxidado a temperatura ambiente, sua redução só ocorre a temperaturas muito elevadas, por volta de ~ 670 °C, (Silva *et al.*, 2013)¹⁶. Porém, as propriedades óxido-redutoras deste material são susceptíveis de serem melhoradas.

2.3.1. Promoção das propriedades de óxido redução

Propriedades de óxido-redução, também conhecidas como propriedades redox, são características indispensáveis em catalisadores que são empregados em sistemas reacionais onde etapas de redução ou oxidação dos reagentes ou intermediários se encontram presentes. Estas propriedades são resultado de diferentes espécies metálicas na superfície dos catalisadores, assim como da presença de vacâncias, que poderão ser formadas via controle de valência (Misono, 2013)¹⁷.

O controle de valência, ou a neutralidade elétrica, causa a formação de vacâncias no interior da rede cristalina de um sólido iônico após processos de dopagem substitucional. O sólido resultante é também conhecido como solução sólida substitucional. Quando um óxido é dopado com um elemento cujo estado de oxidação é menor daquele característico dos átomos hospedeiros, surgem vacâncias em compensação. Estas vacâncias possuem cargas efetivas positivas e ativam os átomos de oxigênio vizinhos tornando-os mais reativos e com maior mobilidade. Esta mudança da mobilidade permeia todo o cristal e afeta as propriedades superficiais intrínsecas do material. Desta forma, quando o oxigênio na superfície do óxido é consumido em uma reação química, ele é facilmente restituído; isto se traduz por uma melhoria das propriedades óxido-redutoras do

sólido. Este processo corresponde ao mecanismo de Mars-Van Krevelen (McFarland & Metiu, 2013)¹².

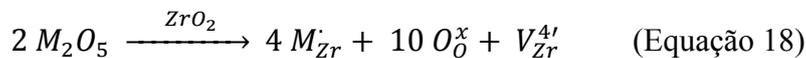
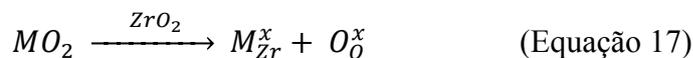
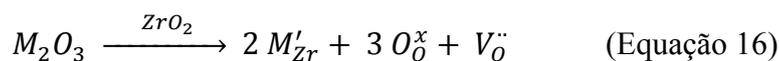
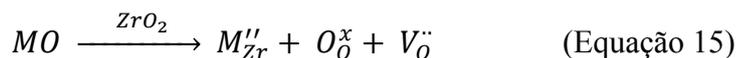
2.3.2. Soluções sólidas substitucionais

Uma solução sólida é formada pela inserção de átomos externos (solutos) na estrutura cristalina de outro material (solvente) sem que uma nova estrutura ou fase seja formada, i.e. sem atingir o limite de solubilidade. Este processo também é conhecido como dopagem. Os átomos a serem inseridos recebem o nome de impurezas, dopantes ou solutos, enquanto que o material que os recebe, chama-se “hospedeiro” ou solvente.

Quando a solução sólida é de natureza substitucional, os átomos do soluto substituem átomos da rede cristalina do solvente sem atingir o limite de solubilidade. O grau de dissolução do soluto no solvente, sem a formação de fases adicionais, está determinado pelas seguintes características (William D. Callister & David, 2012)¹⁸:

- A diferença de raios atômicos entre os dois átomos envolvidos na substituição deverá ser menor do que 15 %.
- A estrutura cristalina que os dois átomos tendem a formar deverá ser, de preferência, a mesma.
- A eletronegatividade entre eles deverá ser tão próxima quanto possível.
- Se seus estados de oxidação não são iguais, aquele do soluto deverá possuir um valor menor que o do solvente.

A dopagem substitucional geralmente envolve a formação de defeitos cristalinos pontuais, os quais são representados mediante a notação de Kröger-Vink (Carter & Norton, 2007)¹⁹. Esta notação permite fazer um balanço em termos da mudança de cargas eletrostáticas envolvidas na dopagem, assim como ter uma ideia do tipo de vacâncias que serão formadas dependendo dos sólidos implicados (vide Equações 15 – 18). Pode-se exemplificar este tipo de notação, considerando como solvente iônico, o óxido de zircônio (ZrO_2), e solutos hipotéticos de óxidos com diferentes estados de oxidação: MO , M_2O_3 , MO_2 e M_2O_5 . Assim:



Onde M''_{Zr} representa um átomo metálico M na posição do Zr e carga efetiva negativa -2; O^x_O refere-se a um oxigênio na posição do oxigênio, e por isso sem mudança de carga (x); e $V^{\ddot{O}}$ representa a formação de uma vacância V na posição de um oxigênio O, com carga efetiva positiva +2.

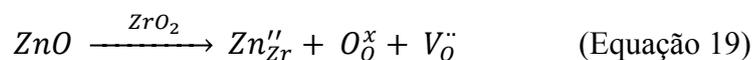
2.4.

Óxidos mistos de Zn e $m\text{-ZrO}_2$ ($Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$)

A presença do zinco (Zn) na composição de catalisadores utilizados na obtenção de acetona a partir de etanol, tem favorecido a seletividade para acetona. Embora os resultados, a utilização de um óxido misto de zinco com zircônia ainda não tem sido reportada. Um dos poucos exemplos da sua utilização de óxidos mistos de Zn e Zr foi reportado por Sun *et al.* (2011)²⁰ na produção de isobuteno a partir de etanol. Já o catalisador CZA (Cu/ZnO/Al₂O₃), bastante usado na indústria na produção de metanol a partir de gás de síntese (Yang *et al.*, 2004)²¹, contém Zn na forma de óxido simples. Este catalisador também foi usando em mistura física com a ZrO₂ pela equipe de Rodrigues *et al.* (2013)¹¹ na síntese de acetona a partir de etanol, sem chegar a ser um óxido misto.

O Zn é um metal que apresenta quase todos os requisitos necessários para a formação de uma solução sólida substitucional com a zircônia, i.e., a formação de um óxido misto, tal como descrito na seção 2.3.2. Além disso, segundo a notação de Kröger-Vink acima, a carga do Zn permitiria a criação de vacâncias em maior quantidade em comparação a um cátion de carga +3.

Segundo esta notação, o óxido misto formado seria representado mediante a seguinte equação:



Onde o *Zn* se encontra ocupando posições do *Zr*, gerando uma carga efetiva -2 e, em compensação, por cada intercâmbio entre cátions uma vacância de oxigênio é formada. Assim, a representação da fórmula do óxido misto ficaria na forma $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$, onde “x” indica a fração estequiométrica de *Zr* substituído pelo *Zn*, e “y” faria referência à quantidade de vacâncias de oxigênio geradas.

2.5.

Técnicas comumente usadas na síntese de óxidos mistos

Os óxidos mistos ou soluções sólidas normalmente são sintetizados por diversas técnicas extensamente descritas na literatura. Em uma revisão exaustiva relacionada com a catálise usando óxidos mistos, realizada recentemente por McFarland & Metiu (2013)¹², são descritas as principais técnicas utilizadas na síntese destes materiais, com exemplos que provam que o material obtido foi de fato um óxido misto e cujas características físicas e químicas diferiam daquela do óxido hospedeiro. O *Handbook* de Catálise Heterogênea (Ertl *et al.*, 2008)¹³ também descreve de maneira mais específica cada um destes métodos. Na literatura existem poucos reportes específicos para a obtenção de soluções sólidas de *Zn* e *Zr*, no entanto cita procedimentos envolvendo algum destes dois elementos. A seguir são descritas resumidamente algumas das técnicas utilizadas com maior frequência para diversos materiais:

2.5.1.

Coprecipitação

Este é um dos procedimento mais antigos e também um dos mais utilizados na produção de óxidos mistos (Nishiguchi *et al.*, 2005;⁷ Cousin & Ross, 1990;²² Pintar *et al.*, 2007;²³ Rossignol *et al.*, 1999;²⁴ Banach *et al.*, 2011;²⁵ Letichevsky *et al.*, 2005;²⁶ Huber *et al.*, 2008;²⁷ Kovanda *et al.*, 2013;²⁸ Limmanee *et al.*, 2013;²⁹ Ludvíková *et al.*, 2011;³⁰ e Mutreja *et al.*, 2014,³¹ entre outros). Por sua parte, Cousin & Ross (1990)²² reportaram que mediante esta técnica de uso comercial, obtém-se produtos com grau de pureza muito bom e boa homogeneidade; as temperaturas de calcinação variam entre 500 e 1000 °C dependendo dos componentes, o tamanho de partícula pode atingir diâmetros mínimos de até 10 nm, e os custos são moderados. No entanto, os produtos

apresentam alto grau de aglomeração, a técnica pode chegar a ser bastante sensível à lenta adição dos reagentes e controle de pH. (Cousin & Ross, 1990).²²

O processo começa com a solução dos sais, i.e., contendo o cátion hospedeiro e o dopante, geralmente na forma de nitratos ou cloretos; uma solução precipitante é adicionada sobre a solução de partida sob agitação vigorosa; o precipitado obtido é filtrado, lavado e redissolvido várias vezes até completa eliminação de ânions indesejados (McFarland & Metiu, 2013)¹². Geralmente a precipitação depende do pH do sistema, o que define a concentração na solução precipitante usada. Finalmente o material é filtrado, seco e tratado termicamente em uma temperatura adequada segundo sua composição. Vários parâmetros, tais como pH, velocidade de agitação, temperatura e concentrações devem ser controlados para a obtenção do produto desejado.

Uma outra alternativa é precipitar o sólido por evaporação do solvente. McFarland & Metiu (2013)¹² reportam o procedimento para a obtenção de céria dopada com zirconio. Nitrato de cério foi dissolvido com o precursor do dopante, oxonitrato de zirconila. O solvente foi evaporado e o produto resultante foi tratado a 600 °C em corrente de ar.

Embora a alta utilização da presente técnica, existem experimentos que tem demonstrado que este método não permite a obtenção de um óxido dopado em si, sendo este um procedimento alternativo à mistura de dois sólidos (McFarland & Metiu, 2013).¹²

McFarland & Metiu (2013)¹² reportam um trabalho que relata o estudo de um óxido de Sb_2O_4 dopado com Molibdenio (Mo) obtidos tanto por coprecipitação quanto por mistura física. Após análises de EXAFS e difração de nêutrons concluíram que os dois sólidos tinham as mesmas características e que não apresentaram Mo em posições substitucionais de Antimônio. Provavelmente o Mo tenha ficado nos interstícios da rede do óxido de antimônio. Este fato sugere que a utilização desta técnica deverá ser acompanhada necessariamente com uma análise adequada que permita deduzir que o material obtido de fato corresponde a um óxido misto e não á mistura de dois óxidos.

2.5.2. Método de mistura física

Esta técnica consiste na mistura mecânica dos materiais de partida, os quais podem ser óxidos mistos, hidróxidos ou sais. Inicialmente o material é triturado até tamanho de partícula desejado. Seguidamente, é realizado um tratamento térmico a altas temperaturas a fim de obter um óxido misto. Em alguns casos é utilizado um mineralizador com baixo ponto de fusão na etapa da calcinação. O mineralizador fundido incrementa a mobilidade dos cátions nas partículas, facilitando a formação do óxido misto com uma estrutura determinada. Mineralizadores já utilizados são cloreto de cálcio ou de magnésio, ou óxidos de vanádio, boro ou ítrio.

Segundo Cousin & Ross (1990)²², esta técnica de caráter comercial é o método mais direto na obtenção de óxidos mistos. No entanto, trituração das partículas em tamanhos menores do que 1000 nm, além de ser um processo difícil e que demanda mais energia, pode afetar a pureza do material. A homogeneidade e distribuição de tamanho de partícula resultantes também são baixas. A utilização de mineralizadores requer que fatores como temperatura de fusão do aditivo e a natureza do cátion se mantenham em equilíbrio com os componentes originais. Na ausência de um mineralizador adequado, uma alta temperatura de calcinação, usualmente acima de 1000 °C, representaria maiores custos de produção. Se as condições são adequadas, fatores como aglomeração e custos de operação resultam moderados. (Cousin & Ross, 1990).²²

Mustafa *et al.* (2010)³² e Banach *et al.* (2011)²⁵ descrevem a preparação de um óxido de ferro e silício utilizando SiO₂ e Fe(OH)₃. Os reagentes são misturados com agitação constante. O pH é mantido neutro mediante a adição de NaOH e HNO₃, uma troca da água do sistema duas vezes por dia é requerida; A mistura obtida é filtrada, lavada com água duplamente destilada, seca inicialmente ao ar ambiente e após em estufa a 110 °C por 48 h. Finalmente o óxido misto obtido é moído e peneirado.

2.5.3. Método de sal fundido

Esta técnica é uma alternativa a procedimentos químicos em médio aquoso que consiste na incorporação de um aditivo ao sistema que contém os precursores do óxido misto (Afanasiev, 2002).³³ Os aditivos podem ser carbonatos, óxidos ou hidróxidos alcalinos, deverão possuir pontos de fusão convenientemente baixos e sua função é mudar a solubilidade ou reatividade dos reagentes. O princípio da técnica se baseia em que as reações que ocorrem em médio fundido são controladas por equilíbrio químico e apresentam maior velocidade do que reações em estado sólido controladas por difusão (Afanasiev & Geantet, 1998)³⁴.

Afanasiev, (2002).³³ reporta o procedimento para a obtenção de óxidos mistos de cério e zircônio (Ce-Zr) conduzido a uma temperatura relativamente baixa e utilizando como aditivo nitrato de sódio fundido. No processo, oxocloreto de zircônio e nitrato de cério hidratados reagem em nitrato de sódio fundido na presença de fluoreto ácido de amônio. Estes reagentes foram misturados em um reator *Pyrex*; o material foi tratado a 150 °C com nitrogênio para eliminação da água proveniente dos sais reagentes e o sistema foi submetido a tratamento térmico entre 400 e 550 °C durante 4 h. Uma vez resfriada, a massa fundida já solidificada foi lavada com água destilada até a eliminação completa de cloretos e seco durante uma noite com vazão de ar a 120 °C. O tamanho de partícula do material resultante não foi especificado, no entanto os óxidos mistos obtidos apresentaram áreas superficiais abaixo de 61 m²g⁻¹.

Entre as vantagens da técnica podem ser citadas a facilidade de operação em um único recipiente de reação e a diversidade de produtos que podem ser obtidos. As desvantagens incluem que, dependendo do aditivo utilizado, podem ser gerados resíduos altamente tóxicos, por exemplo gases pesados de óxido de nitrogênio. No intuito de solucionar este problema, carbonatos são utilizados em substituição de nitratos, no entanto, os produtos tem apresentado resíduos de carbonato, abaixo de 1%, no produto final. Da mesma forma, a morfologia das partículas do óxido, assim como as propriedades texturais, tais como tamanho e volume de poro, podem ser afetadas. Em geral, a adição de pequeníssimas quantidades de aditivos pode mudar drasticamente as propriedades do óxido obtido.

2.5.4. Rota de padrão rígido ou de espaço confinado

Este método de síntese envolve a cristalização do material de interesse dentro do sistema poroso de um suporte inerte. O suporte é conhecido como *template* ou padrão rígido, de onde deriva o nome da técnica, a qual também pode ser referenciada como síntese em espaço confinado. Após a cristalização, o suporte é eliminado mediante pirolise controlada. O tamanho e formato das partículas obtidas é governado pelo tamanho e formato dos poros do suporte.

Esta técnica tem sido inicialmente utilizada, com excelentes resultados, na obtenção de zeólitas nanoestruturadas. Entre as vantagens da técnica pode se citar que os produtos apresentam uns dos menores tamanhos de cristalito já reportados, por volta de 20 nm, alta cristalinidade, extensas áreas de superfície e a mesma quantidade de sítios ácidos em comparação com zeólitas de tamanho de cristalito maior. Embora esta técnica seja bastante difundida na obtenção de zeólitas, sua utilização se estende à obtenção de outros materiais sempre que estes possuam uma porosidade que permita o intercâmbio de oxigênio e CO₂ no processo de combustão, evitando a destruição da estrutura do material. Madsen & Jacobsen (1999)³⁵

O tipo de suporte utilizado pode variar dentro em uma extensa gama de produtos comerciais ou naturais. Suportes já reportados incluem membranas de policarbonato comerciais (Acuña *et al.*, 2008),³⁶ sílica KIT-6 (Djinovic *et al.*, 2009)³⁷ e alguns *templates* naturais tais como bactérias, grãos de pólen, colmeias, proteínas, madeira e fibras celulósicas (Lu *et al.*, 2013),³⁸ entre outros.

A técnica do padrão rígido também é citada em combinação com técnicas complementares tais como impregnação, complexação e/ou co-precipitação (Santiago *et al.*, 2008).³⁹

Sun *et al.*, 2011,²⁰ citam ter utilizado esta técnica para a obtenção de óxidos tipo Zn_xZr_yO_z utilizados na síntese de iso-buteno a partir de etanol. Em trabalho mais recente, Chanjun *et al.*, (2013)⁴⁰ descrevem em detalhe o procedimento, constituindo um dos poucos reportes da obtenção de um óxido contendo Zn e Zr.

Chanjun *et al.*, (2013)⁴⁰ utilizaram um suporte comercial a base de carbono, *Black Pearls 2000 (BP2000)*, que é facilmente retirado por pirólise no final do processo e que oferecem controle na distribuição de tamanho de cristalito dos

produtos (Jacobsen *et al.*, 2000;⁴¹ Madsen & Jacobsen, 1999)³⁵. Inicialmente, o suporte *BP2000* é seco a 180 °C durante uma noite. Uma determinada quantidade de nitrato de zirconila hidratado e nitrato de zinco hexahidratado foram dissolvidos em uma determinada quantidade de água deionizada. A mistura foi mantida em ultrassom durante 15 min a fim de atingir uma solução clara. 25 mg da solução resultante foi misturada com 6 g de *BP2000*, impregnando até unidade incipiente. A mistura resultante foi seca a temperatura ambiente durante uma noite e posteriormente a 80 °C por 4 h. O material seco foi calcinado em duas rampas, primeiramente a 400 °C por 4h, e posteriormente, a 550 °C durante 20 h com vazão de ar e mantendo a taxa de aquecimento em 3 °C min⁻¹. Os autores denominaram o material resultante como $Zn_xZr_yO_z$ onde x:y:z representa a razão molar de cada componente. Embora o material seja citado como um óxido misto, não é reportada uma análise da estrutura do mesmo do ponto de vista da inserção substitucional de Zn. A ausência de fase ZnO por DRX foi reportada.

2.5.5. Método sol-gel

Como seu nome o indica, o método sol-gel inicia com a formação de um sol seguido da sua gelificação. O sol é uma suspensão coloidal que consta de uma fase dispersante líquida e partículas sólidas suspensas nela, normalmente hidróxidos do precursor utilizado, com diâmetro médio entre 1 nm e 100 nm; estas partículas polimerizam até a formação de um gel com dimensões coloidais. No processo as partículas ficam monodispersas no gel; um posterior tratamento térmico permite a eliminação por combustão da fase polimerizante, com isto, as partículas do hidróxido são liberadas simultânea transformação nos óxidos respectivos por ação da temperatura. Assim, o produto final corresponde a nanopartículas do óxido de interesse, dependendo do precursor utilizado, com formato definido pela estrutura da fase polimerizante. Os precursores usualmente incluem nitratos, aluminatos, boratos, sais e/ou alcóxidos dos metais de interesse (Brinker & Scherrer, 1990;⁴² Silva, 2011).⁴³ Esta técnica é muito versátil e permite a obtenção de uma extensa gama de produtos. A físico-química envolvida na obtenção destes produtos é extensa e complexa, e é descrita por Brinker & Scherrer (1990)⁴² em livro dedicado exclusivamente a esta técnica.

As vantagens deste processo incluem, em geral, condução da técnica a pressão ambiente; obtenção de produtos com alta pureza e homogeneidade, controle do tamanho e forma das partículas sintetizadas, assim como a obtenção de estruturas com porosidade homogênea e extensa área superficial (Silva, 2011)⁴³; segundo Cousin & Ross (1990)²², com esta técnica o tamanho de partícula pode atingir um diâmetro mínimo de 10 nm, e sua tendência a aglomeração é moderada. No entanto, pode-se citar também algumas limitações da técnica, tais como a dificuldade do controle do ponto ótimo de gelificação, o que define a estrutura final dos produtos; longos tempos de preparo, dificuldade da extração do material dos recipientes de síntese, e, dependendo dos precursores, os custos de preparação poderão ser moderados ou altos. A literatura disponibiliza vasta informação sobre o emprego desta técnica (Silva, 2011;⁴³ Cousin & Ross, 1990;²² Pintar *et al.*, 2005,⁴⁴ 2007;²³ Rossignol *et al.*, 1999;²⁴ e Santiago *et al.*, 2008,³⁹ entre muitos outros).

2.5.6. Método sol-gel modificado

Esta técnica, conhecida como rota sol-gel polimérica, é uma modificação da técnica sol-gel propriamente dita. A diferença do método sol-gel, em esta técnica emprega-se um sal metálico como precursor do sol e utiliza-se de um agente gelificante externo. O gelificante geralmente é um polímero, também conhecido como *template*, e serve como molde das nanopartículas a serem obtidas.

Como exemplo, Silva, 2011⁴³ reportou a preparação de MgO com utilização de álcool polivinílico (PVA) como agente gelificante. No processo, 5 g de PVA foram dissolvidos em 50 mL de água, aquecendo com agitação constante durante umas 3 h. Posteriormente, uma solução preparada com 5 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 50 mL de água, foi lentamente adicionada ao gel de PVA, mantendo a agitação e aquecimento até o sistema atingir uma consistência de borracha. Finalmente o material foi tratado a 200 °C por 1 h e a 600 °C por mais 1 h. O material resultante apresentou partículas de óxido com diâmetro médio de 150 nm. Ressalta-se que o estado de polimerização do PVA tem impacto direto nas dimensões das partículas resultantes. Outros exemplos deste método incluem o grupo de Sreethawong *et al.* (2012)⁴⁵, que tem diversos artigos utilizando surfactantes como parte do processo

de sol-gel modificado, o processo está descrito nos trabalhos de Petroleu e Chu (2008) e de Rossignol *et al.* (1999)²⁴.

Além das vantagens descritas no capítulo associado ao processo sol-gel, o método sol-gel modificado permite também um maior controle do tamanho e morfologia das partículas, rendendo produtos de composição constante sem perda da reprodutibilidade. Formatos variados tais como nano esferas, cilindros ou estruturas planas bi-laminares tem sido reportados. Como desvantagens do processo, pode-se citar que existe dificuldade no controle de um ponto de gel definido, o qual varia dependendo da quantidade de material a ser preparado, da concentração do agente gelificante utilizado na preparação, assim como da temperatura e tempo de gelificação. Outras desvantagens estão relacionadas com a extração do material do recipiente de preparação, em cujas paredes fica fortemente grudado.

2.5.7. Preparação assistida por surfactantes

Nesta técnica, analogamente ao método de sol-gel modificado, é usado um surfactante que também age como *template*. O surfactante, pelo fato de ser uma molécula com polaridade oposta em seus dois extremos, tem a capacidade de encapsular partículas determinadas isolando-as do meio líquido. Surfactantes com um certo comprimento de molécula são dissolvidos em um solvente polar em uma concentração superior ao ponto de concentração crítica micelar (CMC), na qual micelas em empacotamento cúbico, hexagonal ou cilíndrico são formadas. Simultaneamente, os precursores do óxido desejado são dissolvidos no mesmo solvente junto com aditivos necessários dependendo do caso. No sistema, ao mesmo tempo que as micelas são formadas, os precursores do óxido sofrem hidrólise e condensação em torno das micelas até a formação dos óxidos desejados (Cao G., 2006).⁴⁷ O surfactante é removido mediante tratamento térmico liberando os óxidos respectivos (Sreethawong, *et al.*, 2012).⁴⁵

No caso dos trabalhos apresentados por Pintar *et al.* (2005, 2007)^{44,23}, é usado ácido cítrico como surfactante. Os autores descreveram a obtenção de um óxido misto de cobre e cério mediante o uso dos nitratos correspondentes. No processo, o sistema é mantido em agitação vigorosa e pH controlado. O ácido

cítrico é adicionado por gotejamento lento. Posteriormente é adicionado etanol como agente dispersante. A mistura é submetida ao processo de rotaevaporação a 30 °C para eliminação do solvente. Posteriormente é tratado a 80 °C durante 24 h e calcinado a 350 °C durante 4 h em corrente de ar seco.

Mediante esta técnica é possível a obtenção de materiais homogêneos, tamanho de poro menor a 10 nm e por tanto extensas áreas de superfície. No entanto, esta técnica oferece melhores resultados quando utilizada na obtenção de óxidos simples, sendo que a obtenção de óxidos mistos está condicionada a fatores de impedimento estérico. Além disso, um dado surfactante poderá ter diferentes efeitos dependendo dos precursores utilizados, pelo qual deverão ser cuidadosamente escolhidos.

2.5.8.

Impregnação a umidade incipiente ou impregnação em seco

Esta técnica, bastante utilizada na preparação de óxidos mistos, inicia com a exposição de um determinado óxido hospedeiro ou suporte a uma solução contendo o precursor do dopante. A mistura é seca inicialmente no ar ambiente e posteriormente por aquecimento até completa evaporação da fase líquida. Espera-se que no processo, o óxido misto seja formado. O processo de secagem requer o uso de vazão de ar e o suporte deve ser calcinado prévio uso.

Como exemplo, Cataluña *et al.* (2001),⁴⁸ reportam a obtenção de óxidos mistos de cério e alumínio (Ce – Al). No Processo foram utilizadas esferas comerciais partidas de alumina (Al₂O₃) como suporte, com diâmetro médio de 0,42 – 0,50 mm. Este material foi impregnado com nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₂·6H₂O). O material deixou-se secar em ar atmosférico durante 24 h e finalmente foi calcinado a 550 °C durante 4 h.

As vantagens da técnica é que o processo é relativamente simples, embora a etapa de evaporação possa ser lenta. Entre as desvantagens pode se citar que este método nem sempre é bem sucedido. Existem reportes indicando que a estrutura de óxido misto não foi atingida, e sim, a mistura de dois óxidos, ou bem a deposição de uma fina camada de um óxido na superfície do suporte (McFarland & Metiu, 2013).¹² Uma excessiva concentração de dopante, ou bem, uma temperatura de calcinação inadequada, impossibilitariam que ocorra a substituição metálica na rede hospedeira.

Em geral, a utilização das técnicas de síntese acima descritas, na maior parte dos casos permitem a obtenção dos materiais desejados. No entanto, observa-se que as técnicas descritas requerem da realização de múltiplos passos, controle de vários parâmetros de síntese e muitas vezes do emprego de equipamentos especializados, entre outros. A complexidade envolvida nestas técnicas mostra a necessidade intrínseca de procedimentos alternativos menos elaborados. A preparação dos catalisadores mediante uma técnica mais simples possibilitaria a diminuição do tempo e dos custos favorecendo aplicações industriais do material.

A técnica de impregnação a umidade incipiente parece ser uma das mais simples. No entanto, a possibilidade da formação de um óxido depositado na superfície do suporte poderia ser eliminada. Da mesma forma, a etapa lenta do processo, correspondente à evaporação, também poderia ser substituída.

Atendendo os requisitos de um catalisador apropriadamente desenhado, no capítulo 2 do *Handbook* de Catálise Heterogênea (Ertl *et al.*, 2008)¹³ é citado que um catalisador “deverá possuir atributos essenciais de atividade, seletividade e estabilidade, propriedades físico-químicas resultantes do método de preparação utilizado”. Adicionalmente, (Wachs, 2005)⁴⁹ sinaliza no fato de que “o aprimoramento dos procedimentos de síntese deverão ser monitorados pelos métodos de caracterização dos materiais obtidos”.

2.6. Caracterização de óxidos mistos

Independentemente do método de síntese utilizado na produção dos óxidos mistos, uma adequada caracterização irá permitir definir se o sólido obtido corresponde a um óxido misto, ou a uma mistura de óxidos onde um deles se encontra depositado na superfície do outro.

No caso de um óxido misto formado a partir do suporte (óxido hospedeiro) e de uma solução contendo o precursor do dopante, i.e., solução intersticial, o processo envolve a formação de vacâncias. As vacâncias, promovem mobilidade dentro da rede hospedeira, influenciando as propriedades óxido-redutoras na superfície deste material. Assim, neste caso, além das técnicas convencionais de caracterização, técnicas que permitam a análise de vacâncias e das propriedades óxido-redutoras são imprescindíveis.

A seguir são descritas algumas das técnicas de caracterização na síntese de óxidos mistos, que podem auxiliar na determinação da sua estrutura mediante a análise das vacâncias e das propriedades óxido-redutoras.

2.6.1.

Análise de vacâncias por Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).

A ressonância paramagnética de elétrons (EPR) é uma técnica espectroscópica capaz de detectar elétrons desemparelhados, i.e., espécies paramagnéticas*. Dentre as espécies contendo este tipo de elétrons, encontram-se os materiais que apresentam defeitos pontuais tais como vacâncias atômicas (Weil & Bolton, 2007;⁵⁰ Gionco *et al.*, 2013)⁵¹. Por esta razão a técnica permite a análise da presença e natureza de vacâncias resultantes após dopagem substitucional de um sólido como o tratado no presente estudo.

A concentração de vacâncias em níveis elevados na superfície dos óxidos, também é distinguida por EPR. Em geral, quando elétrons desemparelhados interagem entre si, são capazes de produzir ordenamento ferromagnético. A alta concentração de defeitos pontuais na superfície das partículas, pode levar à interação dos mesmos, causando este tipo de ordenamento. Este comportamento é identificado em um espectro EPR pela presença de um sinal largo.

Os resultados de EPR são apresentados na forma de um espectro representando o estado energético dos elétrons *vs.* campo magnético aplicado. Comumente, em espectroscopia, as amostras analisadas são bombardeadas com um feixe de radiação eletromagnética, cuja frequência varia em uma faixa determinada. Quando a energia irradiada e aquela existente entre dois níveis atômicos são iguais, a radiação é absorvida. Porém, em EPR a radiação é mantida constante numa frequência da ordem dos GHz (micro-ondas), e o espectro de absorção é resultado da variação de um campo magnético aplicado.

Segundo descrito por Weil & Bolton (2007),⁵⁰ o campo magnético aplicado influencia o spin eletrônico pois este também possui um campo magnético

* Uma espécie paramagnética é aquela que contém elétrons desemparelhados, os quais, na presença de um campo magnético, se alinham. Desta forma surge um ímã com a capacidade de causar um incremento na intensidade do campo magnético em um ponto determinado (Weil & Bolton, 2007).⁵⁰

associado. Na presença de um campo magnético B_0 , o spin eletrônico terá dois possíveis estados energéticos; um estado de menor energia, que ocorre quando o momento magnético do elétron (μ) se alinha com o campo magnético aplicado B_0 (estado paralelo), e outro de maior energia, que ocorre quando há um alinhamento em direção oposta ao mesmo (estado antiparalelo). Os dois estados estão marcados pela projeção do *spin* eletrônico M_S , na direção do campo magnético (vide Figura 8), onde $M_S = -\frac{1}{2}$ é o estado paralelo, e $M_S = +\frac{1}{2}$, o estado antiparalelo. Assim, para um sistema contendo um elétron desemparelhado submetido a um campo magnético, os estados energéticos do elétron estariam definidos pela seguinte equação:

$$E = g\mu_B B_0 M_S = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B_0 \quad (\text{Equação 20})$$

Na equação 20 g é um fator de proporcionalidade, μ_B é o magnéton de Bohr, B_0 é o campo magnético aplicado e M_S é o número quântico spin do elétron. É possível observar que para esta relação, os dois estados de spin têm a mesma energia em ausência do campo magnético e a diferença de energia cresce de maneira proporcional com a força do campo.

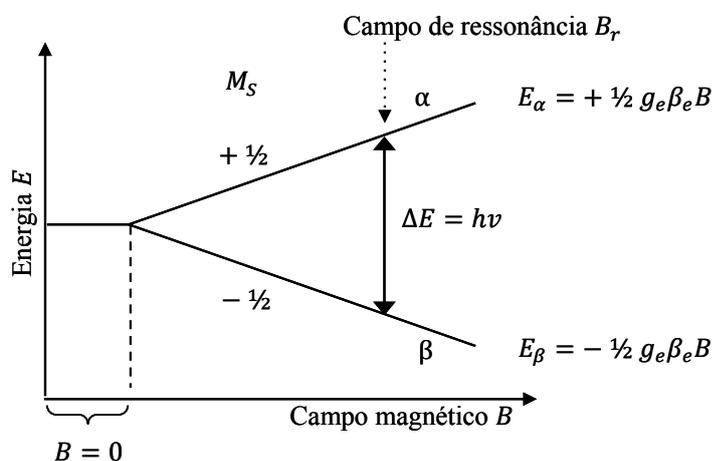


Figura 8 - Representação esquemática dos níveis energéticos para um elétron livre em função de um campo magnético aplicado, B , indicando absorção EPR. Baseado em Weil & Bolton (2007)⁵⁰

A absorção ocorre quando o campo magnético “sintoniza” os dois estados do *spin* (vide Figura 8), de maneira que sua diferença de energia é igual à da radiação incidente usada. Na Figura 8, M_S representa o spin eletrônico; E_α e E_β , a energia dos estados $M_S = +\frac{1}{2}$ e $M_S = -\frac{1}{2}$, respectivamente; g_e , o fator de

proporcionalidade para um elétron livre; e β_e é o momento magnético orbital para o elétron livre.

O campo de ressonância depende da natureza da radiação empregada, razão pela qual este campo não proporciona uma identificação única dos compostos (Weil & Bolton, 2007).⁵⁰ Assim, tem-se estabelecido a utilização de um fator de proporcionalidade g , descrito na Equação 21, o qual, para o caso de um elétron livre tem um valor de 2,00232.

$$g = hv/\mu_B B_0 \quad (\text{Equação 21})$$

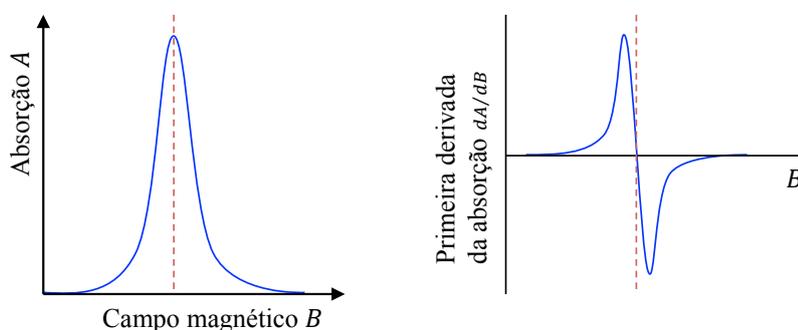


Figura 9 - Representação esquemática de um espectro de absorção convencional, (esquerda), e de um espectro de absorção EPR (direita). Baseado em Weil & Bolton (2007)⁵⁰

Os espectros de EPR correspondem à primeira derivada do sinal de absorção. Diferente de outras técnicas espectroscópicas, os equipamentos para análises EPR estão equipados com um detector sensível à fase. Isto faz com que a radiação absorvida não fique registrada na forma de um espectro convencional de energia vs. frequência, como indicado na Figura 9 (esquerda), se não na forma da sua primeira derivada (vide Figura 9, direita). Assim, o ponto onde o espectro EPR passa pelo zero do eixo x, corresponde a um processo de absorção máxima, ponto que é levado em conta no momento da análise espectral.

2.6.2.

Dessorção a Temperatura Programada (TPD) e Redução a Temperatura Programada (TPR).

A técnica de TPD permite a análise de propriedades físico-químicas de um catalisador mediante a adsorção-dessorção de determinadas substâncias. A natureza da interação entre esta substância e o sólido irá definir as propriedades em questão. O processo se inicia pela adsorção da substância de interesse na superfície previamente limpa do catalisador. Após a adsorção, a temperatura do sistema é incrementada a uma taxa definida e a quantidade de substância dessorvida é monitorada. Em geral, se utiliza esta técnica para a comparação de um óxido dopado com sua contraparte não dopada (McFarland & Metiu, 2013)¹². Os resultados permitem ter um conhecimento qualitativo ou quantitativo das propriedades superficiais do catalisador.

Entre as substâncias utilizadas para este tipo de análise se encontram:

- Dióxido de carbono (CO₂): permite uma quantificação dos sítios básicos do material, assim como também a discriminação entre sítios básicos fracos, médios e fortes, dependendo da temperatura à qual o CO₂ seja dessorvido (Carvalho *et al.*, 2012)⁵².
- Amônia (NH₃): pela sua natureza básica, permite o conhecimento dos sítios ácidos no material no qual esteja adsorvido.
- Etanol: dependendo das características óxido-redutoras e da acidez e basicidade da superfície do catalisador, o etanol pode gerar diferentes espécies dessorvendo em temperaturas diferentes. O monitoramento destas substâncias dará informação sobre a natureza da superfície do catalisador.
- Água: sua utilização está relacionada com a avaliação da capacidade do material para fragmentar moléculas de água.

O estudo do catalisador via TPD é realizado pelo monitoramento das espécies adsorvidas, usando espectroscopia de massas, ou pelo monitoramento da superfície do catalisador, realizada via DRIFTS.

Na técnica de TPR, o monitoramento constante do consumo de uma substâncias redutora em uma dada rampa de aquecimento permite estudar a redutibilidade de um material.

2.6.3.

Reação reversa de deslocamento da água, RWGS, como reação modelo na medida da redutibilidade.

A reação reversa de deslocamento de água, RWGS, é também conhecida como reação de *shift* reversa. A correspondente reação direta, WGS, é muito estudada na literatura. Atualmente, o mecanismo mais aceito para esta reação é o Redox, especialmente no caso de catalisadores a base de CeO₂ com átomos metálicos na superfície tais como a platina (Pt) (Zonetti *et al.*, 2014;⁵³ Silva *et al.*, 2013)¹⁶. Este mecanismo também é válido para a reação reversa, i.e., a RWGS. Nesta reação o dióxido de carbono deposita oxigênio nas vacâncias da cérria, desorvendo como CO. A seguir, o hidrogênio se dissocia no metal depositado na superfície da cérria e reduz este óxido gerando água. Esta reação pode ser usada como reação modelo para caracterização das propriedades óxido-redutoras de um catalisador que conduz a reação por mecanismo similar. Foi verificado que esta reação pode ocorrer também na ausência de metal nobre na superfície do catalisador (Zonetti *et al.*, 2014).⁵³