

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas e de interiores vazios de AgPt dispersas em óxidos**

**ALISSON HENRIQUE MARQUES DA SILVA**

SÃO CARLOS – SP

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas e de interiores vazios de AgPt dispersas em óxidos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

Co-orientadora: Dra. Janaína F. Gomes

SÃO CARLOS – SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586o Silva, Alisson Henrique Marques da  
Oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas e  
de interiores vazios de AgPt dispersas em óxidos /  
Alisson Henrique Marques da Silva. -- São Carlos :  
UFSCar, 2016.  
86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Oxidação de CO. 2. AgPt. 3. Nanoestruturas  
controladas. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ALISSON HENRIQUE MARQUES DA SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**



Pedro Henrique Cury Camargo  
**USP**



Elisabete Mofeira Assaf  
**USP**



Janaína Fernandes Gomes  
**UFSCar**

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e contou com o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (PRH-ANP/MCT N° 44).



**anp**  
Agência Nacional  
do Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter abençoado e guiado meus caminhos no sentido de realizar este trabalho.

Aos meus pais e irmãos que dedicaram suas vidas na busca de meus sonhos, doando diariamente o suor de seus trabalhos para torná-los possíveis. Eu lhes amo.

Aos meus orientadores, Mansur e Janaína, pela excelente orientação. Ao Pedro Camargo do Instituto de Química da USP pela colaboração de excelência no projeto. Agradeço por tê-los conhecido e representarem para mim profissionais que me espelho ser um dia.

Agradeço ao Anderson, meu irmão, que mais que um irmão, exerceu um papel de orientador, abraçou a causa do projeto, apoiou minhas escolhas, e foi um grande amigo nesta caminhada.

À minha namorada Cássia, que mesmo longe, nunca deixou de estar presente em meu cotidiano durante todos os momentos de luta, tristezas, conquistas e alegrias. Agradeço por todo carinho, apoio e incentivo em todos momentos. Eu te amo.

Aos amigos do laboratório que participaram desta caminhada: Aline, Adriana, Alexandre, André, Chaiane, Letícia, Laiane, Andreza, Janete, Ananda e à todos amigos do Labcat.

Aos técnicos do departamento, em especial ao Eudoro e ao Oscar que trabalharam muito conosco na manutenção da nossa linha de reações.

Aos alunos do GRAND do Instituto de Química da USP pelo acolhimento e convívio enquanto estive em seus laboratórios. Agradecimento em especial ao Thenner, pela colaboração e orientação.

Ao PPGEQ-UFSCar e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP) pela oportunidade de realizar esta especialização, pela bolsa de Mestrado e pelo suporte financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigado!

*“Se eu soubesse antes o que sei  
agora, erraria tudo exatamente  
igual...”*

*(Humberto Gessinger)*

## RESUMO

A oxidação de CO é considerada uma das reações mais estudadas na catálise heterogênea. Embora diversos estudos tenham sido desenvolvidos neste tema, permanece incerto o impacto de algumas propriedades dos catalisadores, como a mobilidade de oxigênio, o número de sítios ativos e as facetas preferencialmente expostas, no desempenho destes materiais. Para aprofundar o entendimento nesta área, no presente trabalho foram aplicadas nanoestruturas com tamanho, geometria e morfologia controlados, dispersas em óxidos a fim de investigar dois efeitos independentes na reação de oxidação de CO: (i) o efeito da natureza dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  como suportes catalíticos para nanocascas de superfícies rugosas (NCR) de AgPt; e (ii) o efeito da morfologia de nanoestruturas de AgPt em formas de nanocascas de superfícies lisas (NCL) ou rugosas (NCR), e nanotubos de superfícies lisas (NTL) ou rugosas (NTR). Mais especificamente, investigou-se (i) como a mobilidade de oxigênio da estrutura dos óxidos afeta o desempenho catalítico; e (ii) como o número de sítios ativos de Pt e a natureza das facetas expostas influenciam a oxidação de CO sobre nanoestruturas com morfologia superficial (superfícies lisas ou rugosas), forma (esféricas ou unidimensional), tamanho e composição química controlados. No primeiro estudo, o desempenho catalítico decresceu na seguinte ordem:  $\text{NCR/CeO}_2 > \text{NCR/TiO}_2 > \text{NCR/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{NCR/SiO}_2$ . A formação de vacâncias de oxigênio, a redutibilidade dos óxidos e a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) foram investigados pelas técnicas de espectroscopia Raman, redução a temperatura programada de com  $\text{H}_2$  (RTP- $\text{H}_2$ ) e OSC, respectivamente. Os desempenhos catalíticos foram relacionados com a mobilidade de oxigênio estrutural dos materiais. O resultado observado para o catalisador  $\text{NCR/TiO}_2$  foi associado à presença de espécies oxidadas, capazes de realizar o processo redox, após a deposição das NCR sobre o  $\text{TiO}_2$ . Estas espécies não foram observadas nos catalisadores  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NCR/SiO}_2$ . Neste estudo, o melhor resultado foi observado com o catalisador  $\text{NCR/CeO}_2$  e foi associado à forte interação metal-suporte entre as NCR e o  $\text{CeO}_2$ , resultando na maior mobilidade do oxigênio estrutural no catalisador  $\text{NCR/CeO}_2$  em relação aos demais materiais. Estes dados comprovaram que o desempenho catalítico é fortemente dependente da mobilidade do oxigênio estrutural, promovida pelas interações metal-suporte. No segundo estudo, o desempenho catalítico decresceu na seguinte ordem:  $\text{NTL/SiO}_2 > \text{NTR/SiO}_2 \approx \text{NCL/SiO}_2 > \text{NCR/SiO}_2$ . O melhor desempenho catalítico do catalisador  $\text{NCL/SiO}_2$  em relação ao do  $\text{NCR/SiO}_2$  foi associado ao maior número de sítios ativos de Pt (~3 vezes maior). O melhor desempenho do  $\text{NTL/SiO}_2$  em relação ao do  $\text{NTR/SiO}_2$  foi relacionado à exposição preferencial de facetas  $\{100\}$ , que são mais ativas para a oxidação de CO em relação às facetas  $\{111\}$  e  $\{110\}$ . É interessante observar que o  $\text{NTL/SiO}_2$  também exibe uma atividade catalítica superior à do  $\text{NCL/SiO}_2$ , que apresenta uma quantidade similar de átomos superficiais de Pt. Este resultado indica que a exposição preferencial de facetas  $\{100\}$  pode ser mais efetiva em relação ao número de sítios ativos. Desta maneira, para materiais à base de Pt, a exposição preferencial de facetas  $\{100\}$  pode desempenhar um papel significativo na otimização do desempenho catalítico para a oxidação de CO.

## ABSTRACT

The CO oxidation is considered one of the most studied reactions in heterogeneous catalysis. Although several studies have been developed in this field, the impact of some properties of catalysts, such as the oxygen mobility, the number of active sites and the preferential exposure of surface facets, on their catalytic performance remains unclear. To progress in the understanding of this area, in the present study nanostructures with controlled size, geometry and morphology dispersed in oxides were applied to investigate two independent effects on the CO oxidation: (i) the effect of the nature of oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) as support for AgPt nanoshells displaying rough surfaces (NCR); and (ii) the effect of the morphology of AgPt nanoshells displaying smooth (NCL) or rough (NCR) surfaces, and nanotubes displaying smooth (NTL) or rough (NTR) surfaces. More specifically, was investigated (i) how the mobility of the structural oxygen affects the catalytic performance; and (ii) how the number of Pt active sites and the nature of exposed surface facets influence the CO oxidation on nanostructures displaying controlled surface morphology (smooth or rough surfaces), shape (spherical or one-dimensional), size, and chemical composition. In the first study, the catalytic performance decreased in the following order:  $\text{NCR/CeO}_2 > \text{NCR/TiO}_2 > \text{NCR/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{NCR/SiO}_2$ . The formation of oxygen vacancies, the reducibility of the oxides and the oxygen storage capacity (OSC) were investigated by Raman spectroscopy, temperature-programmed reduction and OSC technique, respectively. The catalytic performances were related with the mobility of the structural oxygen. The result observed for the  $\text{NCR/TiO}_2$  catalyst was associated with the presence of oxidized species, which are capable to perform the redox process, after the deposition of NCR on the  $\text{TiO}_2$ . These species were not observed for the  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{NCR/SiO}_2$  catalysts. In this study, the best result observed for the  $\text{NCR/CeO}_2$  catalyst was associated with the strong metal-support interaction between NCR and  $\text{CeO}_2$ , resulting in the most pronounced structural oxygen mobility for the  $\text{NCR/CeO}_2$  catalyst in comparison with the other materials. These results attest the strong dependence of the catalytic performance on the mobility of the structural oxygen, which is promoted by metal-support interactions. In the second study, the catalytic performance decreased in the following order:  $\text{NTL/SiO}_2 > \text{NTR/SiO}_2 \approx \text{NCL/SiO}_2 > \text{NCR/SiO}_2$ . The better catalytic activity observed with the  $\text{NCL/SiO}_2$  relative to that of the  $\text{NCR/SiO}_2$  was associated with its higher number of Pt active sites (~ 3 times higher). The better result observed with the  $\text{NTL/SiO}_2$  relative to that of the  $\text{NTR/SiO}_2$  was related with the preferential exposure of {100} facets, which are more active towards the CO oxidation than {111} and {110} facets. Interestingly, the  $\text{NTL/SiO}_2$  also displayed higher catalytic activity when compared to that of the  $\text{NCL/SiO}_2$ , which presents similar amount of Pt surface atoms. This result indicates that the preferential exposure of {100} facets can be more effective with respect to the number of active sites. In this way, in Pt-based materials, the preferential exposure of {100} facets may play a significant role in the optimization of the catalytic performance for CO oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Número de trabalhos publicados no tema oxidação catalítica de CO. Dados levantados da Web of Science (WEB OF SCIENCE, 2016) .....	4
<b>Figura 2.</b> Número de trabalhos publicados no tema oxidação catalítica de CO sobre catalisadores de Pt. Dados levantados da Web of Scince (WEB OF SCIENCE, 2016). .....	6
<b>Figura 3.</b> Estabilização de partículas via (A) repulsão por cargas e (B) efeito estérico.....	9
<b>Figura 4.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: (A) esferas (DA SILVA et al., 2016), (B) fios (DE OLIVEIRA; ANDO; CAMARGO, 2013), (C) cubos (SUN; XIA, 2002) e (D) octaedros (TAO; SINSERMSUKSAKUL; YANG, 2006) obtidos pela síntese via processo poliol. ....	10
<b>Figura 5.</b> Imagem ilustrativa da estrutura casca-carço (core-shell) (CARNEY et al., 2011; SCHIERLMANN; JOHNSON, 2013).....	12
<b>Figura 6.</b> (A) Nanoesfera de raio “R” e (B) nanocasca de raio externo “R” e raio interno “r”.....	16
<b>Figura 7.</b> Esquema representativo do mecanismo envolvendo o processo de reação galvânica entre as nanopartículas de Ag e H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> em solução aquosa (XIA et al., 2013) .....	19
<b>Figura 8.</b> (A) Decrescimento da razão entre área superficial e volume para nanoestruturas em forma de octaedros (SONSTROM; BAUMER, 2011) e (B) decrescimento da área superficial em uma região de mesma área em análise (superfície rugosa à esquerda e superfície lisa à direita). ....	21
<b>Figura 9.</b> Nanoestruturas de Au com destaque a características que podem aumentar a atividade catalítica (CHO, 2003).....	22
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática dos planos de um cristal cúbico de face centrada e modelos de bolas referentes às faces de baixos índices de Miller (111) e (100) (GOMES, 2007). ....	23
<b>Figura 11.</b> (A) Imagens de MET de nanoplanos triangulares truncados (esquerda), esferas truncadas (meio), e cubos (direita) de Ag. (B) Taxa de oxidação de CO sobre as nanoestruturas de Ag com diferentes geometrias (XU et al., 2006). .	25

<b>Figura 12.</b> Mecanismo de oxidação de CO sobre CuO/YSZ. ( $\square$ ) vacâncias de oxigênio (DOW; HUANG, 1996). .....	27
<b>Figura 13.</b> Variação da taxa de oxidação de CO em função do tamanho das esferas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (IABLOKOV et al., 2015). .....	31
<b>Figura 14.</b> Dependência da atividade catalítica na oxidação de CO com o calor de adsorção nos planos cristalinos da Pt e Pd. (WANG et al., 2013). .....	33
<b>Figura 15.</b> Oxidação do ácido fórmico sobre nanoestruturas de Pd em forma de cubo, cubo truncado e octaedro, que expõem diferentes proporções de facetas {100} e {111} (JIN et al., 2012). .....	34
<b>Figura 16.</b> Esquema ilustrativo da síntese das nanocascas de superfícies lisas e rugosas a partir das esferas de Ag (A) e dos tubos de superfícies lisas e rugosas a partir dos fios de Ag (B). .....	40
<b>Figura 17.</b> Pulsos de $\text{H}_2$ quimissorção de $\text{H}_2$ . .....	45
<b>Figura 18.</b> Difração de raios X .....	47
<b>Figura 19.</b> Esquema da linha de reações do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos .....	51
<b>Figura 20.</b> Imagem de MET para as nanoesferas de Ag (A) e imagem de MEV para os fios de Ag (B) .....	53
<b>Figura 21.</b> Imagens de MET (A e B) e MEV (C e D) de nanoestruturas de AgPt em forma de (A) nanocascas lisas, (B) nanocascas rugosas, (C) nanotubos lisos e (D) nanotubos rugosos .....	54
<b>Figura 22.</b> Imagens de HRTEM (primeira e segunda coluna), STEM HAADF (terceira coluna) e espectros de EDX (quarta coluna) para as nanocascas lisas (A-E), nanocascas rugosas (F-J), nanotubos lisos (K-O) e nanotubos rugosos (P-T). Nas imagens de espectros de EDX, as cores verde e vermelha corresponde a Ag e Pt, respectivamente .....	56
<b>Figura 23.</b> Espectros de extinção de UV-VIS (A e B) e DRX das nanoesferas de Ag e nanocascas lisas e rugosas de AgPt (A e C), e fios de Ag e nanotubos lisos e rugosos de AgPt (B e D) .....	57
<b>Figura 24.</b> Imagem de MEV para o catalisadores (A) NCR/ $\text{SiO}_2$ , (B) NCR/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (C) NCR/ $\text{TiO}_2$ e (D) NCR/ $\text{CeO}_2$ . .....	58

<b>Figura 25.</b> Resultados de redução à temperatura programada referentes aos óxidos puros e nanocascas rugosas de AgPt dispersas em SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e CeO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 26.</b> Espectros Raman para os catalisadores (A) TiO <sub>2</sub> (curva em preto) e NCR/TiO <sub>2</sub> (curva em azul) e (B) CeO <sub>2</sub> (curva em preto) e NCR/CeO <sub>2</sub> (curva em azul).....	65
<b>Figura 27.</b> Percentagem de conversão de CO em função da temperatura para NCR/CeO <sub>2</sub> (curva preta), NCR/TiO <sub>2</sub> (curva verde), NCR/SiO <sub>2</sub> (curva azul), NCR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva vermelha), CeO <sub>2</sub> (curva marrom), TiO <sub>2</sub> (curva azul escuro), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva dourada) e SiO <sub>2</sub> (curva rosa). ....	66
<b>Figura 28.</b> Mecanismo ilustrativo da oxidação de CO sobre óxidos puros. M = Al, Ti ou Si e Y e X representam índices estequiométricos. ....	67
<b>Figura 29.</b> Mecanismos ilustrativos da oxidação de CO sobre o catalisador NCR/CeO <sub>2</sub> . (A) mecanismos gerais das três possíveis rotas para oxidação de CO, (B) oxidação de CO segundo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, (C) oxidação de CO segundo mecanismo de Eley-Rideal, e (D) oxidação de CO segundo mecanismo de Mars e Van Krevelen. ....	71
<b>Figura 31.</b> Imagens de MEV para os catalisadores de AgPt/SiO <sub>2</sub> obtidos por impregnação úmida das nanocascas lisas (A), nanocascas rugosas (B), nanotubos lisos (C) e nanotubos rugosos (D). ....	73
<b>Figura 32.</b> Percentagem de conversão de CO em função da temperatura para NTL/SiO <sub>2</sub> (curva preta), NTR/SiO <sub>2</sub> (curva vermelha), NCL/SiO <sub>2</sub> (curva azul), NCR/SiO <sub>2</sub> (curva verde), SiO <sub>2</sub> (curva rosa), Fios de Ag/SiO <sub>2</sub> (curva dourada), e Esferas de Ag/SiO <sub>2</sub> (curva azul escuro). ....	75
<b>Figura 33.</b> Percentagem de conversão de CO em função do tempo para NTL/SiO <sub>2</sub> (curva preta), NTR/SiO <sub>2</sub> (curva vermelha), NCL/SiO <sub>2</sub> (curva azul), e NCR/SiO <sub>2</sub> (curva verde). ....	78
<b>Figura 34.</b> Imagens de MEV para (A) NCL/SiO <sub>2</sub> , (B) NCR/SiO <sub>2</sub> , (C) NTL/SiO <sub>2</sub> e (D) NTR/SiO <sub>2</sub> após os estudos catalíticos. Nenhuma mudança na morfologia ou dispersão foram detectados .....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Percentagens atômicas de Ag e Pt obtida a partir de análises de ICP-OES.....	55
<b>Tabela 2.</b> Número de átomos superficiais de Pt obtidos por quimissorção de H <sub>2</sub> referentes às nanocascas rugosas de AgPt dispersas em SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e CeO <sub>2</sub> .....	59
<b>Tabela 3.</b> Quantidades de H <sub>2</sub> consumida pelos catalisadores nos diferentes processos de redução abaixo de 900 °C.....	62
<b>Tabela 4.</b> Capacidade de armazenamento de O <sub>2</sub> para os catalisadores de NCR/TiO <sub>2</sub> e NCR/CeO <sub>2</sub> e para os óxidos de cério e titânio puros .....	63
<b>Tabela 5.</b> Principais características apresentadas pelos catalisadores NCR/CeO <sub>2</sub> , NCR/TiO <sub>2</sub> , NCR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NCR/SiO <sub>2</sub> .....	69
<b>Tabela 6.</b> Número de átomos superficiais de Pt das nanoestruturas de AgPt dispersas em SiO <sub>2</sub> , obtidas por quimissorção de H <sub>2</sub> . .....	74

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Reação de oxidação de CO .....	3
2.2. Nanoestruturas metálicas com propriedades controladas .....	7
2.2.1. Síntese de nanoestruturas controladas .....	8
2.2.2. Processo poliol para síntese controlada de nanoestruturas .....	9
2.2.3. Síntese de nanoestruturas ocas via reação de substituição galvânica.....	14
2.2.4. Propriedades catalíticas sobre nanoestruturas metálicas .....	20
2.3. Oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas.....	30
3. OBJETIVOS .....	35
4. MÉTODOS.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1. Síntese e caracterização das nanoestruturas de AgPt .....	52
5.2. Estudo do efeito dos óxidos SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e CeO <sub>2</sub> como suportes catalíticos na reação de oxidação de CO .....	58
5.3. Efeito da morfologia na oxidação de CO.....	72
6. CONCLUSÃO.....	Erro! Indicador não definido.
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

# 1. INTRODUÇÃO

Nanomateriais são aplicados como catalisadores em uma ampla variedade de transformações químicas, incluindo, por exemplo, a reação de oxidação de CO. Diversos trabalhos tem mostrado que catalisadores nanoestruturados com propriedades controladas à base de nanopartículas metálicas dispersas em óxidos apresentam ganhos em desempenho catalítico na reação de oxidação de CO em comparação com catalisadores tradicionalmente utilizados (DA SILVA et al., 2016; RODRIGUES et al., 2015). A elevada atividade destes materiais está relacionada, principalmente, com o controle do tamanho, geometria e composição superficial das partículas metálicas (NIU; LU, 2015). Embora estes materiais possam ser considerados catalisadores modelo, eles apresentam características de catalisadores industriais, como a presença de partículas metálicas em escala nanométrica dispersas em um suporte, e ainda são acessíveis a muitas técnicas de caracterização. Assim, é possível investigar a composição química, a área superficial, a porosidade do suporte, a área da fase ativa, as facetas preferencialmente expostas, a distribuição de tamanhos das partículas metálicas e a interação metal-suporte e relacionar o desempenho catalítico destes materiais às suas propriedades. Uma vez conhecidas as propriedades que impactam na reação de interesse, torna-se possível projetar e desenvolver catalisadores com características específicas para que se tenha atividade alta, seletividade desejada e boa estabilidade ao longo do tempo de reação. Por estas razões, estudos de reações catalíticas sobre catalisadores nanoestruturados com propriedades controladas são extremamente importantes.

A oxidação do monóxido de carbono (CO) é considerada uma das reações mais investigadas na história da catálise heterogênea. Apesar disso, é continuamente explorada em função da sua importância nos contextos ambiental e energético (XANTHOPOULOU et al., 2015). Do ponto de vista fundamental, a reação de oxidação de CO sobre materiais à base de Pt tem sido extensivamente estudada e estes materiais mostram-se promissores para aplicações industriais (XU; ZHANG, 2014). Entretanto, como a Pt apresenta um custo elevado, para viabilizar estas aplicações, é preciso otimizar a relação entre a quantidade de Pt

empregada e o desempenho catalítico dos materiais. O desenvolvimento de métodos de síntese de nanomateriais com controle de forma geométrica, composição e tamanho possibilitou a avaliação do efeito das propriedades no desempenho catalítico dos materiais. Tem sido reportado, por exemplo, que as reações de oxidação do ácido fórmico e do CO apresentam um comportamento dependente da geometria (cubo vs. octaedro) de nanoestruturas de metais nobres (JIN et al., 2012; WANG et al., 2013). Outro avanço recente foram os métodos de síntese de nanoestruturas metálicas ocas, que permitem minimizar a quantidade de metal empregado e maximizar a área metálica exposta à reação. Os átomos no interior de partículas sólidas não são expostos à reação, o que representa um desperdício de metal. Além disso, materiais com interiores vazios apresentam maior relação entre a área superficial e o volume de metal utilizado quando comparados aos seus análogos sólidos (por exemplo, esferas vs. cascas esféricas de mesmos diâmetros). Assim, a aplicação de materiais ocas torna-se impactante, principalmente para catalisadores à base de metais nobres, como a Pt. O desafio de se obter um catalisador que possua propriedades controladas e ainda possibilite a redução do consumo do metal ativo ou o aumento da relação entre a área superficial e o volume gasto de material pode, portanto, ser superado utilizando-se nanoestruturas controladas e com interiores ocas dispersas em óxidos.

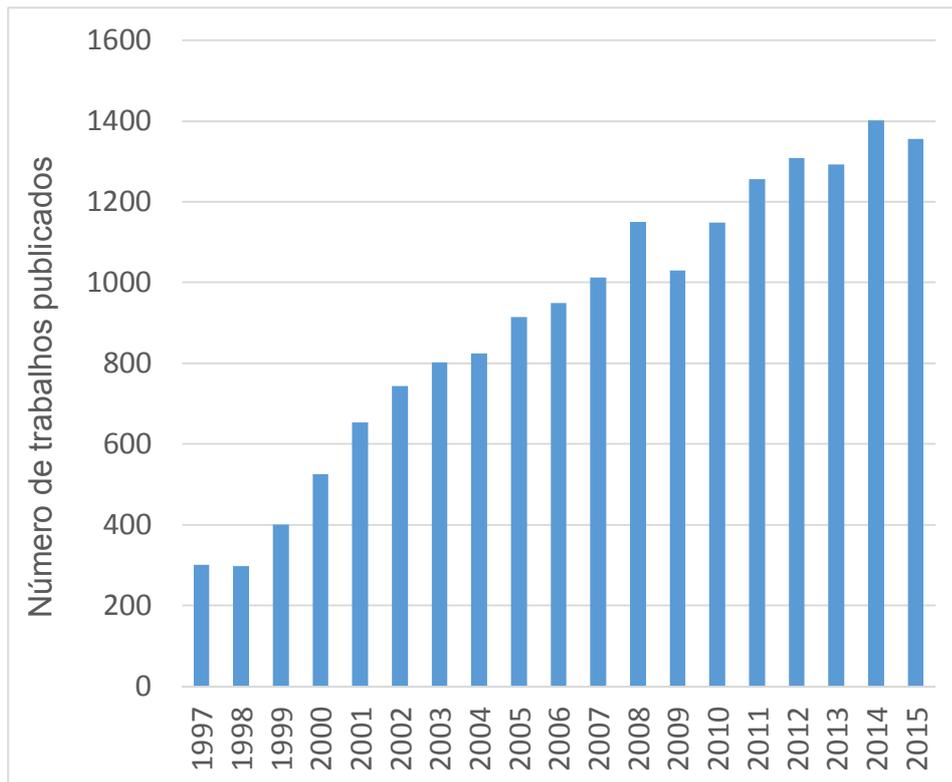
No presente trabalho, partículas de AgPt ocas com diferentes formas suportadas em óxidos serão sintetizadas de maneira controlada. Estas partículas serão aplicadas à oxidação de CO e serão investigados os impactos de diferentes suportes e diferentes morfologias no desempenho catalíticos destes materiais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica será dividida em três tópicos principais: reação de oxidação de CO (2.1); nanoestruturas metálicas com controle de propriedades (2.2); e oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas (2.3). No primeiro tópico (2.1), serão apresentados: o porquê de se estudar a reação de oxidação de CO e um breve histórico incluindo estudos sobre esta reação. No segundo tópico (2.2), serão abordados o estado da arte da síntese de nanoestruturas controladas e suas propriedades. Por fim, o terceiro tópico (2.3) dedica-se à apresentação de alguns dos principais avanços obtidos a partir da aplicação de nanoestruturas com propriedades controladas à reação de oxidação de CO e desafios a serem superados nesta área.

### 2.1. Reação de oxidação de CO

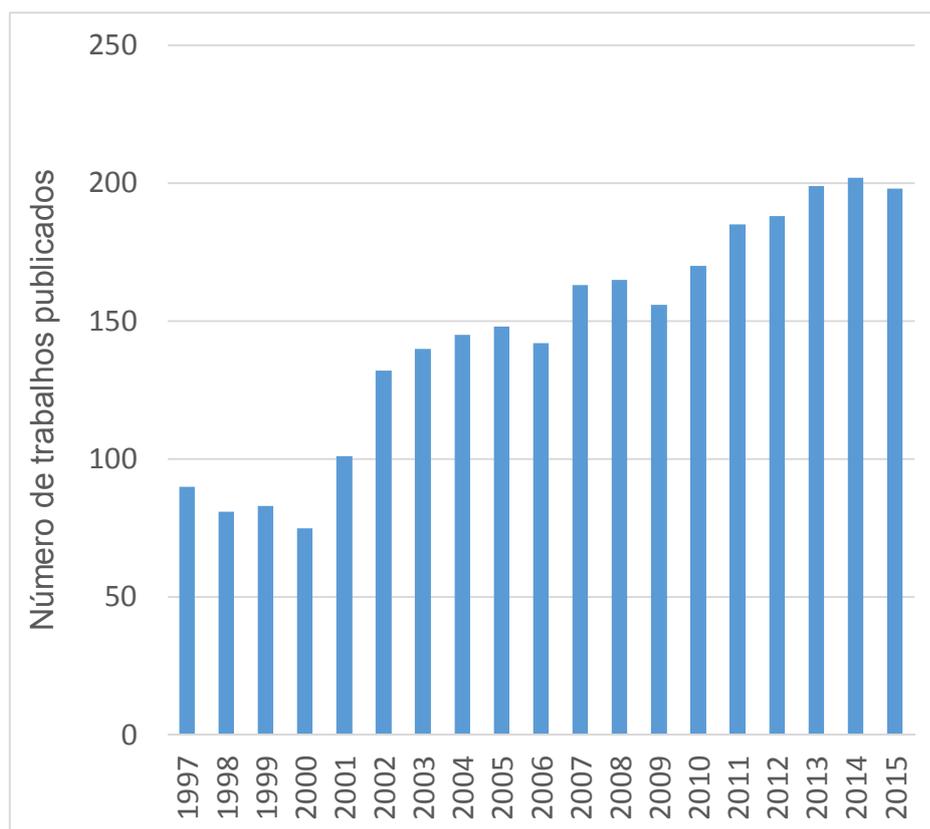
Como pode ser observado na Figura 1, entre 1997 e 2015, segundo dados da *Web of Science*, a quantidade de trabalhos publicados no tema “CO oxidation” com restrição “carbon monoxide” e “catalytic” (para não contabilizar trabalhos de oxidação com materiais à base de cobalto (Co) e reações não-catalíticas, respectivamente) tem crescido cada vez mais ao longo dos anos. Dos primeiros trabalhos da década de 20 até os dias atuais, houve mais de 50.000 publicações neste tema. O extensivo estudo desta reação se deve principalmente à sua aplicabilidade no setor industrial e à remediação ambiental. Neste contexto, pode-se destacar a limpeza de gases de exaustão de motores à combustão interna, a limpeza de resíduos gasosos da indústria petroquímica e metalúrgica, a produção de gases puros, e a oxidação seletiva do CO em correntes de H<sub>2</sub> para aplicação em células a combustível (LIU et al., 2015; NIU; LU, 2015; SLAVINSKAYA et al., 2015). O hidrogênio em geral é obtido a partir de reações de reforma à vapor ( $C_nH_{2n+2} + nH_2O \longleftrightarrow nCO + (2n+1)H_2$ ) de uma carga orgânica, normalmente CH<sub>4</sub>. Nas reações de reforma, além de hidrogênio, quantidades significativas de CO também são produzidas. O CO é um produto indesejado, que pode causar diversos problemas. Ambientalmente, por exemplo, o CO é considerado um gás nocivo ao ser humano, podendo ser letal quando



**Figura 1.** Número de trabalhos publicados no tema oxidação catalítica de CO. Dados levantados da *Web of Science* (WEB OF SCIENCE, 2016)

inalado em grandes quantidades. Já na indústria, o CO é considerado um veneno para diversos tipos de catalisadores, uma vez que ele interage fortemente com a superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos e tornando-o inativo para a reação de interesse. Desta forma, para a aplicação do hidrogênio reformado em células a combustível, necessita-se purificá-lo em uma etapa de oxidação preferencial de CO. Nesta etapa, é desejável o emprego de catalisadores capazes de oxidar o CO a CO<sub>2</sub>, retirando-o da corrente de produto e minimizando, assim, a desativação de catalisadores empregados em células a combustível e a liberação de CO à atmosfera. Além da relevância da oxidação de CO nos procedimentos mencionados anteriormente, esta reação também é uma etapa fundamental em diversos processos industriais importantes, tais como a produção de metanol e a reação de deslocamento gás-água, comumente conhecida como reação de *water gas shift* – WGS (NIU; LU, 2015). Portanto, é fundamental compreender os fenômenos que cercam a reação de oxidação de CO a fim de encontrar a melhor relação entre as características do material, seu desempenho catalítico e os custos operacionais envolvidos no processo.

Os catalisadores à base de metais de transição, que, por sua vez, possuem o subnível de energia *d* incompleto, são os mais estudados na reação de oxidação de CO (XANTHOPOULOU et al., 2015). Sobre estes metais, a reação se processa segundo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood ( $r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1+K C)}$ ), em que as duas espécies reagentes (CO e O<sub>2</sub>) adsorvem-se em sítios adjacentes (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). Os catalisadores mais eficazes nesta reação são aqueles em que a fase metálica ativa promove a adsorção e dissociação da molécula de oxigênio, a adsorção da molécula de CO, a reação entre os fragmentos adsorvidos e a dessorção dos produtos. Assim, a energia envolvida na ligação entre o metal e as espécies adsorvidas não deve ser tão forte a ponto de impedir que os fragmentos reajam ou que os produtos dessorvam. Pt, Pd, Rh e Au são os metais mais eficientes por apresentarem estas características, enquanto que o Ru, por adsorver fortemente o oxigênio, é considerado um metal pouco eficiente na reação de oxidação de CO (XANTHOPOULOU et al., 2015). As propriedades catalíticas do Au tem sido extensivamente exploradas nas últimas duas décadas, depois dos trabalhos pioneiros de Haruta e colaboradores (HARUTA et al., 1987). A Pt é um dos metais mais estudados na reação de oxidação de CO e se mostra promissora em aplicações industriais, devido à sua elevada atividade catalítica. Além disso, diversos estudos sobre a oxidação preferencial de CO em correntes de H<sub>2</sub>, visando a aplicação do H<sub>2</sub> reformado em células a combustível, também tem sido realizados empregando-se catalisadores à base de Pt (LIU; WANG; ZHANG, 2012). De maneira geral, a Figura 2 mostra que o número de estudos envolvendo a oxidação de CO sobre materiais à base de Pt tem crescido cada vez mais ao longo dos anos. Isso demonstra a relevância do tema.



**Figura 2.** Número de trabalhos publicados no tema oxidação catalítica de CO sobre catalisadores de Pt. Dados levantados da *Web of Science* (WEB OF SCIENCE, 2016).

Embora muitos estudos sobre a oxidação de CO em catalisadores à base de Pt tenham sido realizados anteriormente, o elevado custo deste metal e a diminuição de suas reservas a cada ano exigem metodologias que sejam capazes de otimizar a relação entre a quantidade de material utilizado e seu desempenho catalítico. Nos últimos anos, com o desenvolvimento de sínteses controladas de nanopartículas (XIA et al., 2009), tornou-se possível avaliar, sistematicamente, a relação entre o desempenho catalítico e as propriedades dos materiais. Neste sentido, aqui será investigado como o desempenho catalítico de nanoestruturas de AgPt ocas suportadas em óxidos é afetado pela (i) mobilidade de oxigênio dos suportes óxidos (otimizada pela interação metal-suporte) e pelo (ii) número de sítios ativos e natureza das facetas expostas.

Apresentada a importância de se estudar a oxidação de CO e a necessidade de se aplicar catalisadores com propriedades controladas nesta

reação, a próxima seção (2.2) será dedicada às definições, principais avanços e métodos de síntese controlada de nanoestruturas.

## **2.2. Nanoestruturas metálicas com propriedades controladas**

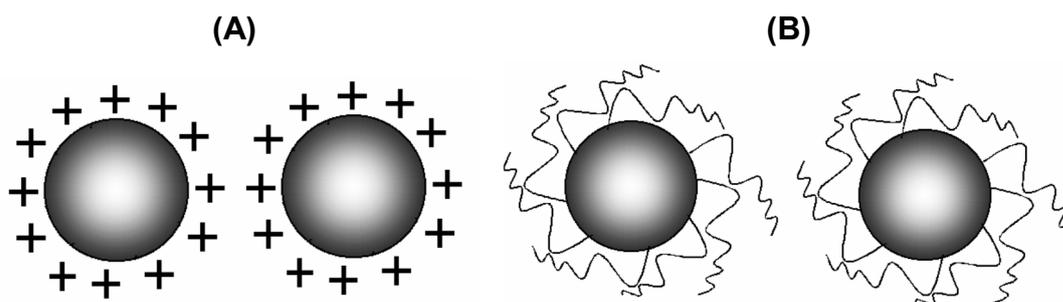
A nanociência tem emergido como uma das áreas mais promissoras da tecnologia e da ciência moderna. O desenvolvimento da nanociência tem revolucionado diversas áreas de aplicações, entre elas a catálise, a eletrônica e a biomedicina (BURDA et al., 2005). A aplicação de nanoestruturas metálicas nestas áreas tem se mostrado importante para alcançar melhores resultados frente aos materiais tradicionalmente utilizados (RODRIGUES et al., 2015; SAU; ROGACH, 2012). As nanoestruturas metálicas, por sua vez, podem ser definidas como estruturas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (entre 1 a 100 nm). Desta forma, nanotubos, nanofios e nanoplacas, que possuem comprimentos na escala micrométrica, podem ser caracterizados como nanoestruturas, uma vez que possuem espessuras de parede na escala nanométrica. Esta classe de materiais apresenta propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas singulares, que os tornam materiais interessantes para aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento, como a catálise, por exemplo.

Em particular, a aplicação de nanoestruturas metálicas na catálise heterogênea aumentou de forma expressiva com o avanço da síntese controlada destes materiais. Nanoestruturas controladas, que exibem diâmetro de partículas, composição, geometria bem definidos e planos cristalinos preferencialmente expostos, são considerados um novo sistema modelo para estudos comparativos entre desempenho catalítico e função estrutural exibidos pelos materiais. Na catálise convencional, as estruturas cristalográficas e diâmetros de partículas não são bem resolvidos. Neste sentido, nanoestruturas controladas oferecem uma nova oportunidade de estudar, sistematicamente, os principais parâmetros que influenciam o desempenho catalítico.

### 2.2.1. Síntese de nanoestruturas controladas

Síntese de nanoestruturas metálicas com controle de tamanho e morfologia é um assunto que vem sendo explorado desde 1857 quando Faraday, em seus primeiros trabalhos, descreve a formação de uma solução de ouro coloidal de coloração vermelho escuro a partir da redução de ácido tetracloroáurico com fósforo, usando dissulfeto de carbono como solvente. Desde então, metodologias de síntese controlada de nanoestruturas metálicas têm sido propostas e, ainda hoje, é um assunto extremamente desafiador. O interesse em sintetizar nanoestruturas com controle de tamanho e de morfologia vai muito além do seu apelo estético. As propriedades das nanoestruturas metálicas são fortemente dependentes do seu tamanho, forma, composição, estrutura (interiores vazios ou sólidos) e superfície funcionalizada (CAMARGO et al., 2015).

Nanopartículas apresentam elevada área superficial e, conseqüentemente, alta energia superficial (que aumenta com a área superficial), o que as tornam termodinamicamente instáveis ou metaestáveis (ADAMSON; GAST, 1997). Desta forma, ao longo da síntese, as partículas tendem a se aglomerar e crescer. O processo de aglomeração é termodinamicamente favorecido, pois reduz a área superficial e, assim, a energia superficial. Para evitar o crescimento descontrolado das partículas, utilizam-se normalmente dois mecanismos básicos de estabilização: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) adição de um material estabilizante. No primeiro caso, a estabilização é baseada na repulsão das cargas elétricas de mesmo sinal presentes nas partículas que se encontram próximas umas às outras (Figura 3A). Na segunda situação, as partículas não se aglomeram por possuírem na sua superfície um agente protetor conhecido como estabilizante, que impede a aglomeração de partículas através do efeito estérico (Figura 3B). Dentre os materiais utilizados como estabilizantes, destacam-se os surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros (NIU; LU, 2015).



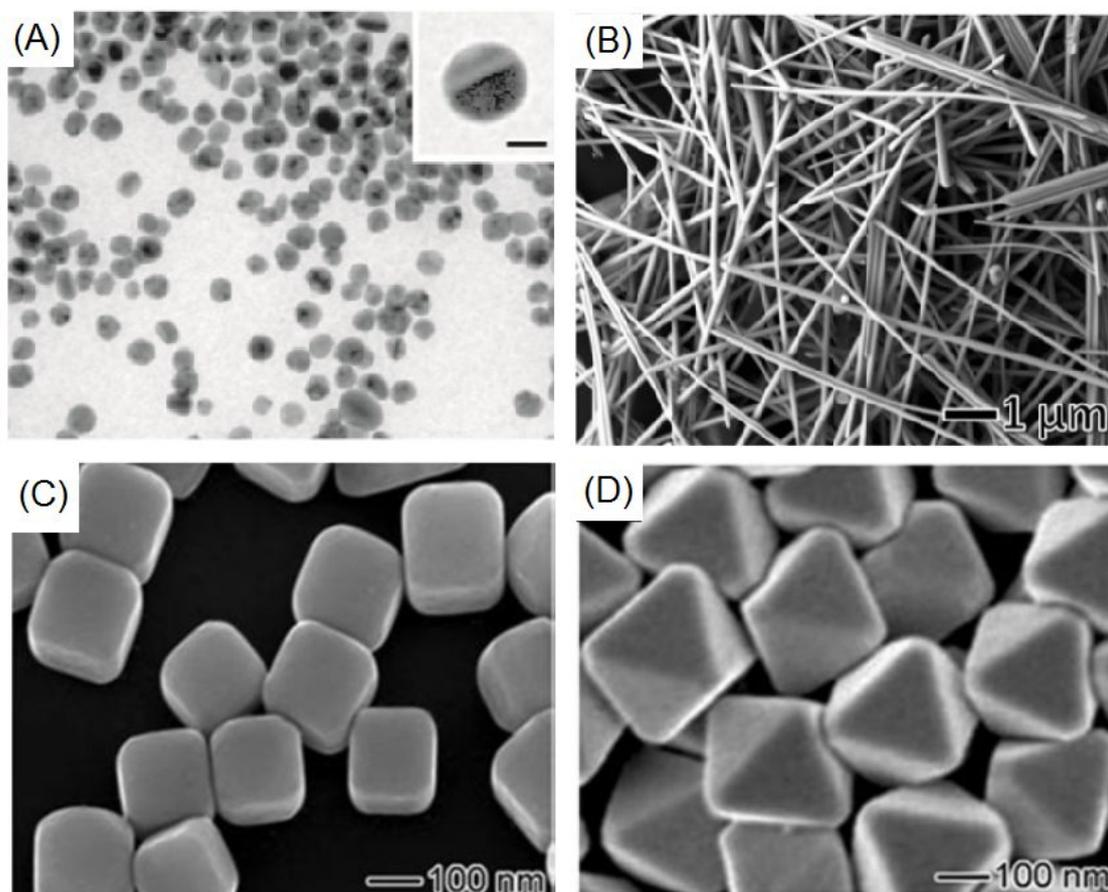
**Figura 3.** Estabilização de partículas via (A) repulsão por cargas e (B) efeito estérico

Além do simples método de síntese de nanopartículas realizado por Faraday, várias outras técnicas tem sido desenvolvidas, como: evaporação térmica, processos fotoquímicos, processo poliol, processos eletroquímicos e sonoquímicos (NIU; LU, 2015). Nesta revisão, apenas o processo poliol será abordado. Maiores detalhes sobre os demais processos podem ser encontrados no trabalho de Niu e Lu (NIU; LU, 2015). De maneira geral, o processo poliol ocorre em fase líquida, utilizando polióis como: etileno glicol, 1,5-pentanodiol, di(etileno glicol) e trietileno glicol, como solventes e agentes redutores para a redução de precursores metálicos. O próximo tópico (2.2.2.) será destinado à revisão de estudos sobre sínteses controladas de nanoestruturas metálicas pelo processo poliol, que foi utilizado para a síntese das sementes de Ag utilizadas neste trabalho. As sementes de Ag serviram como template químico de sacrifício para a síntese dos materiais bimetálicos e de interiores vazios de AgPt, como será detalhado na seção 2.2.3.

### **2.2.2. Processo poliol para síntese controlada de nanoestruturas**

Dentre os diversos processos de síntese de nanopartículas metálicas com controle de tamanho, morfologia e arquitetura, o processo poliol aparece como uma rota simples e versátil de ser executada. Por meio deste processo, pode-se sintetizar nanoestruturas com geometrias em formas de esferas (Figura 4A),

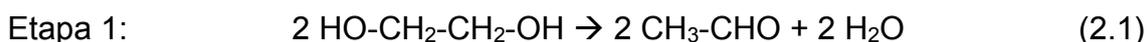
planos, fios (Figura 4B), cubos (Figura 4C) e octaedros (Figura 4D), além de outras estruturas (DA SILVA et al., 2016; DE OLIVEIRA; ANDO; CAMARGO, 2013; LIM et al., 2008; XIA et al., 2009).



**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: (A) esferas (DA SILVA et al., 2016), (B) fios (DE OLIVEIRA; ANDO; CAMARGO, 2013), (C) cubos (SUN; XIA, 2002) e (D) octaedros (TAO; SINSERMSUKSAKUL; YANG, 2006) obtidos pela síntese via processo polioliol.

O processo polioliol foi primeiramente descrito com maiores detalhes por Fievet e colaboradores (FIEVET; LAGIER; FIGLARZ, 1989). Este processo consiste na redução de íons metálicos por polióis. O polioliol pode atuar simultaneamente no meio reacional como solvente, agente redutor, estabilizante e meio para o crescimento das partículas. De maneira geral, a reação ocorre em três etapas: (i) dissolução do precursor metálico no poliálcool; (ii) redução do metal em solução e (iii) nucleação e crescimento (FIEVET; LAGIER; FIGLARZ, 1989). Resumidamente, o sólido contendo o precursor metálico é inicialmente

suspensão no líquido poliol e, então, a suspensão é agitada e aquecida, promovendo, assim, a redução dos íons metálicos em solução. Após um certo período de tempo sob estas condições, realiza-se a centrifugação/filtração, obtendo-se o sólido com as nanoestruturas desejadas. Quando se utiliza cloreto de platina (como precursor metálico) e etileno glicol (como poliol), as etapas envolvidas na síntese são dadas pelas equações (2.1) e (2.2) (SUN et al., 2002).



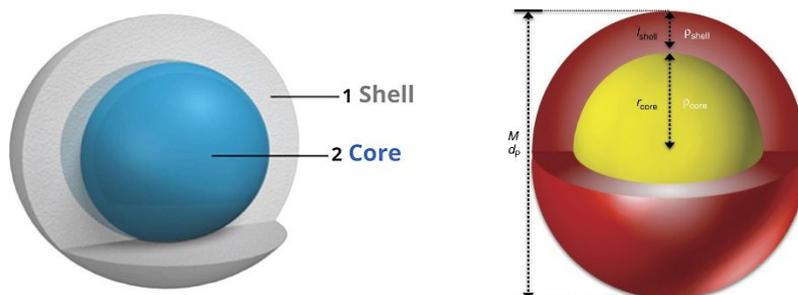
As principais vantagens deste processo são (FELDMANN, 2005):

- (i) os sais inorgânicos (precursores) solubilizam-se facilmente nos polióis;
- (ii) materiais com alta cristalinidade podem ser obtido com a utilização de altas temperaturas;
- (iii) a estabilização do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, contribuindo para evitar a aglomeração e o crescimento descontrolado das partículas;
- (iv) os polióis são compostos de baixa massa molecular e, portanto, podem ser facilmente removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- (v) por meio deste método é possível sintetizar grande quantidade de material, o que é de suma importância quando o interesse é aplicar o material em catálise heterogênea.

A possibilidade de sintetizar materiais com diversas formas e tamanhos deve-se ao grande número de variáveis de síntese que este processo apresenta. As principais variáveis de síntese são: temperatura, presença de água, agente redutor, agente redutor auxiliar (que pode ou não ser adicionado), agente estabilizante, íons  $\text{OH}^-$  e precursor metálico. A seguir serão discutidos os impactos de algumas das diferentes variáveis de síntese nas propriedades dos materiais.

A temperatura envolvida no processo é muito importante para se obter partículas monodispersas e uniformes. Quando são utilizados metais com baixo potencial de redução (Cu, por exemplo), a temperatura pode ser aumentada até próximo à temperatura de ebulição do poliol para auxiliar o processo redox, e quando são empregados metais com potencial de redução elevado (Pd, por exemplo), pode-se resfriar o sistema reacional para evitar aglomeração de partículas. Desta forma, a temperatura de operação influencia diretamente nas etapas de nucleação e crescimento das nanoestruturas. Um dos primeiros trabalhos em que foi avaliada a influência da temperatura no processo foi o de Silvert e Elhissen (SILVERT; TEKAIA-ELHSISSEN, 1995). Os autores observaram que, na síntese de nanopartículas de ouro, quando aplicadas temperaturas mais elevadas, as etapas de nucleação e crescimento ocorrem separadamente, levando à formação de um número grande de núcleos que originam nanopartículas menores. Por outro lado, quando aplicadas temperaturas menores, estas etapas ocorrem simultaneamente, levando à formação de um número grande de núcleos que originam partículas grandes, polidispersas e polimórficas.

Outro efeito da temperatura no processo poliol foi observado na síntese de nanoestruturas bimetálicas e com arquiteturas mais complexas. Verificou-se que a temperatura pode influenciar nas posições espaciais dos metais. Por exemplo, alguns autores (GARCIA-GUTIERREZ et al., 2005) relataram que ao aplicar diferentes temperaturas, utilizando precursores de Au e Pt, pode-se formar nanoestruturas apenas de Au ou apenas de Pt, estruturas do tipo casca-carço (do inglês core-shell) com Pt na forma de casca e Au na forma de caroço, e ainda pode ocorrer a inversão desta estrutura, ou seja, com Au na forma de casca e Pt na forma de caroço. A Figura 5 mostra uma imagem ilustrativa da estrutura casca-carço (core-shell).



**Figura 5.** Imagem ilustrativa da estrutura casca-carço (core-shell) (CARNEY et al., 2011; SCHIERLMANN; JOHNSON, 2013)

A presença de água no meio reacional promove uma reação secundária no processo poliol, a reação de hidrólise. Essa reação compete com a reação de redução promovida pelo poliol. Porém, essas reações simultâneas podem ser facilmente controladas pelo ajuste da adição de água. A ausência da água leva a formação de partículas metálicas (reação de redução), enquanto que a presença dela favorece a formação de óxidos. O primeiro trabalho que aborda essa modificação no processo poliol foi o trabalho de Prevot, Forano e Besse (PREVOT; FORANO; BESSE, 2005). Depois deste trabalho, vários esforços foram realizados nesta direção a fim de sintetizar nanoestruturas de óxidos metálicos. Recentemente, alguns autores demonstraram, por exemplo, a eficiência da técnica para a síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , visando a aplicação em biomedicina (GAUDISSION et al., 2014), a síntese de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para aplicação como catalisadores em baterias de lítio-ar (YANG et al., 2013), e a síntese de nanocristais de ferritas-Mn-Zn, utilizados como catalisadores para oxidação de dimetil-éter (BEJI et al., 2015).

O poliol, como já descrito anteriormente, além de ser um agente redutor pode atuar também como agente estabilizante no processo. Entretanto, para sintetizar materiais com controle preciso de tamanho e forma, a utilização de um agente estabilizante auxiliar se faz necessário. O polímero poli(vinil) pirrolidona (PVP) é o mais estudado nesse processo (NIU; LU, 2015). Além de ser um excelente estabilizante, o PVP também pode agir como um agente direcionador para o crescimento de nanoestruturas metálicas com geometrias bem definidas. Em particular, o PVP é muito utilizado para a síntese de nanoestruturas metálicas em forma de fios (SUN et al., 2002). A vantagem de se usar este polímero como estabilizante reside no fato de o PVP ter alta afinidade por metais, possuir dois pontos de coordenação (O e N), ser solúvel em polióis e suportar altas temperaturas (BHALLA, 2004). O comprimento da cadeia do PVP também influencia na geometria do material. Em um estudo sobre a síntese de materiais à base de Ag, Tsuji e colaboradores (TSUJI et al., 2006) observaram que, ao variar o comprimento da cadeia do PVP, foram obtidos materiais em forma de planos, fios, barras e folhas. Cadeias curtas de PVP adsorvem preferencialmente em facetas {111} dos nanocristais poligonais (sementes metálicas formadas na síntese). Sob tais condições, a cinética de crescimento

dos cristais na face {100} é favorecida, de modo que nanoplacas e nanofolhas são preferencialmente formadas. Por outro lado, cadeias longas de PVP adsorvem preferencialmente em facetas {100} dos nanocristais de múltiplos defeitos, levando a formação preferencial de barras e fios. Estes resultados mostram que a adsorção preferencial do PVP na superfície da prata metálica é dependente do comprimento de sua cadeia. Além disso, Sun e Xia (SUN; XIA, 2002) observaram que a razão entre a quantidade de PVP e a quantidade de precursor metálico utilizado na síntese também pode influenciar nas características do material. Em particular, na síntese de nanocubos de prata, eles verificaram que a razão entre a quantidade de PVP e a quantidade de nitrato de prata (precursor metálico) altera o tamanho final dos nanocubos. Mais especificamente, os autores aumentaram a razão entre a concentração de PVP e a concentração de  $\text{AgNO}_3$  na solução e observaram a formação de nanocubos de Ag de menores tamanhos.

Assim, por meio do processo poliol é possível sintetizar de maneira simples e eficaz nanoestruturas com composições, geometrias e tamanhos controlados. Estas nanoestruturas podem ser aplicadas diretamente ou podem servir como templates químicos de sacrifício para a preparação de estruturas ocas, como será tratado na próxima seção.

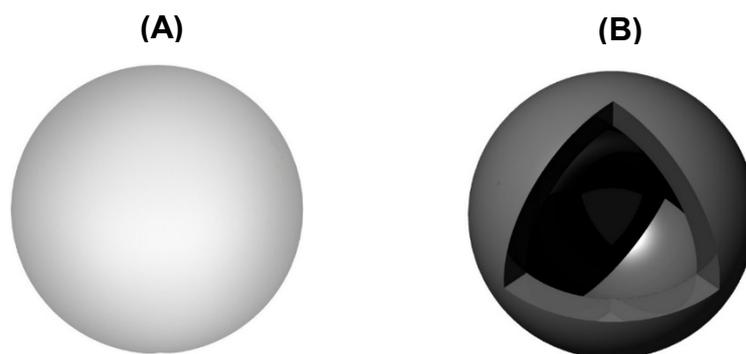
### **2.2.3. Síntese de nanoestruturas ocas via reação de substituição galvânica**

Nanoestruturas com interiores vazios têm sido extensivamente estudadas para aplicações em diversas áreas do conhecimento como, por exemplo, em encapsulamento de remédios, proteção de espécies biológicas sensíveis ao ambiente em que se encontra, e catálise (NIU; LU, 2015). Estas estruturas oferecem algumas vantagens sobre os seus homólogos sólidos: são mais leves, reduzem o consumo de material e os custos.

Na catálise, a aplicação de nanoestruturas ocas surge como uma alternativa promissora e isso se deve ao fato que esses materiais apresentam

alta área metálica ativa por volume total de metal utilizado. Nas nanoestruturas ocas, tanto a superfície externa quanto a superfície interna da nanoestrutura podem servir de área metálica exposta para a reação. Diferentemente, em uma estrutura análoga sólida, apenas a superfície externa está em contato com o meio reacional. Para exemplificar a diferença entre a área de uma nanoestrutura oca e a área de uma estrutura análoga sólida, a Figura 6A apresenta uma esfera de raio “R”, representando uma nanoesfera, e a Figura 6B mostra uma estrutura similar com interior vazio de raio externo “R” e raio interno “r” (a diferença entre o raio externo “R” e o raio interno “r” corresponde à espessura da parede), representando uma nanocasca. A razão entre as áreas ( $A_{\text{nanocasca}}/A_{\text{nanoesfera}}$ ) equivale a  $(R+r)^2/R^2$ . Assim, fica claro que a área exposta de uma estrutura oca é sempre maior que a da estrutura análoga sólida, exceto em situações em que a estrutura oca não permite a entrada ou saída de reagentes e/ou produtos. Nestes casos, as áreas metálicas ativas das estruturas oca e sólida são equivalentes. Além disso, quando comparados os volumes das nanoestruturas, a razão entre os volumes da nanocasca e da nanoesfera ( $V_{\text{nanocasca}}/V_{\text{nanoesfera}}$ ) equivale a  $(R-r)^3/R^3$ . Portanto, o volume de uma estrutura oca é sempre menor que o da sua correspondente sólida. A alta área metálica ativa das estruturas ocas auxilia na promoção do desempenho catalítico, uma vez que a velocidade de reação ( $r$ ) corresponde a  $r = k(T).f(C_i)$ , onde  $r$  é geralmente uma função da temperatura,  $T$ , e da concentração dos reagentes,  $C_i$ , e  $k(T)$  é a constante de velocidade, descrita pela Equação de Arrhenius. Pela Equação de Arrhenius, tem-se que:  $k = k_0.e^{(-E_a/RT)}$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases e, segundo a teoria das colisões,  $k_0$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência e é proporcional ao número de colisões que pode levar à ocorrência de reação (no caso de reações catalíticas,  $k_0$  é proporcional à concentração de sítios ativos ou à área metálica) e  $\exp(-E_a/RT)$  representa a fração de colisões que resulta em reação. Além disso, o menor volume das estruturas ocas leva a uma redução de custos na síntese dos catalisadores. O impacto financeiro é ainda maior quando se trata de catalisadores à base de metais nobres. A Pt, por exemplo, tem sido extensivamente empregada como catalisador em uma variedade de transformações químicas, e em muitos casos, a substituição deste metal por um outro menos nobre não resulta em desempenho catalítico satisfatório. Isto ocorre, por exemplo, nos ânodos de células a combustível, em

que catalisadores de Pt apresentam atividades catalíticas superiores quando comparadas as de outros metais (KAKATI et al., 2014). Entretanto, em função da disponibilidade restrita de Pt, seu custo é elevado, o que, em muitos casos, inviabiliza sua aplicação em processos catalíticos. Por esta razão, abordagens que permitam reduzir a carga de Pt, como as nanoestruturas ocas sem, contudo, comprometer seu desempenho catalítico, são altamente desejáveis.



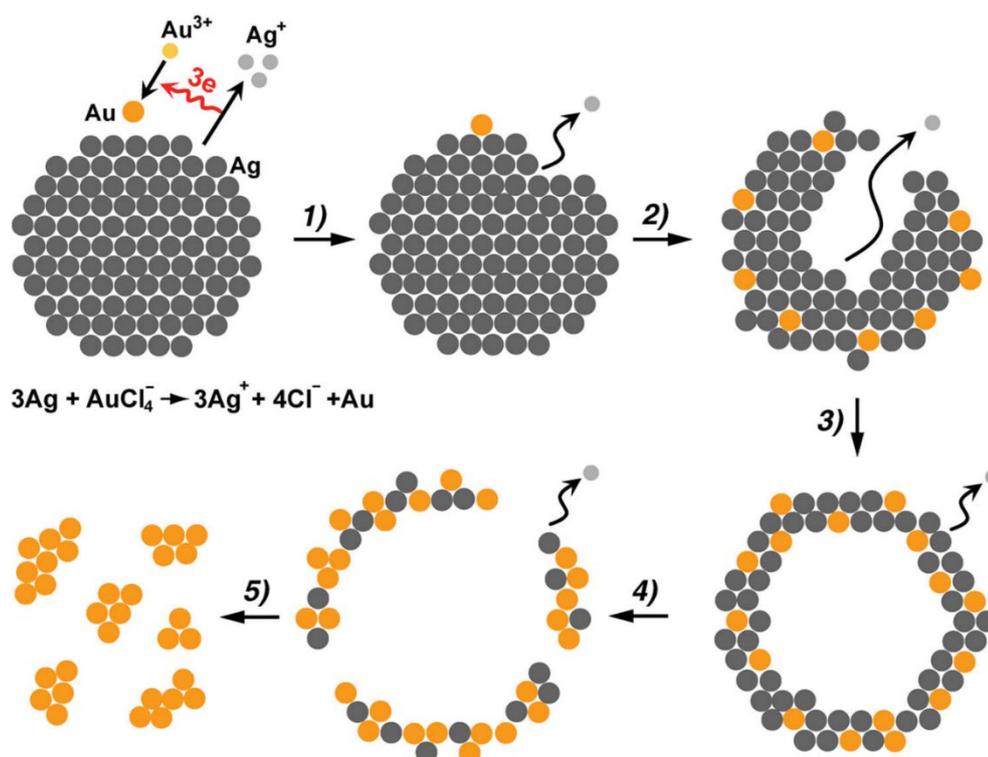
**Figura 6.** (A) Nanoesfera de raio “R” e (B) nanocasca de raio externo “R” e raio interno “r”.

Diversos métodos como deposição química direta, adsorção química na camada de superfície, e substituição galvânica tem sido utilizados na síntese de nanoestruturas com interiores vazios (LOU; ARCHER; YANG, 2008). Destes métodos, a abordagem baseada na reação de substituição galvânica tem se destacado como uma rota simples, eficaz e versátil para obter nanoestruturas com controle de tamanho, forma geométrica, espessura de parede, morfologia e composição (XIA et al., 2013). A substituição galvânica é um processo eletroquímico que envolve a oxidação de um metal (comumente conhecido como template químico de sacrifício) por íons de outro metal, que possuem potencial de redução maior (processo redox). Ao entrar em contato com a solução, o template de sacrifício é oxidado e dissolvido, enquanto os íons do segundo metal são reduzidos e depositados na superfície exterior do template. Esta reação simples pode ser empregada para gerar uma grande variedade de nanoestruturas metálicas, e está limitada apenas pela diferença entre os potenciais de redução dos dois metais.

O primeiro trabalho reportado envolvendo a síntese de nanoestruturas por meio da reação de substituição galvânica foi desenvolvido no início deste século pelo grupo de Younan Xia (SUN; MAYERS; XIA, 2002). Posteriormente, diversos outros grupos realizaram sínteses de nanoestruturas baseadas nesta abordagem. Este método possibilita a síntese e aplicação de nanoestruturas metálicas com diferentes características de estrutura interna, composição e morfologia (XIA et al., 2013). Em particular, as composições elementares das nanoestruturas estão relacionadas com as quantidades de template químico de sacrifício e de precursor metálico adicionados ao meio reacional. Elas podem ser controladas simplesmente alterando-se a proporção entre a quantidade de precursor e a quantidade de template. Já as mudanças na estrutura interna ocorrem em função da oxidação e dissolução de átomos em locais específicos do template de sacrifício, que dependem da diferença entre as reatividades químicas e/ou blindagens de certas regiões, cobertas por uma camada de um segundo metal, depositado durante a substituição galvânica. Como resultado, a estrutura final é tipicamente um invólucro poroso, cuja espessura pode ser facilmente controlada variando-se a quantidade do(s) precursor(es) adicionado(s) à solução reacional. Finalmente, a morfologia das nanoestruturas ocas se assemelha estreitamente à do template original, com um ligeiro aumento das dimensões. Portanto, a substituição galvânica é uma via fácil e versátil para a síntese de uma ampla variedade de nanoestruturas multifuncionais avançadas com tamanhos e formas rigorosamente controlados, interiores vazios, paredes porosas e composições elementares controladas.

Reações de substituição galvânica são usualmente empregadas em diversos processos. Em baterias de baixo custo, por exemplo, ocorrem reações redox entre Zn e  $MnO_2$ . A descrição deste processo é comumente encontrada nos livros de química convencional e as transformações decorrentes das reações entre Zn e  $MnO_2$  podem ser observadas a olho nu. Quando o processo ocorre em escala nanométrica, entretanto, os mecanismos envolvidos não são tão evidentes quando comparados ao mecanismo convencional. Sun, Mayers e Xia (SUN et al., 2002) estudaram as etapas que ocorrem em processos em escala nanométrica. Quando uma solução aquosa de  $HAuCl_4$  é adicionada a uma suspensão aquosa de nanopartículas de Ag, a substituição galvânica se

processa imediatamente em locais com maior energia de superfície (nos defeitos e falhas de empilhamentos, por exemplo) (HONG et al., 2012). Como resultado, átomos de Ag são oxidados e dissolvidos na solução, gerando um pequeno buraco na superfície da nanopartícula. Ao mesmo tempo, os elétrons liberados migram rapidamente para as espécies  $\text{AuCl}_4^-$ , gerando átomos de Au através de uma reação de redução. Os átomos de Au recém-formados tendem a se depositar sobre a superfície da nanopartícula de Ag (passo 1 na Figura 7) (SUN; XIA, 2004). A deposição leva à formação de uma camada fina e incompleta de Au na superfície de cada uma das nanopartículas, que pode impedir que a Ag, abaixo do Au depositado, reaja com o  $\text{AuCl}_4^-$ . Como resultado, o pequeno orifício formado servirá como local primário para a dissolução contínua de Ag. A abertura permite também que todas as espécies envolvidas na reação (por exemplo,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{AuCl}_4^-$ ) difundam-se para o exterior da cavidade. Assim, ocorre a formação de uma liga com a Ag subjacente (passo 2 na Figura 7), termodinamicamente mais estável em relação a uma mistura de Au e Ag segregados (SHI; ZHANG; CAI, 2000). No final, forma-se uma nanoestrutura, caracterizada por um interior oco (passo 3 na Figura 7). O desaparecimento de pequenos orifícios no material, formando uma casca invólucra, pode ser atribuído à deposição contínua de Au na superfície e/ou ao processo de transferência de massa, como a difusão lateral de átomos de Au através da superfície (SUN; XIA, 2004). Além disso, a espessura do invólucro e o tamanho da parte vazia dependem não só do tamanho do template de sacrifício, mas também da relação estequiométrica entre Ag e  $\text{Au}^{3+}$ . Se mais  $\text{HAuCl}_4$  é adicionado ao sistema reacional, o  $\text{AuCl}_4^-$  causará o processo *dealloying* da prata na casca formada (XIA et al., 2013). Este processo, que consiste na lixiviação seletiva de um metal da liga, resulta num aumento da energia livre de superfície, gerando pequenos buracos nas cascas a fim de reduzir o nível de energia. Além disso, o processo *dealloying* aumenta o tamanho do orifício, gerando assim nanoestruturas ocas com paredes porosas (passo 4 na Figura 7), conhecidas vulgarmente como *nanocages* (SKRABALAK et al., 2008). O processo de *dealloying* completo faz com que as *nanocages* entrem em colapso, formando pequenos fragmentos de Au puro (passo 5 na Figura 7).



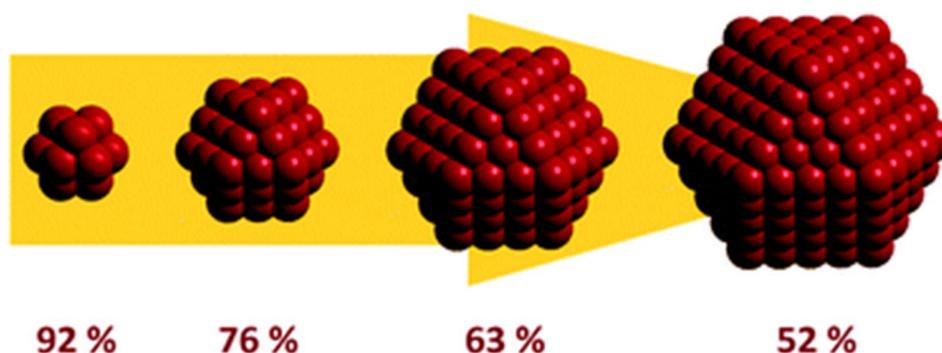
**Figura 7.** Esquema representativo do mecanismo envolvendo o processo de reação galvânica entre as nanopartículas de Ag e  $\text{HAuCl}_4$  em solução aquosa (XIA et al., 2013)

Nanoestruturas metálicas em forma de nanotubos, nanocascas, nanocubos, nanocubos truncados e outras geometrias podem obtidas via reação de substituição galvânica (XIA et al., 2013). Dentre estas estruturas, para catálise heterogênea não eletroquímica, a síntese e a aplicação de nanotubos e nanocascas se destacam. Estas estruturas não perdem suas características físicas ao serem sintetizadas em quantidades maiores, o que permitem serem aplicadas como catalisadores heterogêneos convencionais. Por outro lado, nanocubos, por exemplo, são estruturas altamente instáveis, dificultando sua síntese em maiores escalas, inviabilizando sua aplicação em catálise não eletroquímica (sendo usualmente aplicada em eletrocatalise, devido este sistema utilizar pequenas quantidades de catalisadores). Desta forma, para este trabalho será sintetizado e aplicado nanocascas e nanotubos como a fase metálica ativa na reação de oxidação de CO.

#### **2.2.4. Propriedades catalíticas de nanoestruturas metálicas**

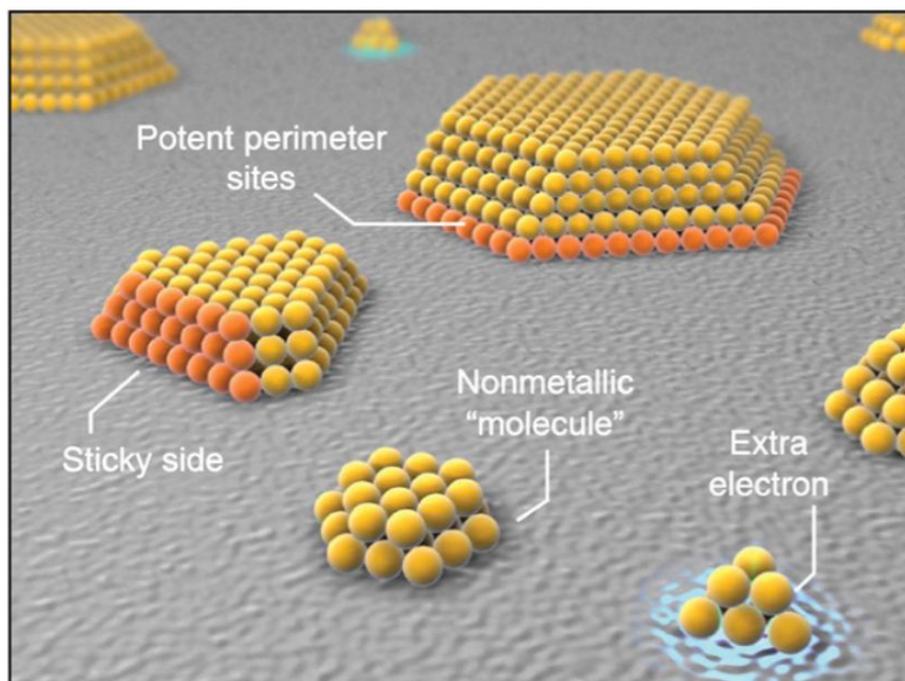
Nanopartículas metálicas apresentam propriedades singulares, que podem resultar na otimização da atividade catalítica para uma dada reação. Diversos trabalhos tem correlacionado, por exemplo, a atividade catalítica com o tamanho das partículas metálicas (BAEZA et al., 2014; HARUTA, 1997; SONSTROM; BAUMER, 2011; TSUJI et al., 2006). Desde as observações experimentais de Haruta e colaboradores (HARUTA, 1997; HARUTA et al., 1987, 1989) sobre o aumento dramático da atividade catalítica de nanopartículas de ouro suportadas em óxidos em relação a superfícies estendidas de Au, esforços consideráveis têm sido dedicados à síntese controlada e à caracterização de nanoestruturas e à investigação da influência do tamanho das nanopartículas na atividade catalítica em diversas reações. Sanstrom e Baumer (SONSTROM; BAUMER, 2011) mostraram que a medida que o tamanho de nanoestruturas octaédricas decresce, a porcentagem de átomos superficiais aumenta, como pode ser exemplificado pela Figura 8-A. A maior razão entre a área superficial e o volume da partícula resulta em um aumento da área metálica exposta para reação. Assim, com a diminuição do tamanho de partícula, há um aumento do número de sítios ativos disponíveis para a reação se processar. A morfologia superficial da nanopartícula também pode alterar a área metálica ativa. Nanopartículas que expõem superfícies rugosas podem apresentar maior área metálica ativa que nanopartículas que expõem superfícies lisas devido à sua própria característica morfológica. Desta forma, o tamanho de partícula e a rugosidade superficial das partículas desempenham um papel importante na otimização da atividade catalítica.

*Decrescimento da razão entre área superficial e volume*



**Figura 8.** Decrescimento da razão entre área superficial e volume para nanoestruturas em forma de octaedros (SONSTROM; BAUMER, 2011).

Além do aumento da área superficial ativa, diversas outras características das nanoestruturas também podem influenciar a atividade catalítica em função da diminuição do tamanho das partículas (CHO, 2003). As principais características são: (i) o comportamento não metálico de pequenas partículas (efeito quântico de tamanho), (ii) a presença de elevadas quantidades de átomos de baixa coordenação, como dobras (em inglês *kinks*) e degraus (em inglês *steps*) (iii) o excesso de carga eletrônica, e (iv) interações entre as nanopartículas e o suporte, como mostra a representação de nanoestruturas de Au na Figura 9.

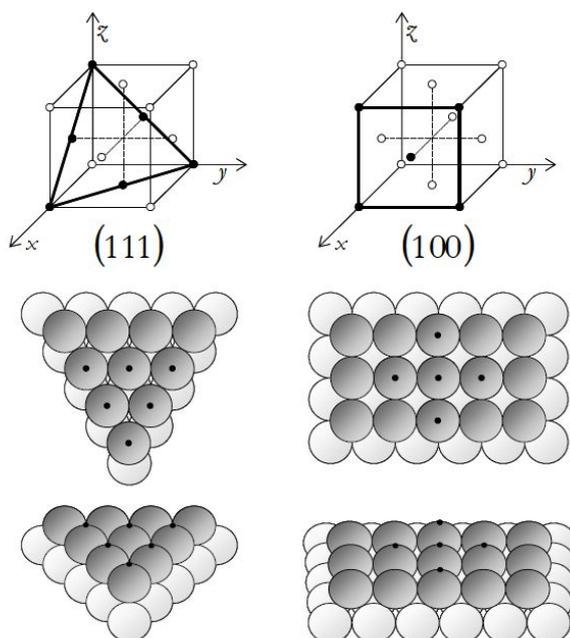


**Figura 9.** Nanoestruturas de Au com destaque a características que podem aumentar a atividade catalítica (CHO, 2003).

O número de coordenação corresponde ao número de átomos ao redor de um determinado átomo. Por exemplo, um átomo situado em um defeito superficial tem menos átomos vizinhos que um átomo em um terraço atômico. Portanto, o número de coordenação de um átomo em um defeito superficial é menor que o de um átomo em um terraço atômico. De acordo com a literatura, a atividade de um átomo aumenta em função da diminuição do seu número de coordenação (LEBEDEVA et al., 2002; WANG; BAI; XIONG, 2015) e, em linhas gerais, a maior atividade dos átomos menos coordenados se deve à maior disponibilidade de elétrons não compartilhados com os átomos vizinhos. Com o decréscimo do tamanho de partícula, o número de defeitos superficiais aumenta (WANG; BAI; XIONG, 2015), resultando no aumento da quantidade de átomos de baixa coordenação e, conseqüentemente, no aumento da carga eletrônica, que podem influenciar a atividade catalítica, como mencionado no parágrafo anterior.

É importante destacar que a presença de átomos de baixa coordenação está relacionada não apenas com o tamanho da partícula, como foi tratado até aqui, mas também com a sua geometria, visto que geometrias diferentes expõem

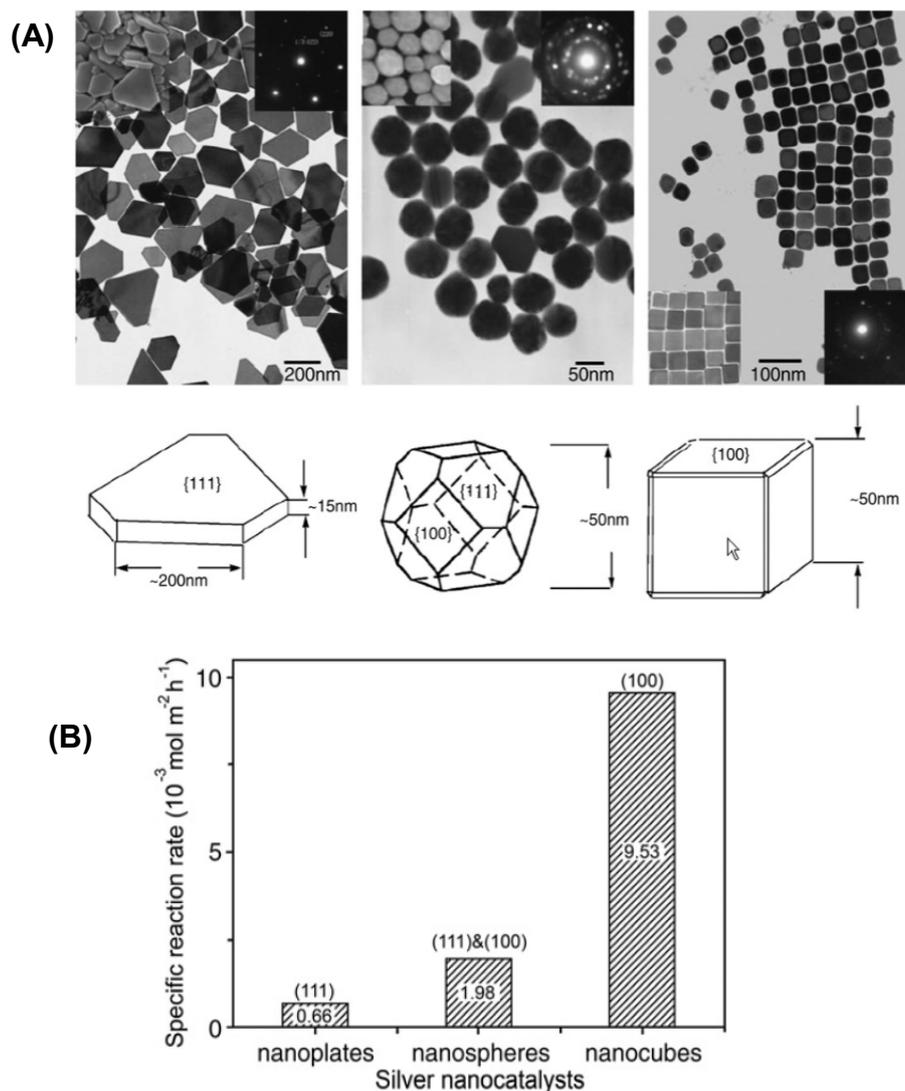
planos com distintos arranjos atômicos superficiais, que, por sua vez, apresentam átomos com números de coordenação particulares. Por exemplo (e como pode ser observado na Figura 10), um plano  $\{111\}$  de um cristal cúbico de face centrada, como a Pt, apresenta arranjo atômico hexagonal (WANG; BAI; XIONG, 2015). Um átomo da superfície de um plano  $\{111\}$  está, portanto, coordenado a seis átomos na camada de átomos em que se encontra e a outros 3 átomos na camada de átomos de baixo, totalizando 9 átomos vizinhos (número de coordenação = 9). Diferentemente, um átomo da superfície de um plano  $\{100\}$  está ligado a 4 átomos na camada de átomos em que se encontra a outros 4 átomos na camada de átomos de baixo, totalizando 8 átomos vizinhos (número de coordenação = 8). Assim, um átomo superficial de um arranjo atômico  $\{100\}$  tem número de coordenação menor que um átomo superficial de um arranjo atômico  $\{111\}$ .



**Figura 10.** Representação esquemática dos planos de um cristal cúbico de face centrada e modelos de bolas referentes às faces de baixos índices de Miller (111) e (100) (GOMES, 2007).

A Figura 11 (XU et al., 2006) mostra nanoestruturas de Ag com diferentes geometrias, em particular nanoplanos triangulares truncados, esferas truncadas e cubos, e seus respectivos desempenhos catalíticos para a oxidação de CO. Verifica-se nesta figura que catalisadores de Ag com diferentes geometrias

expõem facetas cristalinas distintas e apresentam taxas de conversão particulares para a reação de oxidação de CO. Especificamente a Ag em forma de plano, que expõe preferencialmente facetas cristalinas {111}, resulta em uma atividade catalítica inferior quando comparada à Ag em forma de esfera truncada, que expõe um mistura de facetas cristalinas {111} e {100}, e à Ag em forma de cubo, que expõe facetas cristalinas {100}. O melhor desempenho da Ag em forma de cubo pode ser explicado pela maior quantidade de sítios de baixa coordenação presentes nas facetas {100}. Neste sentido, o controle da geometria, e conseqüentemente do arranjo atômico superficial e da quantidade de sítios com baixa coordenação, é um parâmetro importante na otimização da atividade catalítica.



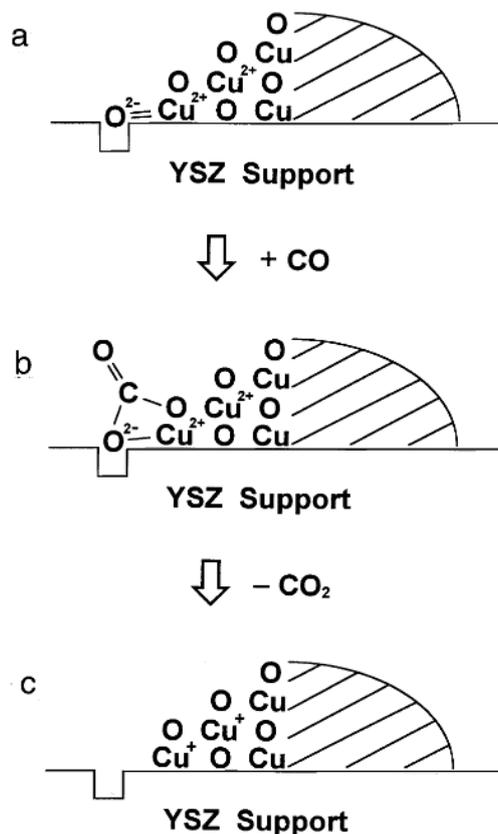
**Figura 11.** (A) Imagens de MET de nanoplanos triangulares truncados (esquerda), esferas truncadas (meio), e cubos (direita) de Ag. (B) Taxa de oxidação de CO sobre as nanoestruturas de Ag com diferentes geometrias de r(XU et al., 2006).

KIELY, 2013; RASHKEEV et al., 2007). Além da função de suportar mecanicamente estas estruturas, os óxidos também podem auxiliar na estabilização das nanoestruturas metálicas, que estão ancoradas nestes suportes. Em geral, nanoestruturas metálicas são altamente instáveis em função de suas elevadas energias de superfície. Quando submetidas a temperaturas altas, as nanoestruturas metálicas tendem a se aglomerar, atingindo assim níveis de energia mais baixos, que são termodinamicamente mais estáveis. Entretanto, a aglomeração das nanoestruturas leva a um aumento do tamanho de partícula e, conseqüentemente, a alterações das propriedades catalíticas, o que em muitos casos pode ser desinteressante. Na presença de um suporte óxido, a aglomeração das nanoestruturas pode ser minimizada (HUSSAIN et al., 2015) e isso se deve principalmente à interação metal-suporte, que, muitas vezes, é mais forte que a interação partícula-partícula (ZAERA, 2013). Desta forma, suportes óxidos podem melhorar a estabilidade térmica das nanoestruturas, auxiliando na manutenção de suas características estruturais (tamanho e geometria, por exemplo). Adicionalmente, a interação metal-suporte permite alterar o mecanismo e a cinética da reação devido às mudanças nas propriedades químicas do suporte e do metal (CAMPBELL; PEDEN, 2005; DOW; HUANG, 1996; PACCHIONI, 2003). O aumento da atividade catalítica na oxidação de CO e em outras reações, promovido pela interação metal-suporte, pode ser considerado como um resultado de cooperação e sinergia entre o metal e o suporte. Nas proximidades da interface entre as partículas metálicas e o suporte pode surgir novos centros ativos, que são comumente conhecidos como vacâncias de oxigênio (DOW; HUANG, 1996). Pode-se dizer que a vacância de oxigênio é uma impressão digital da estrutura eletrônica do óxido (PACCHIONI, 2003). A perda de um átomo de oxigênio da estrutura do óxido (do bulk ou da superfície) resulta em dois elétrons presos localizados no centro da cavidade (CAMPBELL; PEDEN, 2005). Desta forma, o lugar ocupado pelo ânion  $O^{2-}$  na estrutura do óxido é ocupado por dois elétrons livres. A presença dos elétrons livres na vacância torna estes locais como sítios altamente ativos para adsorção

de moléculas eletronegativas, como é o caso do oxigênio (DOW; HUANG, 1996). Na reação de oxidação de CO, as vacâncias de oxigênio desempenham um papel importante na otimização catalítica, pois o oxigênio é facilmente adsorvido nas vacâncias enquanto que o metal depositado sobre o suporte favorece a adsorção do CO. Como as vacâncias são formadas normalmente nas proximidades da interface entre as partículas metálicas e o suporte, os componentes adsorvidos podem interagir entre si, permitindo a formação de CO<sub>2</sub>. A equação 2.3 e 2.4 e a Figura 12 exemplificam este fenômeno. No esquema proposto pelos autores (Figura 12), a etapa A consiste na adsorção do oxigênio na vacância do suporte YSZ (zircônia estabilizada com ítria, do inglês yttria-stabilized zirconia) (Equação 2.3), a etapa B consiste na adsorção do CO na superfície do metal ativo (no caso CuO) e sua interação com o oxigênio adsorvido na vacância, e a etapa C consiste na dessorção da molécula de CO<sub>2</sub>, retornando ao estado inicial do catalisador (Equação 2.4).



Onde:  $\text{O}_{SL}$  é o oxigênio de superfície;  $\text{□}_S$  é a vacância de oxigênio.



**Figura 12.** Mecanismo de oxidação de CO sobre CuO/YSZ. ( $\square$ ) vacâncias de oxigênio (DOW; HUANG, 1996).

A presença de elevadas quantidades de vacâncias de oxigênio no suporte favorece o material apresentar maior capacidade de armazenamento de oxigênio em relação aos materiais que apresentam baixa quantidade ou não apresentam vacâncias de oxigênio, pois como discutido anteriormente as vacâncias apresentam um ambiente eletrônico favorável para a adsorção de  $O_2$ . A capacidade de armazenamento de oxigênio, por sua vez, está diretamente relacionada com a presença de oxigênios de superfície que são susceptíveis em participar da reação catalítica, pois são os oxigênios de maior mobilidade do suporte óxido. A capacidade de armazenamento de oxigênio pode ser calculada expondo o material a um fluxo de hidrogênio sob temperaturas baixas/médias (dependente da redutibilidade do material) para que apenas os óxidos de superfície sejam reduzidos e, então, o material é reoxidado expondo-o a um fluxo de  $O_2$  na mesma temperatura que ele foi reduzido permitindo, assim, calcular o volume de oxigênio consumido. Estes oxigênios de superfície de maior mobilidade no suporte podem favorecer a otimização do desempenho catalítico em reações de oxidação, pois o oxigênio da rede pode atuar como espécie reagente, participando da reação de oxidação e sendo continuamente substituído pelo oxigênio da corrente de alimentação do reator. Nesta situação, a reação se processa segundo o mecanismo de Mars e Van Krevelen (MARS; VAN KREVELEN, 1954), que é comumente aceito em reações de oxidação sobre óxidos metálicos. Neste mecanismo, a oxidação de CO sobre  $CeO_2$ , por exemplo, se dá por meio da redução do  $Ce^{4+}$  e ocorre ao mesmo tempo em que se processa a reação de oxidação do  $Ce^{3+}$  pelo  $O_2$  proveniente do fluxo de alimentação do reator (Equações 2.5 e 2.6). Desta forma, a oxidação da molécula pode ocorrer por duas rotas: (i) pelo oxigênio de alimentação e (ii) pelo oxigênio da rede cristalina do suporte óxido. Quanto maior a mobilidade de oxigênio de um óxido, mais facilmente o oxigênio pode deixar a rede e interagir com a espécie a ser oxidada. Este mecanismo reacional pode permitir, portanto, que a reação de oxidação se processe em temperaturas de operação relativamente menores. Assim, a escolha de óxidos com elevada mobilidade de oxigênio, como  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $PrO_2$  (HE; DAI; AU, 2004), é importante para a otimização da atividade catalítica em reações de oxidação.



A mobilidade de oxigênio pode ser otimizada pelas vacâncias de oxigênio, pois permitem um maior armazenamento de oxigênio na estrutura, como discutido no parágrafo anterior, porém esta propriedade pode ser também otimizada pela interação metal-suporte. Sabe-se que a deposição de nanopartículas de metais nobres sobre suportes óxidos favorece a mobilidade do oxigênio da rede, pois pode ocorrer a transferência de elétrons entre as nanopartículas metálicas e os oxigênios de maior mobilidade do suporte. He, Dai e Au (HE; DAI; AU, 2004) relatam que a deposição de um metal sobre o  $\text{CeO}_2$  promove a difusão de oxigênios da estrutura bulk do  $\text{CeO}_2$  para a superfície, o que permite que o processo redox entre  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ocorra mais facilmente. Entretanto, detalhes dos motivos pelos quais houve a promoção da quantidade de oxigênio de maior mobilidade no material não são retratados pelos autores. O entendimento exato dos fenômenos que permitem os oxigênios de superfície dos óxidos se tornarem mais reativos, favorecendo interagir com as espécies reagentes e deixar a rede cristalina, ainda não é muito bem estabelecido na literatura. Wu e colaboradores (WU et al., 2014) relatam que pode ocorrer um deslocamento de densidade eletrônica das partículas metálicas suportadas para locais mais próximos dos oxigênios da rede que se encontram na interface entre o metal e o suporte. Este fenômeno pode ocorrer, pois os átomos de oxigênio possuem elevada eletronegatividade, o que permite que eles desloquem a densidade eletrônica para próximos de si e, conseqüentemente, se tornem mais reativos para a reação catalítica. Larsen e Linc (LAURSEN; LINIC, 2006), por sua vez, estudaram o papel dos suportes óxidos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ) em catalisadores de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  através de estudos teóricos do funcional da densidade (do inglês density functional theory – DST) com cálculos termodinâmicos *ab initio* e mostraram que o deslocamento da densidade eletrônica, promovido pela interação metal-suporte, pode seguir o sentido inverso como discutido anteriormente. Os autores mostraram que, quando os catalisadores são

expostos a um ambiente inerte, a densidade eletrônica é transferida do suporte óxido para o Au, formando  $Au^{\delta-}$ . Quando os catalisadores são submetidos às condições catalíticas de oxidação (ambiente oxidante), como a oxidação de CO por exemplo, existe uma força motriz que promove a oxidação do  $Au^{\delta-}$  para  $Au^{\delta+}$ . Nesta situação, o oxigênio de alimentação interage fortemente com o  $Au^{\delta-}$ , através da transferência de carga do  $Au^{\delta-}$  para o orbital  $2\pi^*$  do  $O_2$ . Desta forma, o ambiente eletrônico resultante favorece a adsorção de moléculas como o CO e propileno, por exemplo, sobre a superfície do  $Au^{\delta+}$  resultante, permitindo que as reações de oxidação ocorram em menores temperaturas. Neste trabalho, os autores citam ainda que quando a partícula de ouro é depositada sobre o óxido, formam-se as vacâncias de oxigênio. Nesta situação, há uma redistribuição eletrônica no óxido, o que favorece a adsorção de  $O_2$  de alimentação e um maior armazenamento de oxigênio. Os trabalhos citados acima mostram claramente que a interação metal-suporte promove a formação de vacâncias, aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio e promove maior mobilidade de oxigênio estrutural, e sabe-se que estas propriedades são importantes para otimização do desempenho catalítico em reações de oxidação. Entretanto, ainda é muito complexo entender como cada uma destas variáveis podem atuar de forma singular no mecanismo reacional.

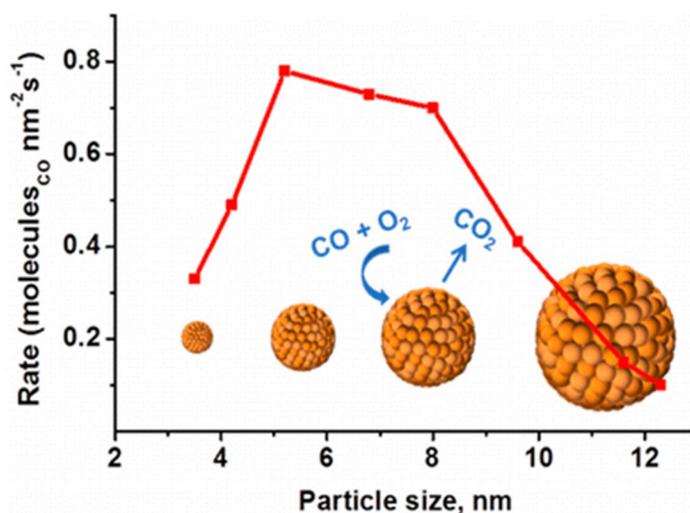
Em resumo, o tamanho e a geometria das nanoestruturas metálicas, bem como a natureza química das partículas e do suporte desempenham um papel determinante nas reações catalíticas. No entanto, a relação exata entre esses parâmetros e desempenho catalítico pode ser dependente do sistema e do catalisador aplicado. Assim, claramente, uma compreensão sistemática dos fatores que controlam a atividade de materiais para uma dada reação é essencial para que catalisadores com características específicas possam ser projetados e desenvolvidos, otimizando assim o processo de interesse. Na próxima seção, serão apresentados alguns dos principais avanços e desafios a serem superados no entendimento das relações entre as propriedades de nanoestruturas controladas e o desempenho catalítico destes materiais na oxidação de CO em fase gasosa.

### 2.3. Oxidação de CO sobre nanoestruturas controladas

Estudos mostram que catalisadores de Pt com formas bem definidas (octaedros, cubos, tetraedros, entre outras) apresentam desempenho catalítico superior aos apresentados por catalisadores de Pt disponíveis comercialmente (CHEN et al., 2009). Long e colaboradores (LONG et al., 2011) observaram que nanocascas de Pt-Pd exibem melhor desempenho na oxidação de CO quando comparadas às nanopartículas convencionais de Pt-Pd e às nanopartículas monometálicas de Pt e Pd. O mesmo comportamento tem sido evidenciado para a reação de oxidação de metanol. Guo, Dong e Wang (GUO; DONG; WANG, 2010) investigaram esta reação sobre (i) nanodentridas de Pt-Pd dispersas em grafeno e (ii) catalisadores convencionais de Pt/C e observaram que as nanodentritas de Pt-Pd dispersas em grafeno apresentaram o melhor desempenho catalítico. Estes resultados indicam que a aplicação de materiais com formas controladas e interiores vazios leva à otimização do desempenho catalítico em reações de oxidação. Entretanto, não se pode descartar a contribuição de efeitos de outra natureza (derivados, por exemplo, da natureza química e física do suporte e das partículas metálicas) na resposta catalítica destes materiais.

Efeitos associados aos óxidos, empregados como suportes para nanoestruturas metálicas, foram reportados anteriormente. Wang e colaboradores (WANG; WANG; LIU, 2014) exploraram a oxidação de CO sobre nanopartículas de Pt suportadas em nanolamelas de  $WO_3$  e em nanopartículas de  $WO_3$  (sem forma definida). Neste trabalho, a Pt suportada em nanolamelas de  $WO_3$  apresentou atividade catalítica superior à Pt suportada em nanopartículas de  $WO_3$ . O melhor desempenho catalítico foi atribuído à capacidade das nanolamelas de  $WO_3$  de promover maior dispersão da Pt, resultando numa maior interação metal-suporte, reduzindo, assim, a força de adsorção do CO na superfície do metal e promovendo uma atividade catalítica melhorada. Em outro trabalho, investigou-se o impacto do tamanho das partículas de óxidos na oxidação de CO (IABLOKOV et al., 2015). Esferas de  $Co_3O_4$  com tamanhos entre 3 e 11 nm foram empregadas neste estudo. O melhor

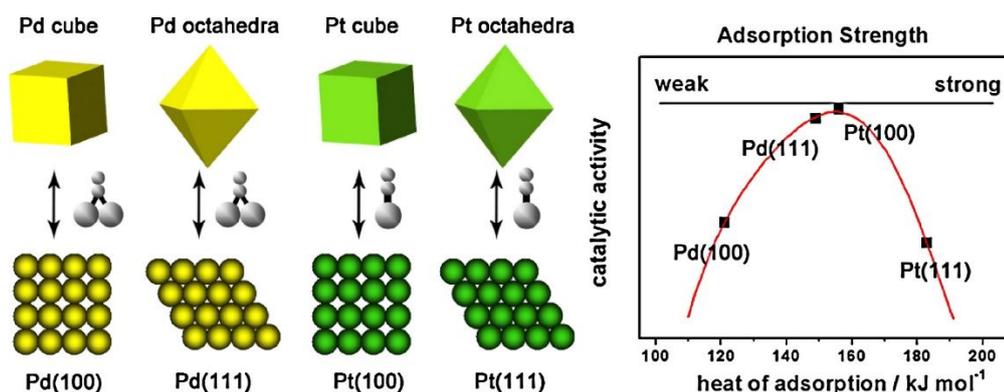
desempenho foi alcançado por esferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diâmetro entre 5 e 8 nm. As velocidades de reação foram comparativamente menores para nanopartículas com diâmetro menor que 5 nm e maior que 8 nm, como mostra a Figura 13. Além da influência da forma e do tamanho das partículas do suporte, observou-se que a fase do óxido também interfere na atividade catalítica dos materiais. Liang e colaboradores (LIANG et al., 2008) estudaram  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  em formas de nanobastões. Durante a síntese, o  $\text{MnO}_2$  pode formar diferentes tipos de polimorfos, como os  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . Estes materiais formam canais com diferentes dimensões que podem adsorver diferentemente os gases reagentes, permitir uma maior ou menor difusão dos componentes nos canais e, conseqüentemente, apresentar diferentes atividades catalíticas. Em particular, a oxidação de CO sobre os materiais sintetizados pelos autores diminuiu na seguinte ordem:  $\alpha$ - $\text{MnO}_2 \approx \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2$ . Os autores relacionaram estes resultados com a capacidade dos materiais de serem parcialmente reduzidos de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e re-oxidados de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{MnO}_2$ , voltando ao seu estado de oxidação inicial.



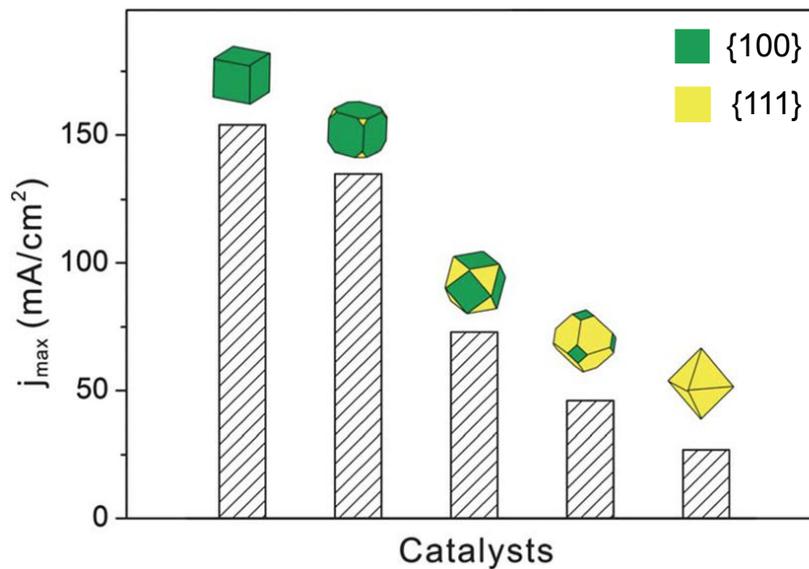
**Figura 13.** Variação da taxa de oxidação de CO em função do tamanho das esferas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (IABLOKOV et al., 2015)

Com respeito à fase ativa, há evidências de que a composição química das nanoestruturas influencie a atividade catalítica na oxidação de CO. Zhou e colaboradores (ZHOU et al., 2006) mostraram que nanodendritas de Au-Pt (a Pt em torno de um núcleo de ouro) promoveram um aumento da tolerância da Pt ao envenenamento por CO e, conseqüentemente, promoveram um melhor desempenho catalítico quando comparadas à Pt pura. Além disso, diversos estudos mostram que a atividade catalítica de nanoestruturas metálicas aplicadas à oxidação de CO depende fortemente da superfície de contato entre as moléculas reagentes e a fase ativa (JIN et al., 2012; SUN; XIA, 2002; WANG et al., 2013; XIA et al., 2009). A dependência da atividade catalítica com as facetas expostas em nanoestruturas controladas aplicadas à reação de oxidação de CO foi estudada por Wang e colaboradores (WANG et al., 2013). Neste trabalho, os autores sintetizaram cubos e octaedros monometálicos de Pt e Pd. Como apresentado esquematicamente na Figura 14, os cubos expõem preferencialmente facetas {100} e os octaedros expõem preferencialmente facetas {111}. Para Pt, as nanoestruturas em formas de cubo apresentaram o melhor desempenho, enquanto, para Pd, o melhor desempenho foi exibido pelas nanoestruturas em formas de octaedro. Estes resultados foram relacionados com a energia de adsorção do CO na superfície dos materiais (obtidos por espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier – Espectros DRIFT). Segundo os autores, baseado no modelo estabelecido pelo Blyholder (BLYHOLDER, 1964), os espectros de DRIFT de adsorção de CO sobre superfícies metálicas são amplamente utilizados como uma ferramenta poderosa para investigar a interação entre moléculas de CO e a superfície do metal. Os autores observaram que, nas condições investigadas, a força de adsorção de CO foi mais fraca sobre os cubos de Pt e Pd que expõem facetas {100} do que sobre octaedros de Pt e Pd que expõem facetas {111}. Desta forma, para Pt a interação entre o CO e as partículas octaédricas mostrou-se tão forte a ponto de bloquear ou envenenar a superfície do catalisador, impedindo que a reação de oxidação a CO<sub>2</sub> se processe. Por outro lado, para Pd, a força de adsorção do CO sobre as partículas cúbicas foi insuficiente para promover satisfatoriamente a reação de oxidação. Em princípio, era de se esperar que as partículas cúbicas, que expõem preferencialmente facetas {100}, fossem mais ativas que as partículas octaédricas, que expõem

preferencialmente facetas {111}, porque, como mencionado anteriormente na Seção 2.2.4, os átomos de um plano {100} apresentam número de coordenação menor que os átomos de um plano {111} e, portanto, são mais ativos. Este comportamento foi observado no estudo da oxidação de CO sobre nanoestruturas de Ag em forma de nanoplanos triangulares truncados, esferas truncadas e cubos (XU et al., 2006), citado na Seção 2.2.4. Naquele trabalho, o desempenho catalítico dos materiais seguiu a seguinte ordem: cubos > esfera truncada > nanoplanos triangulares. A mesma tendência foi observada por Jin e colaboradores (JIN et al., 2012) em um estudo sobre o efeito da natureza da faceta exposta em materiais à base de Pd na reação de oxidação de ácido fórmico. Estes autores sintetizaram nanoestruturas de paládio em forma de cubo, cubos truncados e octaedro, expondo, desta forma, diferentes densidades de facetas {100} e {111} e eles verificaram que a atividade catalítica para oxidação de ácido fórmico aumentou em função do aumento da densidade de facetas expostas do tipo {100}, seguindo a seguinte ordem: cubo > cubo truncado > octaedro (Figura 15). Os trabalhos citados acima mostram claramente que a interpretação do desempenho catalítico de materiais nanoestruturados aplicados à oxidação de CO e a outras reações é complexa e deve ser feita com muita cautela, levando-se em conta uma análise detalhada de todas as variáveis de sistema.



**Figura 14.** Dependência da atividade catalítica na oxidação de CO com o calor de adsorção nos planos cristalinos da Pt e Pd. (WANG et al., 2013)



**Figura 15.** Oxidação do ácido fórmico sobre nanoestruturas de Pd em forma de cubo, cubo truncado e octaedro, que expõem diferentes proporções de facetas {100} e {111} (JIN et al., 2012).

Como a aplicação de nanoestruturas controladas à oxidação de CO é uma linha de pesquisa relativamente nova em catálise, diversas questões permanecem em aberto e devem ser exploradas para haja um avanço no entendimento das relações entre as características dos materiais e seus desempenhos catalíticos. O efeito do suporte catalítico na reação de oxidação de CO em fase gasosa, por exemplo, ainda não é muito bem compreendido. Na maioria dos trabalhos que tratam deste tema, vários parâmetros que interferem diretamente na atividade do catalisador, como o diâmetro de partícula, a área ativa e a densidade de facetas expostas, variam ao mesmo tempo em que as nanoestruturas metálicas são dispersas em óxidos distintos. Desta forma, a diferença em termos de desempenho catalítico não pode ser atribuída exclusivamente aos diferentes suportes, mas a um somatório de efeitos relacionados com as mudanças nas propriedades destes materiais. Para transpor esta e outras dificuldades, neste trabalho, serão empregadas metodologias de síntese para a obtenção de catalisadores com características controladas e estes catalisadores serão aplicados à oxidação de CO. Em particular, serão investigados de forma independente os impactos da área ativa, facetas expostas e diferentes suportes, como será detalhado na próxima seção.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos gerais**

Visto que a síntese de nanoestruturas com geometrias e tamanhos controlados possibilitam a realização de estudos para avaliar a influência das propriedades estruturais no desempenho catalítico de materiais e considerado a importância de se estudar a reação de oxidação de CO, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar nanoestruturas de AgPt em forma de cascas e tubos com superfícies lisas e rugosas dispersas em óxidos para serem aplicadas como catalisadores na reação de oxidação de CO.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- I. Sintetizar sementes de Ag em forma de esferas e fios via método poliol, para servir como templates químicos de sacrifício;
- II. Sintetizar nanocascas com superfícies lisas (NCL) e rugosas (NCR) e nanotubos com superfícies lisas (NTL) e rugosas (NTR) de AgPt através da abordagem baseada na reação de substituição galvânica, utilizando os templates químicos de sacrifício de Ag sintetizados na etapa 1;
- III. Ancorar as nanoestruturas sintetizadas na etapa 2 em óxido de silício, resultando em 4 catalisadores à base de AgPt: NCL/SiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub>. Além disso, ancorar as NCR em óxidos de alumínio, titânio e cério (NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub>, respectivamente), resultando num total de 7 catalisadores.
- IV. Investigar a reação de oxidação de CO sobre os catalisadores de AgPt NCR/SiO<sub>2</sub>, AgPt NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgPt NCR/TiO<sub>2</sub> e AgPt NCR/CeO<sub>2</sub>, obtidos na etapa 3, e avaliar o efeito suporte no desempenho catalítico destes materiais;

- V. Investigar a reação de oxidação de CO sobre os catalisadores de AgPt NCL/SiO<sub>2</sub>, AgPt NCR/SiO<sub>2</sub>, AgPt NTL/SiO<sub>2</sub> e AgPt NTR/SiO<sub>2</sub>, sintetizados na etapa 3 e avaliar o efeito da morfologia no desempenho catalítico destes materiais.

## 4. MÉTODOS

### 4.1. Reagentes utilizados

- Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , 99%, Sigma-Aldrich);
- Polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich, M.M. 55,000 g/mol);
- Polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich, M.M. 10,000 g/mol);
- Etileno glicol (EG, 99.8%, Sigma-Aldrich);
- Ácido cloroplátinico hexaidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 37.50\%$  base de Pt, Sigma-Aldrich);
- Hidroquinona ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , 99%, Vetec);
- Ácido clorídrico (HCl, 37%, Sigma-Aldrich);
- Sílica CAS Number 14808-60-7 (Sigma-Aldrich);
- Céria CAS Number 1306-38-3 (Sigma-Aldrich);
- Alumina CAS Number 1344-28-1 (Sigma-Aldrich);
- Titânia CAS Number 13463-67-7 (Sigma-Aldrich);

### 4.2. Síntese dos catalisadores

#### 4.2.1. Síntese das esferas de Ag

Aplicando-se a metodologia de síntese de nanoestruturas, baseada no processo poli-ol (RODRIGUES et al., 2015), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP) foram dissolvidos em 37,5 mL de etileno glicol (EG).  $\text{AgNO}_3$  (200 mg, 1,2 mmol) foram adicionados à solução contendo o PVP e o EG, misturando-se até a dissolução completa. A solução resultante foi aquecida a 125 °C e mantida por

2,5 horas nesta temperatura. O aparecimento de um coloração amarela-esverdeada foi observado. Resfriou-se a solução até temperatura ambiente e, por fim, diluiu-se a solução em 125 mL de água.

#### **4.2.2. Síntese dos fios de Ag**

Empregando-se o método de síntese de nanoestruturas, baseado no processo poliol (DE OLIVEIRA; ANDO; CAMARGO, 2013), 5 mL de EG foram pré-aquecidos a 140 °C e mantidos nesta temperatura por uma hora com agitação vigorosa. A seguir adicionou-se 0,2 mL de uma solução de HCl 3 mM (em etileno glicol). Após 10 min, 3 mL de uma solução de AgNO<sub>3</sub> 94 mM e 3 mL de uma solução de PVP 147 mM (ambos em EG) foram, simultaneamente, adicionados gota a gota na mistura. Manteve-se a mistura reacional na temperatura de 140 °C por 12 h sob agitação constante, obtendo-se neste intervalo uma suspensão de coloração bege. O sistema reacional foi resfriado até a temperatura ambiente.

#### **4.2.3. Síntese das nanocascas de AgPt de superfícies lisas (NCL)**

Aplicando-se a abordagem baseada na reação de substituição galvânica (XIA et al., 2013), uma mistura contendo 5 mL de solução aquosa de PVP (0,1 % em massa) e 1 mL da suspensão de nanoesferas de Ag, previamente sintetizada, foi agitada a 100 °C por 10 min em um balão de fundo redondo de 25 mL. Então, 2 mL de uma solução de PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>(aq) 5 mM foi adicionada gota a gota. A reação processou-se em 100 °C por 1 h.

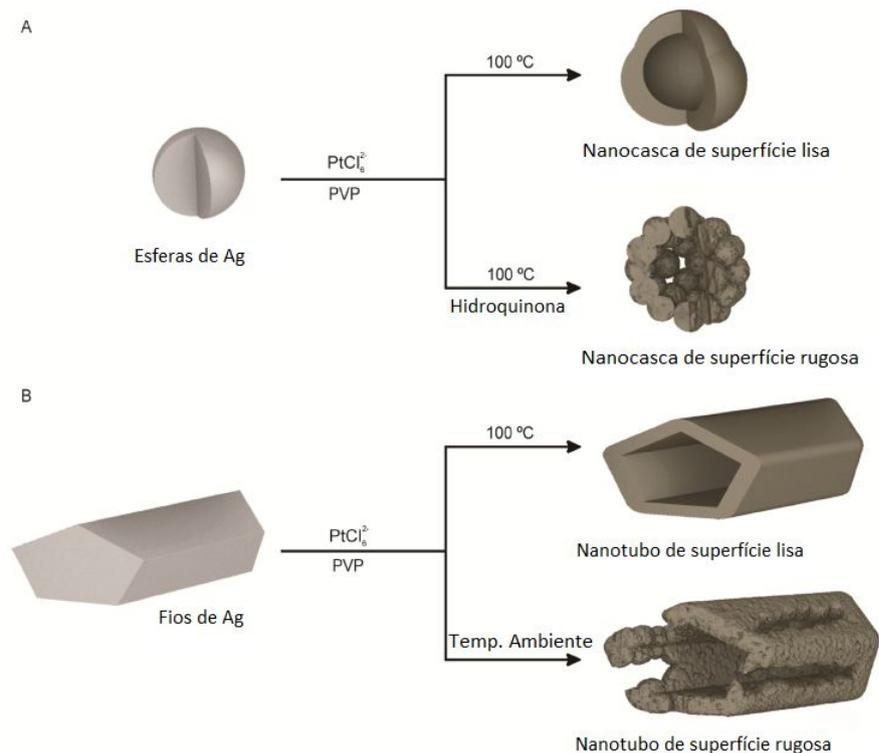
#### **4.2.4. Síntese das nanocascas de AgPt de superfícies rugosas (NCR)**

Usando-se a abordagem baseada na reação de substituição galvânica (XIA et al., 2013), uma mistura contendo 9,4 mL de solução aquosa de PVP (0,3 % em massa) e 60 µL da suspensão de nanoesferas de Ag, previamente sintetizada, foi agitada em 100 °C por 10 min em um balão de fundo redondo de 25 mL. Então, 0,1 mL de solução aquosa de hidroquinona 30 mM foram adicionados à mistura reacional. Após 30 segundos, acrescentou-se 47,8 µL de  $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$  12 mM. . Depois de 1 hora, a reação foi interrompida, colocando-se a mistura reacional em um frasco contendo gelo.

#### **4.2.5. Síntese dos nanotubos com superfícies lisas ou rugosas (NTL e NTR)**

Para a síntese dos nanotubos de superfície lisa (NTL), uma mistura contendo 5 mL de solução aquosa de PVP (0.1 % em massa) e 1 mL da suspensão de fios de Ag, previamente sintetizada, foi agitada em 100 °C por 10 min em um balão de fundo redondo de 25 mL. Então, 2 mL de solução de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  1 mM foram adicionados gota a gota à mistura. A reação ocorreu em 100 °C por 1 h. O mesmo procedimento foi realizado para a síntese dos nanotubos de superfícies rugosas (NTR), exceto que a reação ocorreu em temperatura ambiente.

Um esquema ilustrativo da síntese de todas nanoestruturas pode ser observado na Figura 16.



**Figura 16.** Esquema ilustrativo da síntese das nanocascas de superfícies lisas e rugosas a partir das esferas de Ag (A) e dos tubos de superfícies lisas e rugosas a partir dos fios de Ag (B).

Após as sínteses, as nanoestruturas de AgPt foram lavadas duas vezes com solução supersaturada de  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  e três vezes com água. As etapas de lavagem foram seguidas por etapas de centrifugação a 12000 rpm e remoção do sobrenadante. Depois do procedimento de limpeza, as nanoestruturas de AgPt foram suspensas em 10 mL de solução aquosa de PVP (0,3 % em massa).

#### 4.2.6. Síntese das nanoestruturas de AgPt suportadas em óxidos

A incorporação das nanoestruturas de AgPt nos óxidos, fixando-se a massa de Pt em 1% da massa total, foi realizada utilizando-se a abordagem de impregnação úmida (JIANG, 2006). Tipicamente, a suspensão contendo as nanoestruturas de AgPt foi adicionada a um béquer contendo o óxido comercial. A mistura resultante foi agitada em temperatura ambiente por 24 h. Então, o material sólido foi lavado duas vezes com etanol. As etapas de lavagem foram

seguidas por etapas de centrifugação a 7000 rpm e remoção do sobrenadante. Após o procedimento de limpeza, os catalisadores foram secos em 120 °C por 2 h, obtendo-se, assim, os catalisadores de AgPt/óxidos.

Os catalisadores de AgPt/óxidos foram empregados em 2 estudos: estudo do efeito do suporte catalítico (1) e estudo do efeito da morfologia de partículas de AgPt (2) na reação de oxidação de CO. Para o estudo do efeito do suporte catalítico na reação de oxidação de CO, as nanocascas rugosas foram incorporadas em 4 óxidos distintos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>, obtendo-se ao final 4 catalisadores: NCR/SiO<sub>2</sub>, NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub>. Para o estudo do efeito da morfologia na reação de oxidação de CO, as 4 nanoestruturas sintetizadas foram dispersas apenas em SiO<sub>2</sub>, resultando em 4 catalisadores distintos: NCL/SiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub>.

### **4.3. Caracterizações dos catalisadores**

Nesta seção serão apresentados alguns conceitos relacionados com as técnicas empregadas para as caracterizações dos catalisadores e detalhes experimentais das análises realizadas.

#### **4.3.1. Microscopia eletrônica**

Um microscópio tem a função principal de ampliar imagens de objetos que se encontram em escalas de tamanho muito pequenas. De modo geral na microscopia eletrônica um feixe de elétrons é emitido sobre a amostra, sofrendo diversos tipos de espalhamentos, que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra. Neste trabalho, para obter informações de tamanhos e formas das partículas, as nanopartículas de AgPt foram caracterizadas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e microscopia eletrônica de varredura por transmissão com detector de campo escuro de alto ângulo (STEM-HAADF).

As imagens de MET foram obtidas utilizando um microscópio JEOL 1010 operando a 80 kV ou um microscópio JEOL JEM2100 operando a 200 kV. As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM6330F operando a 5 kV. As imagens de STEM-HAADF foram obtidas utilizando um microscópio FEI TECNAI G2 F20 operando a 200 kV.

#### **4.3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (do inglês, *energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS) é uma técnica essencial para a caracterização de materiais. Nela, um feixe de elétrons é incidido sobre uma amostra de catalisador, ocorrendo a excitação dos elétrons mais externos dos átomos e permitindo, assim, que eles alcancem níveis mais elevados de energia. Quando os elétrons retornam à sua posição inicial, liberam a energia adquirida na excitação, que é emitida com comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Cada elemento químico possui elétrons com uma determinada energia e, desta forma, é possível determinar os elementos químicos presentes no ponto de incidência do feixe. O diâmetro reduzido do feixe permite uma análise pontual e a determinação da composição do catalisador mesmo em amostras que possuem partículas na escala nanométrica.

O uso em conjunto do EDX-STEM é de grande importância na caracterização de nanoestruturas. Enquanto o microscópio proporciona imagens nítidas das nanoestruturas, o EDX permite a identificação imediata dos componentes químicos presentes na nanoestrutura analisada. Além da identificação dos metais, o equipamento permite ainda realizar o mapeamento da distribuição de elementos químicos ao longo da nanoestrutura, gerando mapas composicionais de determinados elementos. Neste trabalho, empregou-

se a técnica de EDX-STEM para caracterizar as nanoestruturas de AgPt sintetizadas, utilizando o equipamento FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20, que opera a 200 kV, e está situado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Para as análises de EDX-SEM, as amostras foram preparadas utilizando-se dispersões aquosas das nanoestruturas depositadas sobre uma grade de cobre revestida por carbono. A utilização desta técnica de caracterização permitiu mapear quimicamente a Ag e a Pt presentes ao longo das nanoestruturas.

#### **4.3.3. Redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>)**

A redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) é aplicada para medir o consumo de H<sub>2</sub> proveniente de um fluxo gasoso, associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura à taxa constante de alimentação de H<sub>2</sub>. Os perfis de RTP-H<sub>2</sub> mostram o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura. Os resultados de análises de RTP-H<sub>2</sub> permitem avaliar espécies redutíveis presentes na amostra, temperaturas de reduções e interações entre o metal e o suporte.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas no aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232, equipado com detector de condutividade térmica. Nestas análises, 50 mg de amostra foram expostas a um fluxo gasoso (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de 30 mL min<sup>-1</sup> a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até alcançar a temperatura de 1000 °C.

#### **4.3.4. Espectroscopia de emissão óptica com plasma (ICP-OES)**

A espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) é uma técnica analítica que permite a quantificação de elementos químicos em diversos tipos de amostras por meio da detecção da radiação

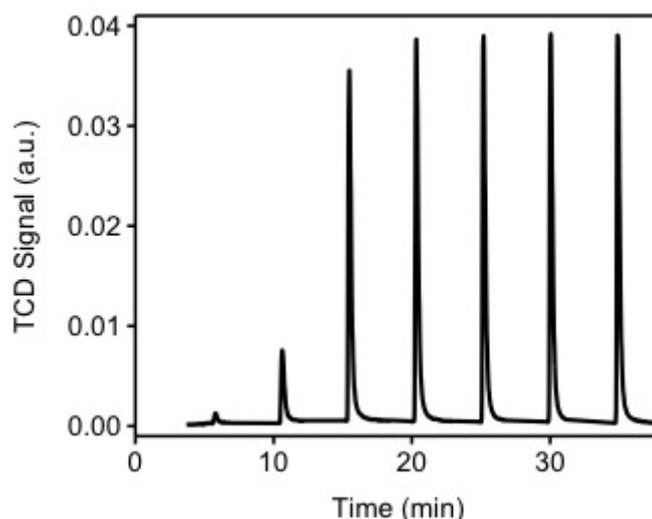
eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. O princípio fundamental da espectrometria de emissão atômica baseia-se na propriedade que os átomos possuem de emitir radiação eletromagnética quando são submetidos a determinadas condições. A ionização dos elementos a serem analisados é realizada pelo plasma indutivo de argônio. O plasma, que apresenta temperatura na região de 7000 K a 10000 K, possui energia suficiente para promover a excitação da maior parte dos elementos químicos, permitindo, assim, a análise de uma ampla faixa de analitos.

O ICP-OES foi utilizado neste trabalho para se obter as percentagens atômicas de Ag e Pt nas nanoestruturas sintetizadas, utilizando o equipamento Spectro Arcos da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

#### **4.3.5. Quantificação de área metálica ativa por pulsos de H<sub>2</sub>.**

A quantificação de sítios ativos de Pt pode ser realizada via quimissorção de H<sub>2</sub> através de pulsos gasosos (com volume definido, utilizando um *loop* com volume previamente calibrado) contendo o H<sub>2</sub>. Antes da análise de quimissorção de H<sub>2</sub>, primeiramente, o material deve ser tratado com hidrogênio em temperatura elevada para reduzir os óxidos presentes na amostra. Em seguida, a amostra é exposta a um fluxo de gás inerte para a remoção do H<sub>2</sub> remanescente. Ainda sob atmosfera inerte, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente e, a seguir, exposta a sucessivos pulsos de H<sub>2</sub> (com volume conhecido) até que ocorra a saturação da superfície do catalisador. A Figura 17 exhibe o comportamento da área do pico do H<sub>2</sub> adsorvido em função do número de pulsos injetados. Como pode ser observado, a área do pico de gás adsorvido aumenta em função do aumento do número de pulsos de gás até atingir a saturação da superfície pelo hidrogênio. Então, a área do pico passa a ser constante e o processo é interrompido (não há mais adsorção de H<sub>2</sub> pelo material). A quantidade total de H<sub>2</sub> adsorvida na superfície do metal é o somatório da diferença entre o volume do pulso injetado e o volume de H<sub>2</sub> não adsorvido. Uma vez determinada a quantidade total de H<sub>2</sub> adsorvido na superfície do metal, a área ativa metálica do catalisador pode ser calculada considerando-se a área

superficial de Pt igual a 0,08 nm<sup>2</sup>/átomo, a densidade da Pt igual a 21,45 g cm<sup>-3</sup> e a razão entre os átomos de Pt e os átomos de H igual a 1 (reação 4.1).



**Figura 17.** Pulsos de H<sub>2</sub> quimissorção de H<sub>2</sub>.

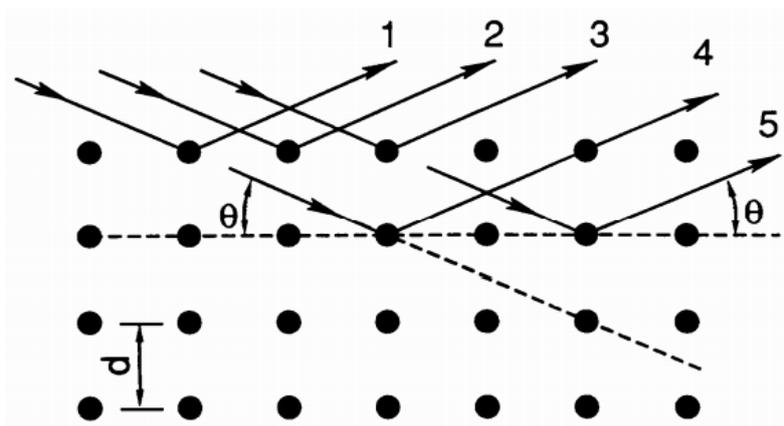
No presente trabalho, foram realizados experimentos de quimissorção de H<sub>2</sub> sobre as nanoestruturas sintetizadas, visando a determinação das respectivas áreas ativas. Nestes experimentos, utilizou-se um equipamento Micrometrics Chemisorb 2705 contendo detector de condutividade térmica. Tipicamente, 0,1 g de catalisador foram aquecidos em 125 °C com fluxo de N<sub>2</sub> e permaneceram nesta temperatura por 1h. O sistema foi então aquecido a 500 °C e mantido por 1 h sob um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> para remover compostos orgânicos remanescentes e, então, resfriado até a temperatura ambiente. A amostra foi aquecida a 550 °C sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e mantida nestas condições por 80 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente sob fluxo de N<sub>2</sub>. Finalmente, ela foi exposta a pulsos H<sub>2</sub> até que o consumo de H<sub>2</sub> cessou.

#### 4.3.6. Difratomia de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Na catálise, o DRX possibilita a determinação de distâncias interatômicas, fases cristalinas, diâmetro médio dos cristalitos e contaminantes nas amostras analisadas. Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (dispersão ou espalhamento coerente). Após a colisão com o elétron, o fóton de raios X muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e a mesma energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas a do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fases entre os espalhamentos se tornam periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) irão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Equação 4.2) e exemplificada na Figura 18.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

onde  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



**Figura 18.** Difração de raios X

As análises de DRX dos catalisadores utilizados neste trabalho foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex com varredura de 10° a 80°, a velocidade de varredura igual a 2° min<sup>-1</sup>, utilizando radiação CuK $\alpha$ , com filtro de níquel.

#### 4.3.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode gerar informações químicas e estrutural do material analisado. A técnica, consiste na utilização de uma fonte monocromática de luz que, ao atingir o material em análise, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. O espalhamento de luz de mesma energia, denominado espalhamento elástico, não é de interesse neste caso. O espalhamento de luz de energia diferente com relação à energia do feixe incidente, denominado espalhamento inelástico, traz informações sobre a composição química do material por meio da diferença entre a energia incidente e a energia espalhada. Na prática, um feixe de radiação laser monocromática de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E = h\nu$  ou  $E = h.c.\lambda^{-1}$ ).

<sup>1</sup>). A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando. A frequência de vibração está relacionada, por exemplo, com (i) a geometria molecular do material, (ii) a interação entre as espécies químicas presentes no material e (iii) a interação entre as espécies químicas do material e o ambiente. Esta técnica permite, ainda, obter informações sobre as vacâncias de oxigênios no material, que, por sua vez, são propriedades importantes dos catalisadores porque auxiliam no melhor desempenho catalítico em reações de oxidação.

Neste trabalho, os espectros Raman foram adquiridos utilizando um microscópio Raman (WITEC alpha 300R) equipado com um laser de 532 nm e um detector CCD. Os experimentos foram realizados em condições de temperatura e pressão ambiente e compreenderam o intervalo de número de onda de 100  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Num experimento típico, um feixe de laser com potência igual a 5  $\text{m W cm}^{-2}$  foi focado em uma alíquota de catalisador de ~ 5 mg, utilizando uma lente de ampliação de 20x e um acessório de retro espalhamento. Empregou-se a espectroscopia Raman para investigar as vacâncias de oxigênio dos óxidos na ausência e na presença de nanoestruturas de AgPt ancoradas sobre eles.

#### **4.3.8. Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)**

A capacidade de armazenamento de oxigênio (do inglês, *oxygen storage capacity*, OSC) é uma técnica que permite quantificar o oxigênio presente na superfície de um material, ou seja, os oxigênios mais reativos do catalisador. O armazenamento de oxigênio está diretamente relacionado com as propriedades redox e com a mobilidade de oxigênio do material. Esta técnica consiste em expor a amostra a uma atmosfera redutora e submetê-la a uma taxa de aquecimento até que se atinja a temperatura de redução das espécies oxidadas presentes no material. Nesta temperatura, a amostra é exposta a pulsos de  $\text{O}_2$  até a saturação da superfície pelo  $\text{O}_2$ . Nesta situação, não se observa mais o consumo de  $\text{O}_2$ , assim como foi mostrado na Figura 17 para os experimentos de quimissorção de  $\text{H}_2$ .

O consumo total de O<sub>2</sub> corresponde à capacidade de armazenamento de O<sub>2</sub> do material ou aos oxigênios mais reativos na superfície do catalisador. Assim, repetindo-se diversas vezes o procedimento descrito acima (uma etapa de redução seguida por uma etapa de oxidação), é possível avaliar a estabilidade do material em armazenar oxigênio como uma função do aumento do número de ciclos de redução/oxidação.

Para avaliar a capacidade de armazenamento de oxigênio do CeO<sub>2</sub> e do AgPt/CeO<sub>2</sub>, as análises de OSC foram realizadas utilizando-se um equipamento Micrometrics Chemisorb 2705 contendo detector de condutividade térmica. Tipicamente, 0,1 g de catalisador foram aquecidos em 600 °C com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> (10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) e permaneceram nesta temperatura por 1h. Finalmente, a amostra foi exposta a pulsos de O<sub>2</sub> até que o consumo de O<sub>2</sub> cessou. As análises foram realizadas três vezes sobre a mesma amostra para avaliar a estabilidade do catalisador em realizar o processo redox.

#### **4.3.9. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS)**

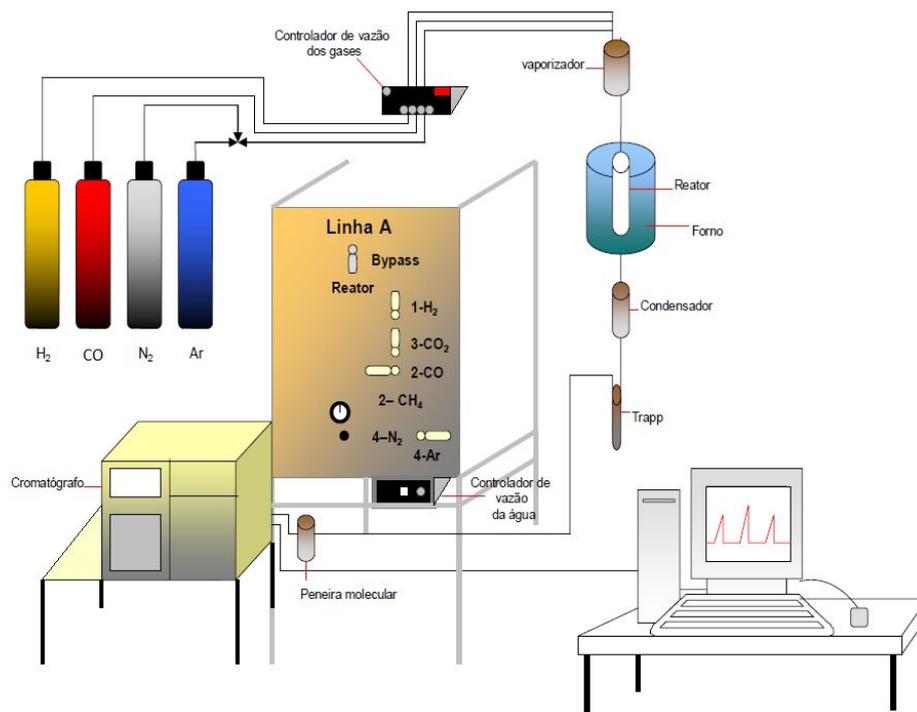
A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-VIS) utiliza-se de radiações eletromagnéticas, cujos comprimentos variam entre 200 a 780 nm. Quando aplicado esse tipo radiação sobre a amostra em análise, ocorre excitação de elétrons, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10<sup>-8</sup> s, sendo que, em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Quando se trata de espectroscopia de absorção (transmissão) UV-VIS, refere-se a este último tipo de relaxação, isto é, sem re-emissão de luz. As bandas de absorção podem ser caracterizadas por dois parâmetros fundamentais: a posição e a intensidade. A posição corresponde normalmente ao “λ” da radiação eletromagnética responsável pela transição eletrônica, enquanto que a intensidade depende,

entre outros fatores, da energia dos orbitais moleculares e probabilidade de transição.

Os espectros de UV-VIS deste trabalho foram obtidos a partir de suspensões aquosas contendo as nanoestruturas de AgPt, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-1700. Esta análise foi aplicada a fim de obter espectros de extinção da banda associada à ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *localized surface plasmon resonance*, LSPR) das sementes de Ag.

#### **4.4. Ensaios catalíticos**

Os ensaios catalíticos foram realizados em uma linha de reações em fase gasosa acoplada a um cromatógrafo para análise de gases (VARIAN 4500) equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD). O sistema é esquematizado na Figura 19. As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases da saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias, com objetivo de alternar o percurso dos gases a serem analisados. Os gases foram separados por três colunas, sendo duas PORAPAK-N (para reter H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e uma Peneira Molecular 13X (para reter CO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). Os gases separados pelas colunas foram encaminhados aos TCDs, tendo He e N<sub>2</sub> como gases de arraste. A vazão dos gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais.



**Figura 19.** Esquema da linha de reações do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos

A reação de oxidação de CO sobre os catalisadores de AgPt/óxidos (óxidos =  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ ) foi realizada sob pressão atmosférica. Os catalisadores (50 mg) foram pré-tratados *in situ* em 500 °C sob fluxo de ar (20% de  $\text{O}_2$ ) de 30 mL  $\text{min}^{-1}$  por 1 h, seguido por fluxo de  $\text{H}_2$  de 30 mL  $\text{min}^{-1}$  por 1 h. Os catalisadores foram, então, resfriados até 200 °C e expostos à mistura de gases reagentes composta por 4% CO, 12 %  $\text{O}_2$  e 84%  $\text{N}_2$ , num fluxo total de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ . Os testes catalíticos foram realizados num intervalo de temperatura entre 150 °C a 330 °C.

A conversão do CO ( $X_{\text{CO}}$ ) em todas as reações foi calculada segundo a Equação 4.3.

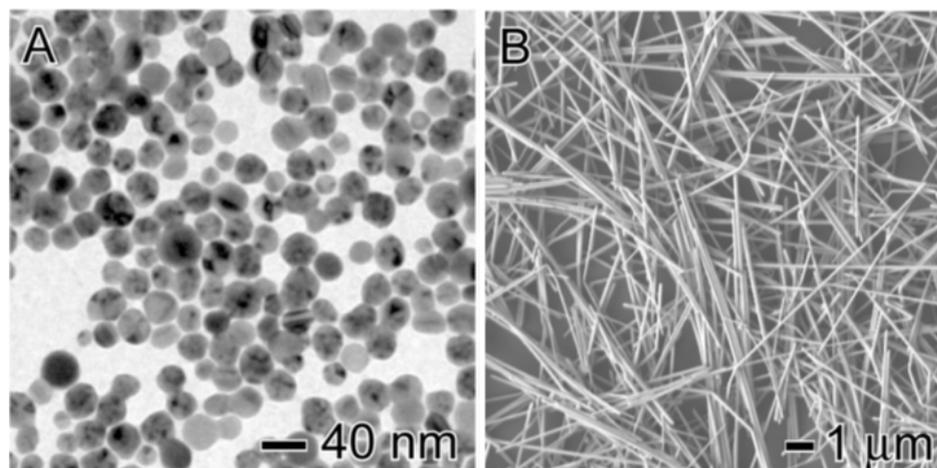
$$X_{\text{CO}} (\%) = \frac{CO_{\text{entrada}} - CO_{\text{saída}}}{CO_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.3)$$

onde  $X_{\text{CO}} (\%)$  = percentagem de conversão de CO;  $CO_{\text{entrada}}$  = fluxo molar de entrada de CO; e  $CO_{\text{saída}}$  = fluxo molar de saída de CO.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

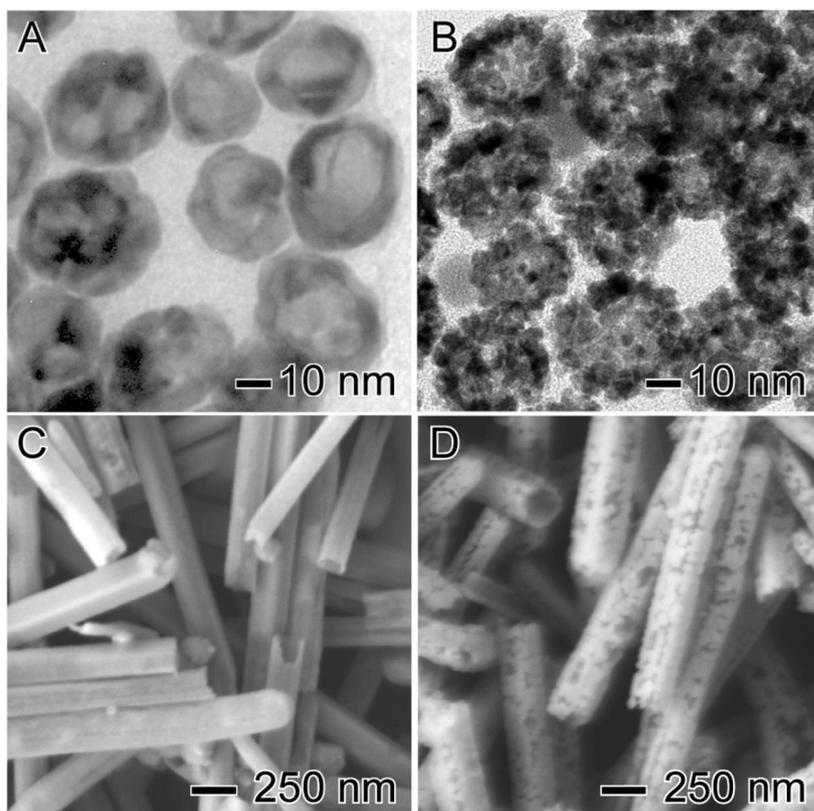
### 5.1. Síntese e caracterização das nanoestruturas de AgPt

Os estudos relacionados com o efeito do suporte catalítico e da morfologia das nanoestruturas na reação de oxidação de CO se iniciaram com a síntese das esferas e fios de Ag pelo processo poliol. Como pode ser observado pelas imagens de MEV e MET (Figura 20), as esferas e os fios exibiram tamanhos e formas bem definidos. As esferas apresentaram diâmetro médio de  $34 \pm 3$  nm e os fios apresentaram largura média de  $153 \pm 15$  nm e comprimento superior a 1  $\mu$ m. Após a síntese das sementes de Ag, as esferas e os fios foram utilizados como templates químicos de sacrifício para a síntese dos nanomateriais de AgPt com interiores vazios e morfologias de superfície controlada. As esferas de Ag foram empregadas como templates para a síntese das nanocascas de AgPt com superfícies lisas ou rugosas e os fios de Ag foram usados para sintetizar os nanotubos de AgPt de superfícies lisas ou rugosas. A estratégia experimental empregada para controlar as morfologias superficiais foi baseada na reação de substituição galvânica entre as sementes de Ag e o precursor de Pt ( $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$ ). Quando a reação de substituição galvânica foi processada na presença de PVP a 100 °C, formaram-se nanocascas de superfície lisa. Por outro lado, a adição de hidroquinona como agente redutor auxiliar à mistura reacional contendo esferas de Ag levou à formação de nanocascas de superfície rugosa. A síntese dos tubos de AgPt com morfologias de superfícies controladas foi alcançada simplesmente alterando a temperatura de reação durante a substituição galvânica na presença de PVP. Os nanotubos com superfícies lisas foram obtidas à 100 °C, enquanto que os nanotubos com superfícies rugosas foram produzidos à temperatura ambiente.



**Figura 20.** Imagem de MET para as nanoesferas de Ag (A) e imagem de MEV para os fios de Ag (B)

A Figura 21A-D mostra imagens de MEV e MET de nanocascas de superfície lisa (Fig. 21A), nanocascas de superfície rugosa (Fig. 21B), nanotubos de superfície lisa (Fig. 21C) e nanotubos de superfície rugosa (Fig. 21D). As nanoestruturas de AgPt exibiram formas e tamanhos bem definidos e se mostraram relativamente monodispersas. As nanocascas com superfícies lisas e rugosas de AgPt (Fig. 21A e 21B, respectivamente) apresentaram diâmetro médio de  $36 \pm 2$  nm e  $48 \pm 3$  nm, e espessura de casca de 7 e 10 nm, respectivamente. É importante notar que as nanocascas de superfície rugosa são formadas por várias ilhas Pt com  $\sim 6$  nm de diâmetro. Os interiores vazios das nanocascas podem ser claramente visualizados nas imagens de MET pelo contraste massa-espessura (regiões mais brilhantes no centro de cada partícula). Os nanotubos de AgPt com superfícies lisas e rugosas (Fig. 21C e 21D, respectivamente) apresentaram diâmetro médio de  $198 \pm 15$  nm e  $186 \pm 18$  nm e espessura de parede de 45 e 47 nm, respectivamente,



**Figura 21.** Imagens de MET (A e B) e MEV (C e D) de nanoestruturas de AgPt em forma de (A) nanocascas lisas, (B) nanocascas rugosas, (C) nanotubos lisos e (D) nanotubos rugosos

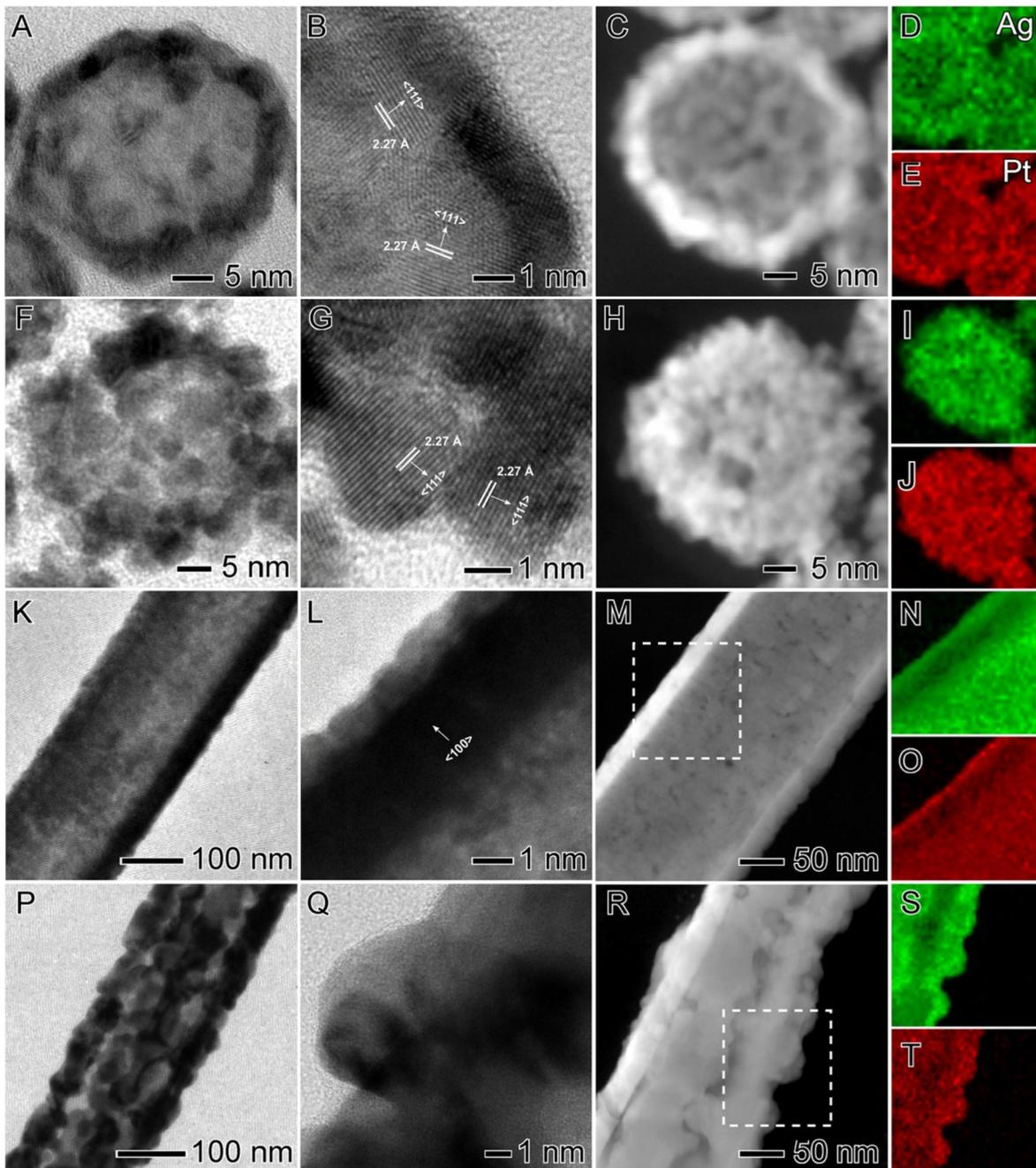
Os percentuais de Ag e Pt nos diferentes materiais foi determinado por análises de ICP-OES e os resultados destas análises são mostrados na Tabela 1. Para ambas as nanocascas, os percentuais de Ag e Pt corresponderam a 49% e 51%, respectivamente. Já para os nanotubos, verificou-se que os percentuais de Ag foram de 74% e 75 % para superfícies lisas e rugosas, respectivamente, e os percentuais de Pt foram de 26% e 25% para superfícies lisas e rugosas, respectivamente. Portanto, tanto as nanocascas (lisas e rugosas) quanto os nanotubos (lisos e rugosos) apresentaram composições semelhantes, diferindo apenas em suas morfologias superficiais, o que permite isolar o efeito da morfologia de superfície de cada uma destas classes de nanomateriais de AgPt nos estudos dos seus desempenhos catalíticos.

**Tabela 1.** Percentagens atômicas de Ag e Pt obtida a partir de análises de ICP-OES.

<b>Amostra</b>	<b>Ag (mol %)</b>	<b>Pt (mol %)</b>
<b>Nanocasca lisa</b>	49	51
<b>Nanocasca rugosa</b>	49	51
<b>Nanotubo liso</b>	74	26
<b>Nanotubo rugoso</b>	75	25

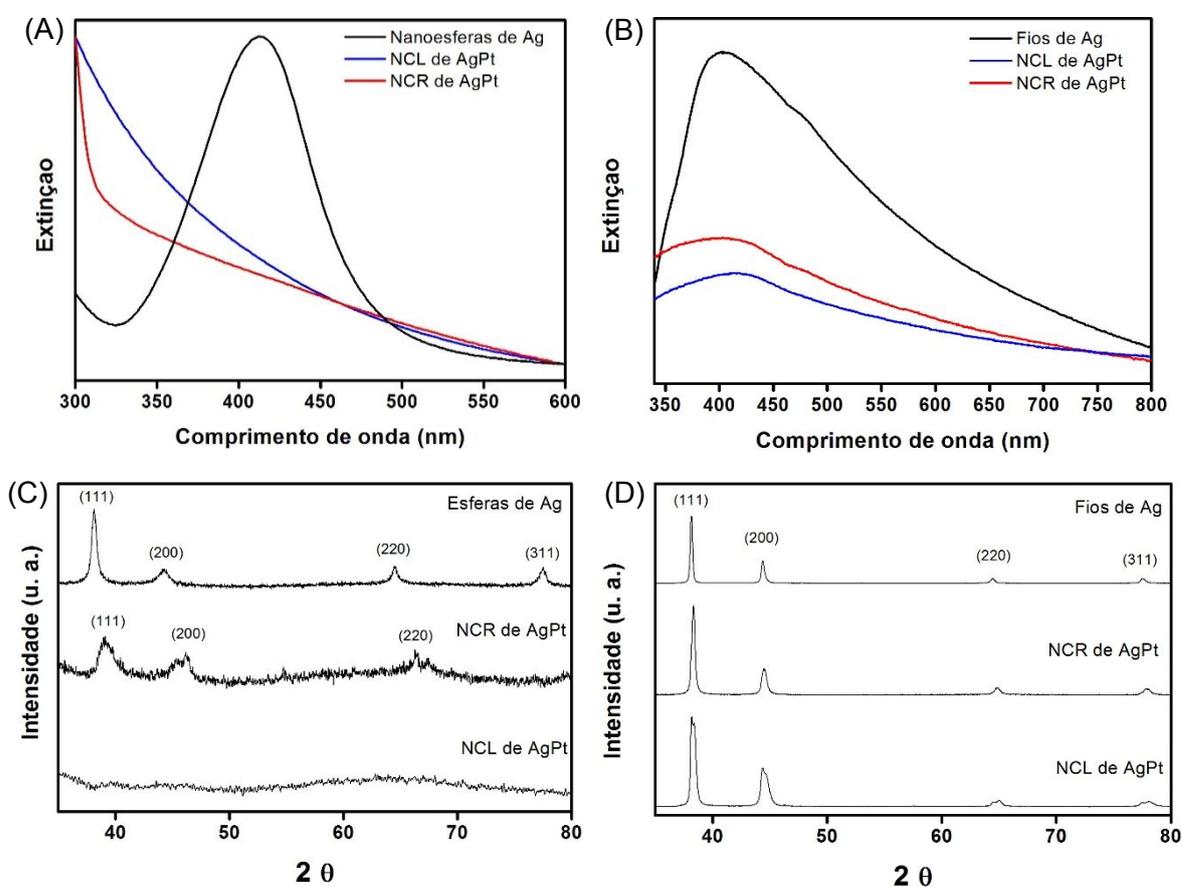
A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (high-resolution transmission electron microscopy - HRTEM), microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF STEM) e energia dispersiva de raios X (EDX) para nanocascas de superfície lisa (Figura 22A-E), nanocascas de superfície rugosa (Figura 22F-J), nanotubos de superfície lisa (Figura 22K-O), e nanotubos de superfície rugosa (Figura 22P-T). As imagens de HRTEM das nanocascas de AgPt indicam que, além dos seus interiores vazios (Figura 22A e F), os materiais com superfícies lisas e rugosas são policristalinos (Figura 22B e G). Este resultado pode ser atribuído à natureza policristalina das esferas de Ag utilizadas como sementes na síntese das nanocascas. Espaçamentos de rede no valor de 2.27 Å podem ser claramente visualizados nas imagens e caracterizam planos cristalinos tipo {111}. Nas nanocascas rugosas (Figura 22G), as direções das franjas cristalográficas sugerem uma exposição preferencial de facetas {111} em relação às facetas {100} nas ilhas individuais de Pt que compõem sua superfície. As imagens de HRTEM dos nanotubos de superfície lisa (Figura 22K e L) e superfície rugosa (Figura 22P e Q) também confirmam a formação de interiores vazios (Figura 22K e P). Além disso, como resultado da deposição epitaxial de Pt sobre a superfície dos nanofios de Ag, que apresentam superfícies laterais caracterizadas por facetas {100}, pode-se inferir que os nanotubos lisos exibem superfície cristalina uniforme caracterizada por facetas {100}. Por outro lado, os nanotubos rugosos são policristalinos (Figura 22T), e isto pode ser associado com a deposição de Pt em forma de ilhas sobre a superfície do fio de Ag. Imagens de HAADF STEM de todas as

nanoestruturas de AgPt (Figura 22C, H, M e R) suportam a formação de interiores vazios e revelam alguns detalhes estruturais, como paredes porosas nas nonocascas e nanotubos de superfície rugosa. O mapeamento elemental realizado por análises de EDX (Figura 22D, E, I, J, N, O, S, e T) mostra que a Ag (verde) e a Pt (vermelho) foram uniformemente distribuídas em todas as nanoestruturas de AgPt.



**Figura 22.** Imagens de HRTEM (primeira e segunda coluna), STEM HAADF (terceira coluna) e espectros de EDX (quarta coluna) para as nanocascas lisas (A-E), nanocascas rugosas (F-J), nanotubos lisos (K-O) e nanotubos rugosos (P-T). Nas imagens de espectros de EDX, as cores verde e vermelha corresponde a Ag e Pt, respectivamente

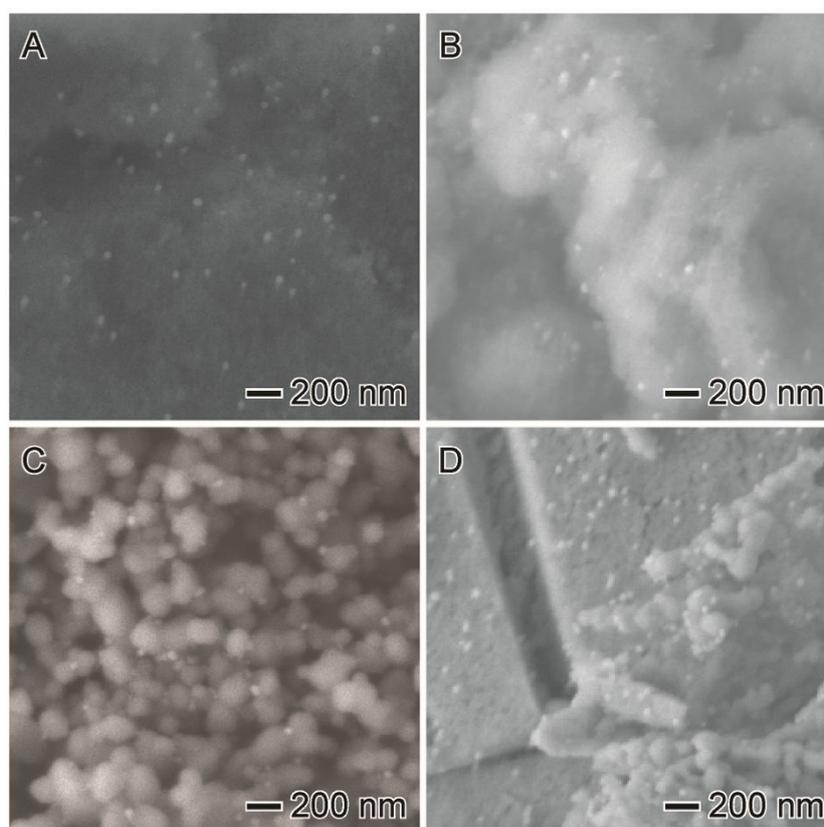
A formação das nanoestruturas de AgPt com interiores vazios também foi suportada por resultados de espectroscopia de UV-VIS, apresentados na Figura 23A-B. Estes resultados mostram o desaparecimento da banda associada à ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *localized surface plasmon resonance*, LSPR) das sementes de Ag, decorrente da deposição de Pt, que não exibe extinção LSPR na região do visível, e da formação de interiores vazios. Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 23C-D confirmam a formação de nanoestruturas de AgPt, sem qualquer impureza detectável.



**Figura 23.** Espectros de extinção de UV-VIS (A e B) e DRX das nanoesferas de Ag e nanocascas lisas e rugosas de AgPt (A e C), e fios de Ag e nanotubos lisos e rugosos de AgPt (B e D)

## 5.2. Estudo do efeito dos óxidos $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{CeO}_2$ como suportes catalíticos na reação de oxidação de CO

A Figura 24 mostra as imagens de MEV das nanocascas rugosas dispersas nos óxidos de  $\text{SiO}_2$  (Fig. 24A),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 24B),  $\text{TiO}_2$  (Fig. 24C) e  $\text{CeO}_2$  (Fig. 24D). As imagens mostram claramente que não houve aglomeração de partículas e as nanocascas rugosas distribuíram-se uniformemente sobre a superfície dos óxidos. O percentual mássico de Pt sobre os óxidos foi fixada em 1% (1%Pt/óxidos).



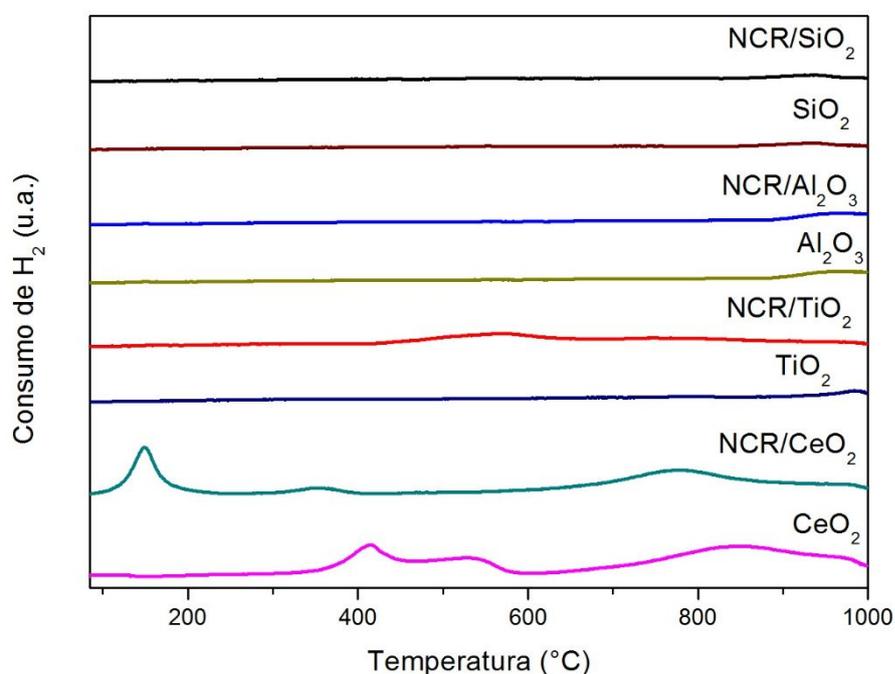
**Figura 24.** Imagem de MEV para o catalisadores (A) NCR/ $\text{SiO}_2$ , (B) NCR/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (C) NCR/ $\text{TiO}_2$  e (D) NCR/ $\text{CeO}_2$ .

A quantidade de átomos superficiais de Pt nos catalisadores de NCR/SiO<sub>2</sub>, NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub> foi determinada por quimissorção de hidrogênio a fim de quantificar os sítios ativos dos materiais. Os valores obtidos, em  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  de Pt por grama de catalisador, são apresentados na Tabela 2. Observa-se que os catalisadores de NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub> apresentaram quantidades de átomos superficiais de Pt similares ( $4,42 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,  $4,90 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  e  $4,36 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente), enquanto que o catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub> apresentou uma quantidade relativamente inferior ( $1,70 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Uma nova síntese do catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub> foi realizada a fim de averiguar se houve algum desvio de procedimento que poderia ter resultado na quantidade de átomos superficiais de Pt inferior em relação aos demais materiais. O novo catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub> foi então submetido à análise de quimissorção de H<sub>2</sub> e apresentou quantidade de átomos superficiais de Pt igual a  $1,82 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ , similar à apresentada pela amostra antiga de NCR/SiO<sub>2</sub>. Desta maneira, confirmou-se que o catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub> apresenta menor quantidade de sítios ativos que os catalisadores de NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub>. Este resultado pode estar associado às propriedades do SiO<sub>2</sub>. Sabe-se que o óxido de silício é um material eficaz para adsorver rapidamente metais em solução e moléculas orgânicas (FLÖRKE et al., 2008). De fato, ao longo da síntese dos catalisadores, observa-se que a impregnação total (quando o sobrenadante torna-se praticamente límpido) das NCR sobre o SiO<sub>2</sub> ocorre mais rapidamente em relação à impregnação total das NCR sobre os demais óxidos. Assim, a mais rápida impregnação das NCR sobre o SiO<sub>2</sub> pode ter favorecido uma menor dispersão metálica em relação aos demais catalisadores.

**Tabela 2.** Número de átomos superficiais de Pt obtidos por quimissorção de H<sub>2</sub> referentes às nanocascas rugosas de AgPt dispersas em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>.

Amostra	Átomos superficiais de Pt ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
NCR/SiO <sub>2</sub>	1,70
NCR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,42
NCR/TiO <sub>2</sub>	4,90
NCR/CeO <sub>2</sub>	4,36

Os perfis de redução dos óxidos e dos catalisadores são apresentados na Figura 25. Não foi observado qualquer pico de redução entre temperatura ambiente e 900 °C para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  puros e para os catalisadores de  $\text{NCR/SiO}_2$  e  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$ . Os óxidos de silício, alumínio e titânio possuem forte ligação de rede (LI et al., 2014; QIN et al., 2015), o que justifica a ausência de picos abaixo de 900 °C. Os resultados referentes aos catalisadores de  $\text{NCR/SiO}_2$  e  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$  são consistentes com os observados para os óxidos puros de silício e alumínio, que, como mencionado acima, não apresentaram picos de redução neste intervalo de temperatura (DONG et al., 2016; QIN et al., 2015). Acima de 900 °C, estes materiais exibiram picos de redução pouco intensos, que se referem à redução dos óxidos da rede cristalina. Os perfis de redução dos catalisadores de  $\text{NCR/SiO}_2$  e  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$  indicam ainda que as NCR ancoradas em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão no estado de oxidação zero, em concordância com o método usado para a preparação das partículas. Na síntese das nanocascas rugosas de  $\text{AgPt}$ , íons  $\text{Pt}^{2+}$  foram reduzidos à  $\text{Pt}^0$  por meio de uma reação redox entre as esferas de  $\text{Ag}^0$  (empregadas como template de sacrifício) e os íons  $\text{Pt}^{2+}$ . Adicionalmente, a reação de redução de  $\text{Pt}^{2+}$  à  $\text{Pt}^0$  foi favorecida pela presença de hidroquinona no meio reacional, que foi usada como agente redutor auxiliar.



**Figura 25.** Resultados de redução à temperatura programada referentes aos óxidos puros e nanocascas rugosas de  $\text{AgPt}$  dispersas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ .

Para o NCR/CeO<sub>2</sub> e o CeO<sub>2</sub> puro, pode-se observar três picos de redução característicos do óxido de cério. Para o CeO<sub>2</sub> puro, há um pico de redução em elevadas temperaturas (>800 °C), correspondente à redução de óxidos da rede cristalina, e dois picos centrados em 415 °C e 533 °C. Estes resultados estão de acordo com os que foram reportados em estudos anteriores (LIU et al., 2013, 2014; ZAHRA et al., 2011). Os picos entre 400 e 580 °C são usualmente atribuídos à redução da céria de superfície ou, em outras palavras, à redução da camada mais externa de Ce<sup>4+</sup> (SILVA et al., 2014). Para o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub>, observa-se um deslocamento dos picos característicos do CeO<sub>2</sub>. Em particular, os picos em 415 °C e 533 °C deslocaram-se para 149 °C e 352 °C, respectivamente. O deslocamento dos picos resulta da interação metal-suporte, que favorece a redução dos óxidos de cério em temperaturas mais baixas. Além disso, o deslocamento dos picos observados para o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> também indica uma maior mobilidade de oxigênio de superfície na presença das partículas metálicas. O catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> exibiu um pico pouco intenso centrado em 561 °C. Este resultado sugere que a interação metal-suporte promoveu a redução do TiO<sub>2</sub> e a mobilidade de oxigênio de superfície. Adicionalmente, estes resultados também podem indicar que as partículas de AgPt depositadas sobre o óxido de titânio estão parcialmente oxidadas.

As quantidades de H<sub>2</sub> consumidas pelos catalisadores nos diferentes processos de redução (abaixo de 900 °C), que se relacionam com os diferentes picos de redução, foram quantificadas e são apresentadas na Tabela 3. Para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> puros e para os catalisadores de NCR/SiO<sub>2</sub> e NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não se observa consumo de H<sub>2</sub>, já que não houve picos de redução até a temperatura de 900 °C. Para o catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> o consumo de H<sub>2</sub> referente ao pico centrado em 561 °C foi de 3,21 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Para o CeO<sub>2</sub> puro, o consumo de H<sub>2</sub> correspondente aos picos centrados em 415 e 533 °C foi de 7,6 e 3,8 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, respectivamente, totalizando 11,4 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Para o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub>, o consumo de H<sub>2</sub> relativo aos picos centrados em 149 °C e 352 °C foi de 9,4 e 2,7 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, respectivamente, totalizando 12,5 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. O catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> apresentou um aumento de 1,1 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> no consumo de hidrogênio em relação ao CeO<sub>2</sub> puro. Este aumento no consumo de hidrogênio pode estar associado com o aumento da quantidade de oxigênio de superfície da céria,

resultante da difusão do oxigênio *bulk* para a superfície do material, promovida pela presença das partículas de AgPt sobre o CeO<sub>2</sub>. Esta situação pode ser promovida pela mobilidade eletrônica que pode ocorrer entre o metal suportado e o óxido, como discutido na seção 2.2.4 da revisão bibliográfica. De acordo com esta possibilidade, para NCR/CeO<sub>2</sub>, observa-se uma diminuição no consumo de H<sub>2</sub> referente ao pico de redução acima de 900 °C, que corresponde à redução de CeO<sub>2</sub> *bulk*. Em particular, o consumo de H<sub>2</sub> foi de 16,1 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para o CeO<sub>2</sub> puro e 14,4 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> para o NCR/CeO<sub>2</sub>. Com base nos resultados descritos acima, a quantidade de espécies redutíveis nos diferentes materiais segue a seguinte ordem: NCR/CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub> > NCR/TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> ≈ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 3.** Quantidades de H<sub>2</sub> consumida pelos catalisadores nos diferentes processos de redução abaixo de 900 °C.

Amostra	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (cm <sup>3</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )		
	SiO <sub>2</sub>	-	
NCR/SiO <sub>2</sub>	-		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		
NCR/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		
TiO <sub>2</sub>	-		
NCR/TiO <sub>2</sub>	T = 561 °C		
	3,21		
CeO <sub>2</sub>	T = 415 °C	T = 533 °C	T = 847 °C
	7,6	3,8	16,1
NCR/CeO <sub>2</sub>	T = 149 °C	T = 352 °C	T = 791 °C
	9,8	2,7	14,4

Para avaliar a facilidade de reoxidação dos catalisadores de NCR/CeO<sub>2</sub> e NCR/TiO<sub>2</sub> e dos óxidos de cério e titânio puros e quantificar os volumes de oxigênio consumidos nestes processos (que é proporcional à mobilidade de oxigênio de superfície), foram realizadas análises de OSC na temperatura de 600 °C. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que para o TiO<sub>2</sub> puro não houve consumo de O<sub>2</sub>, o que era esperado,

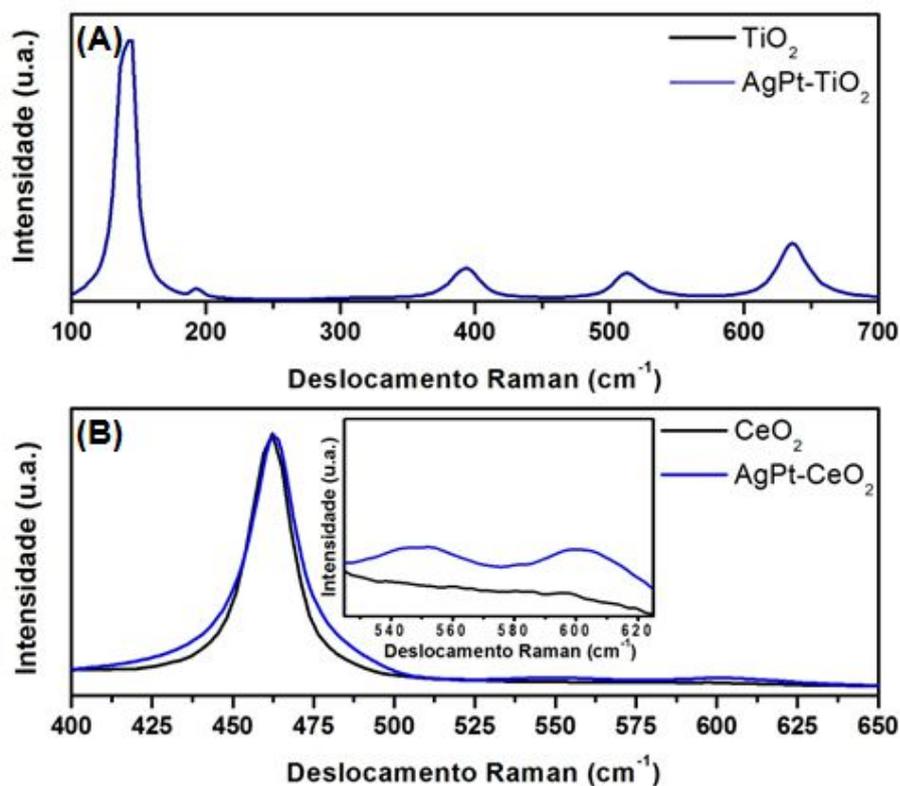
uma vez que as análises de RTP-H<sub>2</sub> mostraram que o suporte não apresenta picos de redução nesta faixa temperatura. Para o catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> o consumo de oxigênio foi em média de 2,1 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, indicando a presença de oxigênio de maior mobilidade e susceptível ao processo redox. Este resultado está de acordo com o resultado obtido por RTP-H<sub>2</sub>, reforçando, assim, a possibilidade de que a interação metal-suporte tenha promovido a mobilidade do oxigênio de superfície. Para o CeO<sub>2</sub> e o NCR/CeO<sub>2</sub>, o consumo de oxigênio foi em média de 8,4 e 9,6 cm<sup>3</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados indicam que o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> apresenta maior mobilidade de oxigênio de superfície que o óxido de cério puro e estão de acordo com os resultados de RTP-H<sub>2</sub>. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 4 também mostram que a quantidade de oxigênio consumida não variou significativamente ao longo de três ciclos de redução/oxidação. Assim, pode-se afirmar que os materiais mantiveram-se estáveis nas condições investigadas.

**Tabela 4.** Capacidade de armazenamento de O<sub>2</sub> para os catalisadores de NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub> e para os óxidos de cério e titânio puros.

Amostra	Capacidade de armazenamento de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )			
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Média
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-
NCR/TiO <sub>2</sub>	2,1	1,9	2,2	2,1
CeO <sub>2</sub>	8,3	8,6	8,4	8,4
NCR/CeO <sub>2</sub>	9,9	9,3	9,5	9,6

Para investigar as vacâncias de oxigênio nos catalisadores de NCR/CeO<sub>2</sub> e NCR/TiO<sub>2</sub> e nos óxidos de cério e titânio puros e avaliar possíveis variações relacionadas com a deposição das partículas metálicas sobre os óxidos, foram realizadas análises de espectroscopia Raman. Os resultados destas análises são mostrados na Figura 26. Para o catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> e para o óxido de titânio puro, observa-se espectros Raman com perfis similares em termos de número de onda e intensidade das bandas. Em particular, foram evidenciadas bandas em 153 cm<sup>-1</sup>, 197 cm<sup>-1</sup>, 397 cm<sup>-1</sup>, 519 cm<sup>-1</sup> e 640 cm<sup>-1</sup>, que são associadas a vibrações características da titânia anatase (APRILE et al., 2008;

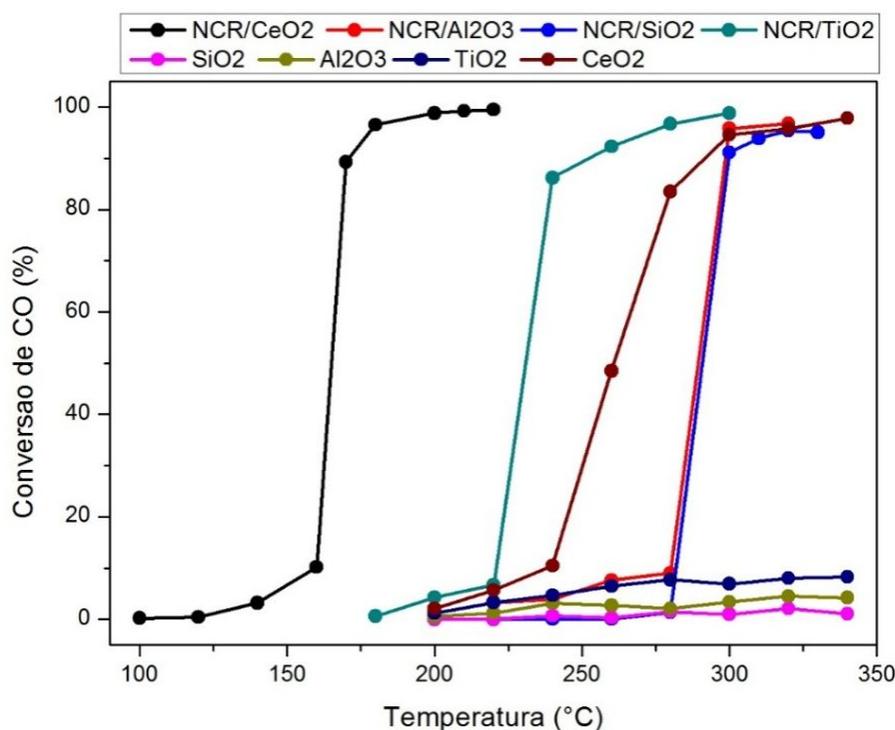
REDDY et al., 2005). A similaridade entre os espectros do catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> e do óxido de titânio puro sugere que a aumento das vacâncias de oxigênio no catalisador de NCR/TiO<sub>2</sub> em relação ao óxido puro é pouco significativo. Esta hipótese é suportada pelos resultados de RPT-H<sub>2</sub>, OTP-O<sub>2</sub> e OSC. Além disso, é possível inferir que as partículas metálicas não interagem fortemente com o suporte de TiO<sub>2</sub>. A forte ligação da estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> pode ter limitado a interação metal-suporte. O espectro do CeO<sub>2</sub> puro (Figura 26B) é caracterizado por uma banda forte centrada em 467 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída ao modo de vibração de estiramento simétrico dos átomos de oxigênio ao redor dos íons Ce<sup>4+</sup> (modo F<sub>2g</sub> da estrutura fluorita) (TENG; LUO; YANG, 2009). Para o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub>, uma banda mais larga de mesma intensidade e número de onda é observada. Esta variação no perfil do espectro Raman indica a presença de defeitos na estrutura do óxido de cério. É provável que a formação destes defeitos tenha sido promovida pela deposição das NCR sobre o óxido. Além da banda centrada em 467 cm<sup>-1</sup>, duas outras bandas em torno de 550 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup> podem ser observadas no espectro do catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub>. Estas bandas, que não são evidenciadas no espectro do óxido de cério puro, são atribuídas às vacâncias de oxigênio introduzidas na estrutura da céria pela interação metal-suporte (NAKAJIMA; YOSHIHARA; ISHIGAME, 1994). Estes resultados confirmam o aumento das vacâncias de oxigênio no CeO<sub>2</sub>, como resultado da interação metal-suporte.



**Figura 26.** Espectros Raman para os catalisadores (A) TiO<sub>2</sub> (curva em preto) e NCR/TiO<sub>2</sub> (curva em azul) e (B) CeO<sub>2</sub> (curva em preto) e NCR/CeO<sub>2</sub> (curva em azul).

A Figura 27 mostra a conversão percentual de CO em função da temperatura sobre os catalisadores de NCR/SiO<sub>2</sub> (azul), NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vermelho), NCR/TiO<sub>2</sub> (verde) e NCR/CeO<sub>2</sub> (preto). Além disso, para comparação, a Figura 27 apresenta também resultados referentes aos óxidos puros. Não se observa conversão significativa de CO sobre os óxidos puros de silício, alumínio e titânia no intervalo de temperatura investigado. A conversão de CO sobre CeO<sub>2</sub> teve início em torno de 220 °C e alcançou seu máximo em 320 °C. Quando se compara os desempenhos catalíticos do NCR/CeO<sub>2</sub> e do CeO<sub>2</sub> puro, observa-se que o do catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> é consideravelmente melhor. Em 230 °C, por exemplo, ~100% de conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi observado com o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub>, enquanto que o CeO<sub>2</sub> apresentou ~10% de conversão. A mesma tendência também foi observada para os demais suportes. Estes resultados confirmam que a presença de nanoestruturas ancoradas nos óxidos aumenta o desempenho dos catalisadores. Os desempenhos dos catalisadores de

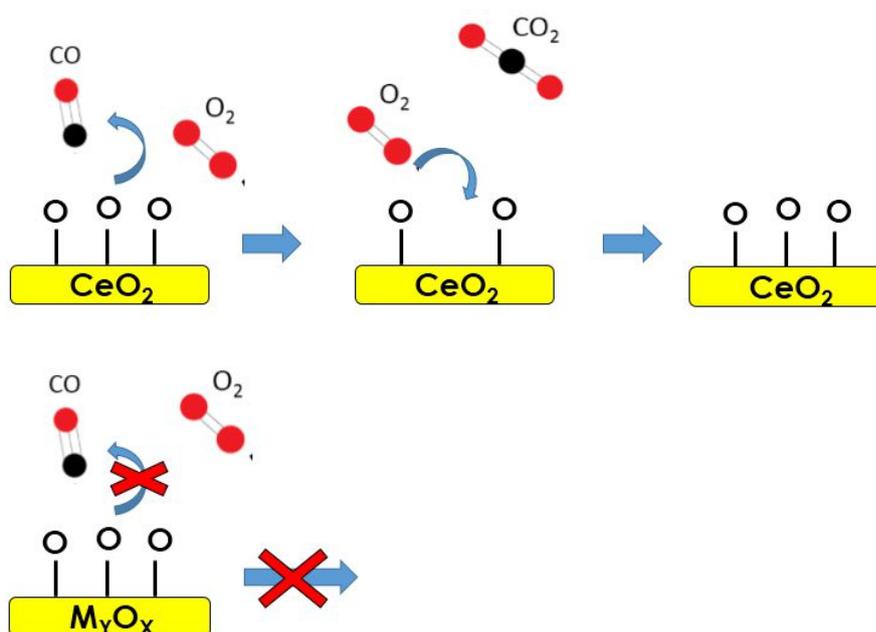
AgPt/óxidos em função da temperatura diminui na seguinte ordem: NCR/CeO<sub>2</sub> > NCR/TiO<sub>2</sub> > NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ NCR/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 27.** Percentagem de conversão de CO em função da temperatura para NCR/CeO<sub>2</sub> (curva preta), NCR/TiO<sub>2</sub> (curva verde), NCR/SiO<sub>2</sub> (curva azul), NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva vermelha), CeO<sub>2</sub> (curva marrom), TiO<sub>2</sub> (curva azul escuro), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva dourada) e SiO<sub>2</sub> (curva rosa).

O melhor desempenho do CeO<sub>2</sub> puro frente aos demais óxidos puros pode ser associado com a capacidade do óxido de cério de realizar o processo redox mais facilmente em relação aos demais óxidos, como indicado pelos resultados de RTP-H<sub>2</sub>, OTP-O<sub>2</sub> e OSC. Como pode ser observado nos perfis de RTP-H<sub>2</sub> (Fig. 25), dentre os óxidos puros, o CeO<sub>2</sub> foi o único óxido que apresentou picos de redução. Como discutido anteriormente, esses picos estão associados com a mobilidade de oxigênio e a facilidade das espécies em trocar elétrons com o sistema reacional. Segundo o mecanismo de Mars e Van Krevelen (MARS; VAN KREVELEN, 1954), comumente aceito em reações de oxidação sobre óxidos metálicos, a oxidação de CO sobre CeO<sub>2</sub> se dá por meio da redução do Ce<sup>4+</sup> e ocorre ao mesmo tempo em que se processa a reação de oxidação do Ce<sup>3+</sup> pelo O<sub>2</sub> proveniente do fluxo de alimentação do reator (Equações 2.5 e 2.6 da revisão bibliográfica). A facilidade do CeO<sub>2</sub> em se reoxidar é comprovada pelos ensaios

de OSC, como mostrado na Tabela 4. Por outro lado, os óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que possuem forte ligação de rede entre o átomo M (M = Si, Ti e Al) e o oxigênio, não permitem que o oxigênio da rede cristalina reaja com a molécula de CO, inibindo assim a reação. Um esquema ilustrativo do mecanismo reacional é mostrado na Figura 28. Ressalta-se que as etapas de oxidação do CO pelo oxigênio da estrutura da céria e de reoxidação desta pelo  $\text{O}_2$  do fluxo de alimentação ocorrem simultaneamente, e não em etapas separadas como ilustrado na figura.



**Figura 28.** Mecanismo ilustrativo da oxidação de CO sobre óxidos puros. M = Al, Ti ou Si e Y e X representam índices estequiométricos.

Os melhores desempenhos dos catalisadores que possuem as nanoestruturas ancoradas nos óxidos frente aos dos respectivos óxidos puros (NCR/óxidos vs óxidos puros) estão associados à capacidade das nanoestruturas metálicas de adsorver/dessorver a molécula de CO em/de sua superfície, facilitando assim a sua oxidação pelo oxigênio da estrutura (no caso do CeO<sub>2</sub>) e/ou pelo oxigênio do fluxo de alimentação do reator. Nesta situação, o ambiente eletrônico resultante promovido pela interação metal-suporte favorece que a molécula de CO se adsorva mais facilmente sobre a superfície do metal suportado, e o oxigênio de alimentação se adsorva no suporte óxido.

Como mencionado na seção 2.2.4, um resultado de cooperação e sinergia entre o metal e o suporte favorece a otimização do desempenho catalítico (CAMPBELL; PEDEN, 2005; PACCHIONI, 2003). A formação de vacâncias de oxigênio, maior capacidade de armazenamento de oxigênio e a maior mobilidade de oxigênio podem ocorrer através do resultado de transferência de cargas entre o metal e o suporte óxido, que favorece um desempenho catalítico superior em relação ao óxido puro. Nesta situação, o CO é mais facilmente adsorvido sobre a superfície do metal suportado, enquanto que o O<sub>2</sub> é mais facilmente adsorvido sobre o suporte óxido. Como mencionado na seção 2.2.4, este fenômeno ocorre devido ao ambiente eletrônico resultante da interação metal-suporte que favorece as moléculas reagentes se adsorverem sobre o catalisador, ocorrer o rompimento da ligação O-O nos sítios ativos do material (principalmente nas vacâncias de oxigênio) e os componentes adsorvidos reagirem entre e si e formar o CO<sub>2</sub>. Desta maneira, a reação de oxidação de CO é processada com uma menor demanda energética (menores temperaturas), o que explica o melhor desempenho catalítico dos catalisadores AgPt/óxidos em relação aos óxidos puros.

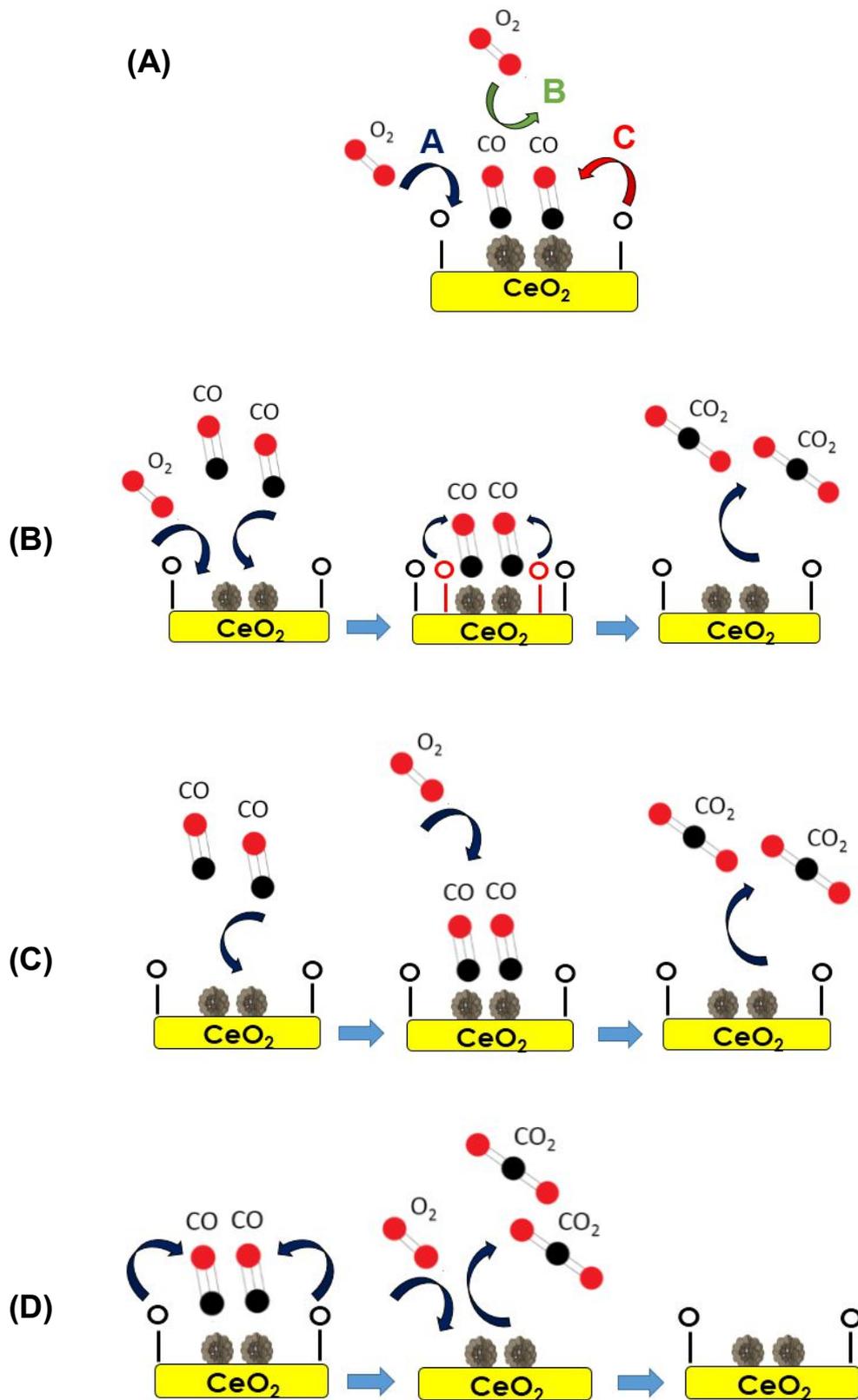
Para facilitar a comparação entre os catalisadores de NCR/CeO<sub>2</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub>, NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub>, as principais características apresentadas por eles, segundo as caracterizações realizadas, são apresentadas na Tabela 5. O melhor desempenho catalítico observado para o catalisador NCR/TiO<sub>2</sub> em relação aos catalisadores NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub> pode estar associado à capacidade redox do catalisador NCR/TiO<sub>2</sub>. A deposição da NCR sobre o TiO<sub>2</sub> formou pequenas quantidades de espécies redutíveis em temperatura de 561 °C, como observado nos ensaios de RTP-H<sub>2</sub>. Complementarmente, os ensaios de OSC confirmaram que estas espécies são capazes de se reoxidar. Uma vez que possivelmente as nanoestruturas de AgPt se encontram no estado de oxidação zero (pelo processo de síntese), é mais provável que estas espécies oxidadas estejam associadas com pequenas quantidades de oxigênio de maior mobilidade, que podem ter sido formadas após a deposição das NCR sobre o suporte.

**Tabela 5.** Principais características apresentadas pelos catalisadores NCR/CeO<sub>2</sub>, NCR/TiO<sub>2</sub>, NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub>.

Amostra	TPR-H <sub>2</sub>	OSC (cm <sup>3</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Espectros Raman	Átomos de Pt (μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
<b>NCR/CeO<sub>2</sub></b>	2 picos (baixas temp.)	9,6	Formação de vacâncias	4,36
<b>NCR/TiO<sub>2</sub></b>	1 pico (alta temp.)	2,1	Não houve	4,90
<b>NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Não houve	-	-	4,42
<b>NCR/SiO<sub>2</sub></b>	Não houve	-	-	1,70

O melhor desempenho observado para o catalisador NCR/CeO<sub>2</sub> frente aos demais catalisadores pode ser associado à elevada mobilidade de oxigênio deste material. Como observado pelos resultados de RPT-H<sub>2</sub>, o NCR/CeO<sub>2</sub>, apresenta espécies mais facilmente redutíveis que os catalisadores de NCR/TiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub> e NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~140 °C) e era de se esperar que isso favorecesse a ocorrência do processo de oxidação do CO em menores temperaturas. Coerentemente, a ~140 °C, temperatura em que o pico de redução é mais evidente para o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> (Fig. 25), a oxidação de CO começa a se processar. A ~180 °C, temperatura em que praticamente todas as espécies redutíveis em baixas temperatura completaram o processo de redução, a porcentagem de oxidação de CO é máxima (em torno de 100%). Embora nos ensaios de RTP-H<sub>2</sub> o processo redox ocorra na presença de H<sub>2</sub> e não de CO, como ocorre no meio reacional, os resultados de RTP-H<sub>2</sub> sugerem fortemente que o processo de redução dos óxidos esteja associado com o processo de oxidação de CO. Adicionalmente, os testes de OSC indicam que o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> possui uma elevada mobilidade de oxigênio de superfície e estável ao processo de redução-oxidação. Ainda, as análises de espectroscopia Raman mostram que o catalisador NCR/CeO<sub>2</sub> apresentou um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio quando as NCR são depositadas sobre o CeO<sub>2</sub>. Estas vacâncias são sítios altamente ativos para adsorção de O<sub>2</sub>, o que auxiliam na maior capacidade de armazenamento de oxigênio e na maior mobilidade de oxigênio susceptíveis em participar da reação catalítica. Desta forma, o mecanismo de Mars e Van Krevelen (ilustrado na Figura 28 e mostrado

nas equações 2.5 e 2.6) é intensificado, o que favorece a otimização do desempenho catalítico. Logo, a reação de oxidação de CO sobre o NCR/CeO<sub>2</sub> pode ocorrer pelo oxigênio de alimentação e pelo oxigênio da rede cristalina da céria. Um esquema ilustrativo da oxidação de CO sobre o catalisador de NCR/CeO<sub>2</sub> é mostrado na Figura 29. A oxidação de CO sobre o catalisador NCR/CeO<sub>2</sub> pode ocorrer por três rotas (Fig. 29A): (A) a primeira rota consiste na adsorção do O<sub>2</sub> na superfície da céria (principalmente nas vacâncias de oxigênio), e este oxigênio adsorvido interage com o CO adsorvido na superfície do metal suportado, formando o CO<sub>2</sub> (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, Fig. 29B); (B) o CO adsorvido na superfície do metal pode interagir diretamente com o O<sub>2</sub> do reator, formando o CO<sub>2</sub> (mecanismo de Eley-Rideal, Fig. 29C); e (C) o CO adsorvido na superfície do metal pode interagir com o oxigênio de maior mobilidade da rede do CeO<sub>2</sub> (mecanismo de Mars e Van Krevelen, Fig. 29D). Ressalta-se que no esquema ilustrativo da Figura 29C (mecanismo de Eley-Rideal) pode ocorrer também a adsorção do O<sub>2</sub> de alimentação na superfície do catalisador e, em seguida, a oxidação direta do CO (sem se adsorver no catalisador) pelo oxigênio adsorvido. Ressalta-se também que no esquema ilustrativo da Figura 29D (mecanismo de Mars e Van Krevelen) as etapas de oxidação do CO pelo oxigênio da estrutura da céria e de reoxidação da céria pelo O<sub>2</sub> do fluxo de alimentação ocorrem simultaneamente, e não em etapas separadas como ilustrado na figura.



**Figura 29.** Mecanismos ilustrativos da oxidação de CO sobre o catalisador NCR/CeO<sub>2</sub>. (A) mecanismos gerais das três possíveis rotas para oxidação de CO, (B) oxidação de CO segundo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, (C) oxidação de CO segundo mecanismo de Eley-Rideal, e (D) oxidação de CO segundo mecanismo de Mars e Van Krevelen.

Os desempenhos catalíticos similares observados para os catalisadores NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub> pode ser associado às características similares apresentados pelos materiais. Embora o catalisador de NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresente maior dispersão em relação ao catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub>, a baixa mobilidade de oxigênios da rede cristalina dos óxidos nestes materiais sugere que esta propriedade seja imperativa no desempenho reduzido dos catalisadores de NCR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub> frente aos catalisadores de NCR/TiO<sub>2</sub> e NCR/CeO<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que a reação de oxidação de CO seja mais fortemente dependente da mobilidade de oxigênio que da quantidade de sítios ativos. É plausível que catalisadores que seguem somente a rota de oxidação direta do CO pelo O<sub>2</sub> de alimentação (mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e/ou Eley-Rideal) apresentem desempenho catalítico reduzido em relação aos catalisadores que seguem também a rota proposta por Mars e Van Krevelen.

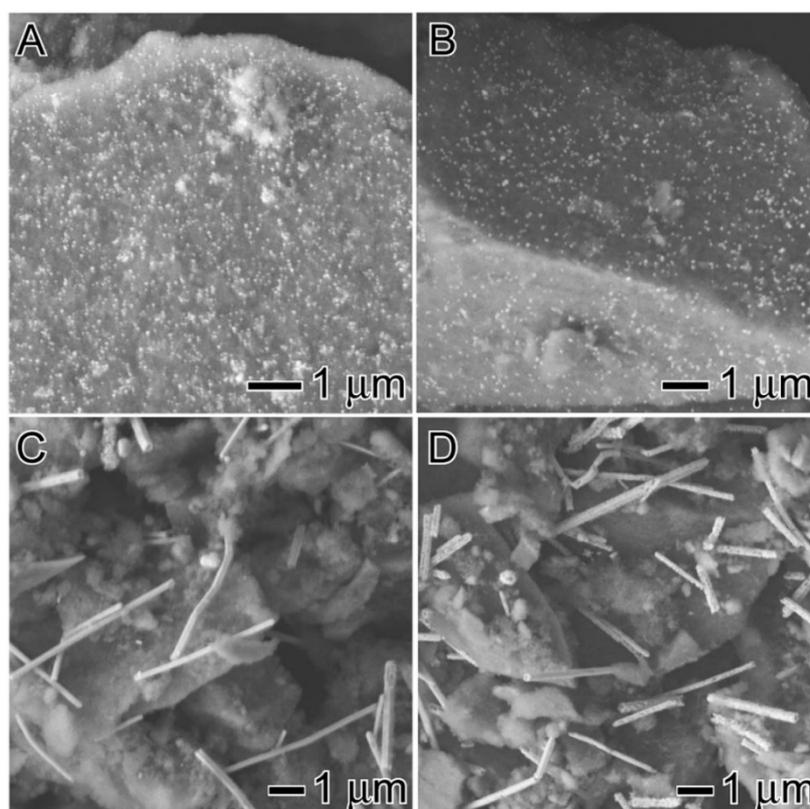
Este trabalho relaciona o desempenho catalítico com as propriedades estruturais de diferentes materiais. A síntese de nanoestruturas metálicas com propriedades estruturais controladas (tamanho, geometria e composição) permitiu que diversas propriedades que influenciam diretamente na atividade catalítica fossem mantidas constantes enquanto a natureza do suporte era variada de forma independente. Dessa forma, foi possível avaliar sistematicamente o efeito da mobilidade de oxigênio de superfície no desempenho catalítico dos materiais investigados. Este estudo representa um passo importante no que diz respeito à avaliação das propriedades impactantes na otimização do desempenho catalítico da reação de oxidação de CO.

### **5.3. Efeito da morfologia na oxidação de CO**

Para a realização do estudo do efeito da morfologia da fase metálica ativa na reação de oxidação de CO, aplicou-se 4 catalisadores: NCL/SiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub>, representando as nanocascas lisas (NCL), nanocascas rugosas (NCR), nanotubos lisos (NTL) e nanotubos rugosos (NTR), respectivamente. A escolha da sílica como suporte óxido neste estudo deve-se à elevada força de ligação de rede entre o átomo de silício e o oxigênio, que permite que este óxido seja um material inerte nas reações catalíticas. Embora

a aplicação de suportes inertes resulta em um desempenho catalítico inferior em relação aos suportes que participam efetivamente da reação, como ocorre quando é aplicado o  $\text{CeO}_2$  na oxidação de CO, por exemplo, a utilização destes suportes inertes se torna importante quando o interesse do trabalho consiste em avaliar a relação entre as propriedades das partículas metálicas dispersas no óxido e o desempenho catalítico. Desta forma, a aplicação do  $\text{SiO}_2$  como suporte óxido para as nanoestruturas de AgPt permite avaliar, isoladamente, o impacto das propriedades expostas da fase metálica ativa na oxidação de CO.

A Figura 31 mostra as imagens de MEV dos catalisadores NCL/ $\text{SiO}_2$  (Fig. 31A), NCR/ $\text{SiO}_2$  (Fig. 31B), NCL/ $\text{SiO}_2$  (Fig. 31C) e NCR/ $\text{SiO}_2$  (Fig. 31D). As imagens mostram claramente que não houve aglomeração de partículas e que as nanoestruturas de AgPt distribuíram-se uniformemente sobre a superfície dos óxidos. O percentual mássico de Pt sobre os óxidos foi fixada em 1% (1%Pt/óxidos), determinado por ICP-OES.



**Figura 30.** Imagens de MEV para os catalisadores de AgPt/ $\text{SiO}_2$  obtidos por impregnação úmida das nanocascas lisas (A), nanocascas rugosas (B), nanotubos lisos (C) e nanotubos rugosos (D).

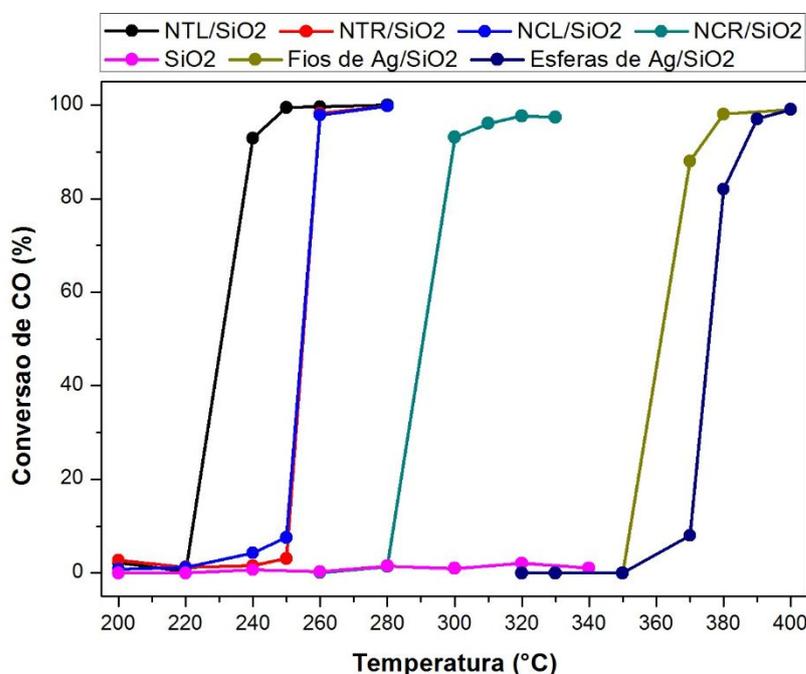
A quantidade de átomos superficiais de Pt nos catalisadores NCL/SiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub> foi determinada por quimissorção de hidrogênio a fim de quantificar os sítios ativos dos materiais. Os valores obtidos, em  $\mu\text{mol}$  de Pt por grama de catalisador, são apresentados na Tabela 6. Observa-se que os catalisadores de NCL/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub> apresentaram quantidades de átomos superficiais de Pt similares ( $4,25 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,  $4,10 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  e  $4,56 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente), enquanto que o catalisador de NCR/SiO<sub>2</sub> apresentou uma quantidade relativamente inferior ( $1,70 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Especificamente, as NCL apresentam cerca de 3 vezes mais átomos de Pt expostos na superfície em relação às NCR. Esta maior quantidade de átomos na superfície de Pt pode ser associado com o menor diâmetro e espessura de parede das NCL ( $36 \pm 2 \text{ nm}$  de diâmetro e  $7 \text{ nm}$  de espessura) quando comparada às NCR ( $48 \pm 3 \text{ nm}$  de diâmetro e  $10 \text{ nm}$  de espessura), e conseqüente apresentam uma área metálica exposta maior.

**Tabela 6.** Número de átomos superficiais de Pt das nanoestruturas de AgPt dispersas em SiO<sub>2</sub>, obtidas por quimissorção de H<sub>2</sub>.

Amostra	Átomos superficiais de Pt ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
NCL/SiO <sub>2</sub>	4,25
NCR/SiO <sub>2</sub>	1,70
NTL/SiO <sub>2</sub>	4,10
NTR/SiO <sub>2</sub>	4,56

A Figura 32 mostra a conversão percentual de CO em função da temperatura dos catalisadores NCL/SiO<sub>2</sub> (azul), NCR/SiO<sub>2</sub> (dourado), NTL/SiO<sub>2</sub> (preto), NTR/SiO<sub>2</sub> (vermelho). Experimentos empregando o SiO<sub>2</sub> puro e as esferas e fios de Ag suportadas em SiO<sub>2</sub> foram também incluídas para comparação. Na presença de SiO<sub>2</sub> puro, nenhuma conversão significativa de CO foi observada no intervalo de temperatura utilizado. Quando as nanoesferas e nanofios de Ag suportadas em SiO<sub>2</sub> foram aplicadas, observou-se a conversão de CO apenas em temperaturas elevadas ( $> 390 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que mostra que o SiO<sub>2</sub> e as nanoestruturas de Ag apresentam baixos desempenhos catalíticos para a

oxidação de CO nas condições aplicadas neste trabalho (abaixo de 300 °C). Para todos catalisadores de AgPt/SiO<sub>2</sub>, observou-se que a conversão de CO aumenta com a temperatura da reação. Similarmente ao estudo anterior, os melhores desempenhos dos catalisadores que possuem as nanoestruturas ancoradas no SiO<sub>2</sub> em relação ao SiO<sub>2</sub> puro estão associados à capacidade das nanoestruturas metálicas de adsorver/dessorver a molécula de CO em/de sua superfície, facilitando assim a sua oxidação pelo oxigênio do fluxo de alimentação do reator. O catalisador NTL/SiO<sub>2</sub> apresentou um melhor desempenho catalítico em relação aos catalisadores NTR/SiO<sub>2</sub> e NCL/SiO<sub>2</sub>, que por sua vez foram melhores que o catalisador NCR/SiO<sub>2</sub>. A 250 °C, por exemplo, ~100 % de conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi observado com o catalisador NTL/SiO<sub>2</sub>, ~50 % de conversão de CO com os catalisadores NTR/SiO<sub>2</sub> e NCL/SiO<sub>2</sub>, e ~0% com o catalisador NCR/SiO<sub>2</sub>. A conversão máxima foi alcançada em 250 °C, 280 °C, 280 °C e 330 °C para NTL/SiO<sub>2</sub>, NTR/SiO<sub>2</sub>, NCL/SiO<sub>2</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Desta forma, o desempenho catalítico dos materiais AgPt/SiO<sub>2</sub> em função da temperatura diminui na seguinte ordem: NTL/SiO<sub>2</sub> > NTR/SiO<sub>2</sub> > NCL/SiO<sub>2</sub> > NCR/SiO<sub>2</sub>.



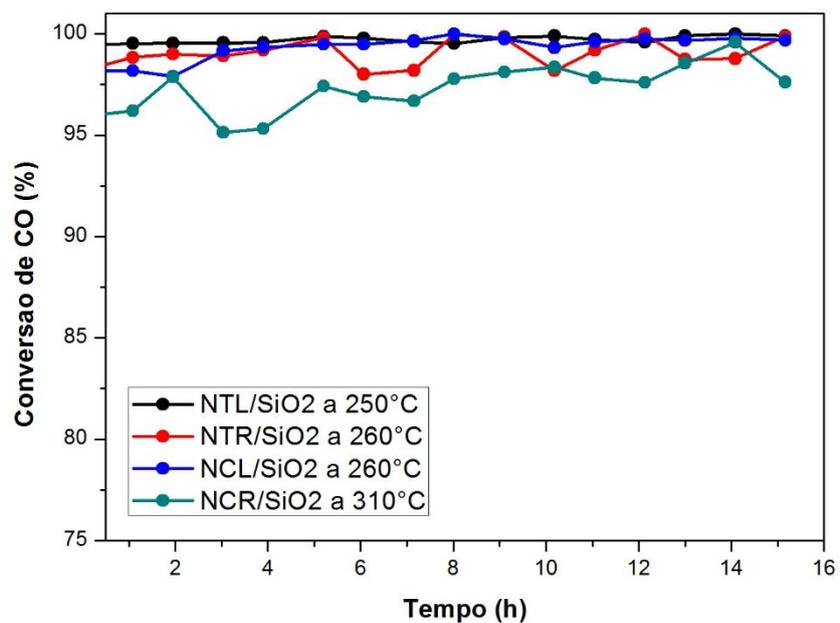
**Figura 31.** Percentagem de conversão de CO em função da temperatura para NTL/SiO<sub>2</sub> (curva preta), NTR/SiO<sub>2</sub> (curva vermelha), NCL/SiO<sub>2</sub> (curva azul), NCR/SiO<sub>2</sub> (curva verde), SiO<sub>2</sub> (curva rosa), Fios de Ag/SiO<sub>2</sub> (curva dourada), e Esferas de Ag/SiO<sub>2</sub> (curva azul escuro).

Quando são comparadas as conversões de CO catalisadas por NCL/SiO<sub>2</sub> e NCR/SiO<sub>2</sub>, o melhor desempenho catalítico apresentado pelo catalisador NCL/SiO<sub>2</sub> pode ser associado com a maior quantidade de sítios ativos (Tabela 6). Entre os catalisadores NTR/SiO<sub>2</sub> e NTL/SiO<sub>2</sub>, a quantidade de sítios ativos de Pt foi semelhante para ambos catalisadores (NTR/SiO<sub>2</sub> foi levemente superior ao NTL/SiO<sub>2</sub>). Porém, o catalisador NTR/SiO<sub>2</sub> exibiu um desempenho catalítico inferior. Este resultado pode ser entendido com base nas diferenças da morfologia de superfície que permitem expor diferentes planos cristalinos em cada amostra. Enquanto que os NTR são policristalinos (mistura de facetas superficiais {111} e {100}), os NTL apresentam apenas facetas superficiais {100} em suas paredes laterais, como resultado da deposição de Pt epitaxial sobre a superfície dos nanofios de Ag utilizados como templates químicos de sacrifício. Estes resultados corroboram com a literatura, em que, como mostrado na seção 2.2.4 e na seção 2.3, a oxidação de CO é fortemente dependente da faceta de exposição dos metais (JIN et al., 2012; SUN; XIA, 2002; WANG et al., 2013; XIA et al., 2009). O melhor desempenho de materiais que expõem maior densidade de planos cristalinos {100} em relação à materiais que expõem planos cristalinos {111} pode ser explicado pela quantidade de sítios de baixa coordenação. Como elucidado na seção 2.2.4, a maior atividade dos átomos menos coordenados na reação de oxidação de CO se deve à maior disponibilidade de elétrons não compartilhados com os átomos vizinhos. Desta forma, materiais que apresentam maior densidade de planos cristalinos {100} (que possuem número de coordenação igual a 8) tendem a resultar em um melhor desempenho catalítico na oxidação de CO que materiais que apresentam maior densidade de planos cristalinos {111} (que possuem número de coordenação igual a 9). Assim, é plausível que a exposição preferencial de facetas {100} nos NTL promovem desempenhos catalíticos superiores, não só em relação aos NTR, mas também em relação às NCL e NCR, ainda que o número de átomos superficiais de Pt para os NTR e NCL foram superiores que para os NTL.

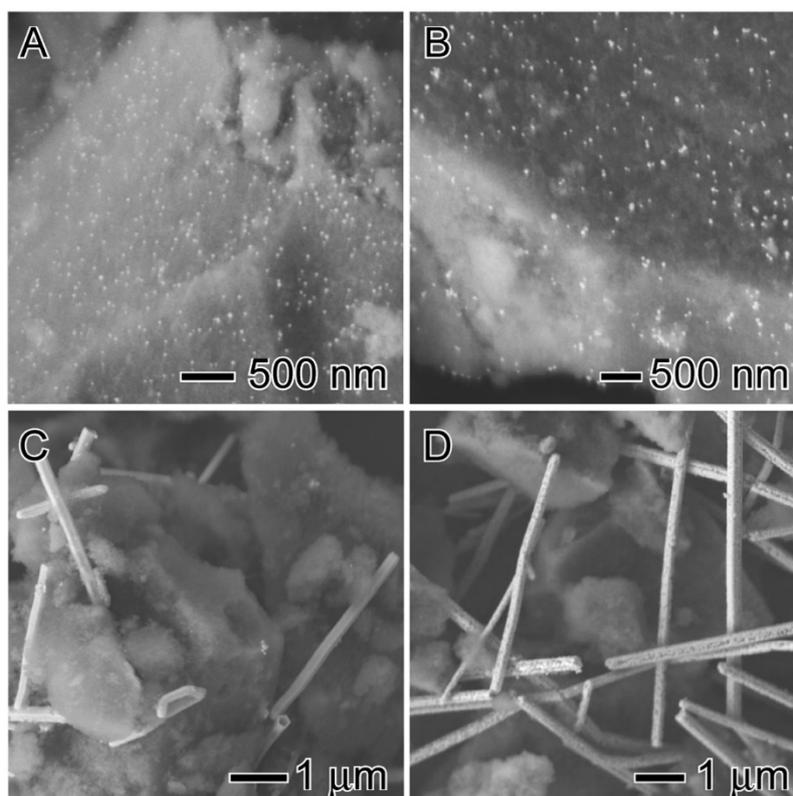
Os resultados obtidos indicam que o aumento do número de átomos na superfície de Pt nas NCL comparado às NCR pode ter contribuído para um desempenho catalítico superior. No entanto, a exposição preferencial de facetas {100} nas paredes laterais dos NTL pode atuar de maneira mais efetiva em

relação ao número de sítios ativos (NTR apresentou quantidades de sítios ativos similares aos da NCR e NCL). Esta observação está de acordo com a aparente exposição de facetas preferenciais {111} nas NCR, o que poderia também contribuir para o seu desempenho inferior em relação aos outros catalisadores. É possível que a presença de hidroquinona na superfície das NCR possa também contribuir na redução da área metálica superficial, e conseqüentemente, resultar num desempenho catalítico inferior em relação às outras amostras. É importante notar que neste estudo, ao invés de relacionar os desempenhos catalíticos com os tamanhos das partículas, as discussões levaram em conta as quantidades de sítios ativos e facetas preferencialmente expostas dos materiais (propriedades diretamente relacionadas com a forma geométrica, tamanho e espessura de parede dos materiais). Como observado, os desempenhos catalíticos não estão diretamente correlacionados com o tamanho das partículas, o que tornaria a comparação extremamente impreciso e difícil, devido as nanocascas e nanotubos rugosos exibirem morfologias superficiais complexas. Neste sentido, estas barreiras podem ser explicadas com base tanto nas variações detectadas de área metálica ativa e nas exposições preferenciais de facetas.

A Figura 33 mostra os resultados dos testes de estabilidade, representados como conversão percentual de CO em função do tempo para NCL/SiO<sub>2</sub> (azul), NCR/SiO<sub>2</sub> (verde), NTL/SiO<sub>2</sub> (preto) e NTR/SiO<sub>2</sub> (vermelho). Pode-se observar que não houve redução significativa do desempenho catalítico para os 4 catalisadores ao longo das 15 h de análise. A Figura 34A-D mostra as imagens de MEV pós testes dos catalisadores NCL/SiO<sub>2</sub>, NCR/SiO<sub>2</sub>, NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub>, e como pode ser observado, todos apresentaram características morfológicas idênticas às das amostras antes dos ensaios catalíticos (Figura 31). Desta forma, pode-se observar que a dispersão sobre o suporte de SiO<sub>2</sub> permaneceu inalterado, indicando sua boa estabilidade à aglomeração ou perda de morfologia nas condições experimentais utilizadas durante os testes catalíticos. Assim, estes materiais podem ser candidatos promissores para aplicações catalíticas em fase gasosa.



**Figura 32.** Percentagem de conversão de CO em função do tempo para NTL/SiO<sub>2</sub> (curva preta), NTR/SiO<sub>2</sub> (curva vermelha), NCL/SiO<sub>2</sub> (curva azul), e NCR/SiO<sub>2</sub> (curva verde).



**Figura 33.** Imagens de MEV para (A) NCL/SiO<sub>2</sub>, (B) NCR/SiO<sub>2</sub>, (C) NTL/SiO<sub>2</sub> e (D) NTR/SiO<sub>2</sub> após os estudos catalíticos. Nenhuma mudança na morfologia ou dispersão foram detectados

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados os efeitos do suporte catalítico e da morfologia de nanoestruturas de AgPt no desempenho catalítico destes materiais quando aplicados à oxidação de CO. As nanoestruturas de interiores ocos com formas (cascas e tubos), morfologia (superfícies lisas ou rugosas) e composição química controladas foram dispersas em óxidos comerciais. Todas as nanoestruturas foram sintetizadas através da reação de substituição galvânica entre esferas ou fios de Ag (previamente sintetizados pelo processo poliol) e  $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$  e, a seguir, foram dispersas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ . Através das abordagens aplicadas, pôde-se obter nanoestruturas de interiores ocos com geometria, composição química e tamanho de partícula controlados, conforme mostraram as imagens de MEV e MET. Além disso, os materiais foram uniformemente dispersos, de acordo com as imagens de MEV e MET, o que garantiu um catalisador sem aglomeração de partículas metálicas. O estudo do efeito do suporte catalítico foi realizado aplicando-se as nanocascas de superfícies rugosas (NCR) ancoradas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  em reações químicas .... e o desempenho catalítico dos materiais decresceu na seguinte ordem:  $\text{NCR/CeO}_2 > \text{NCR/TiO}_2 > \text{NCR/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{NCR/SiO}_2$ . O melhor desempenho catalítico, observado com o catalisador  $\text{NCR/TiO}_2$  em relação aos catalisadores  $\text{NCR/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NCR/SiO}_2$ , foi associado à presença de espécies oxidadas no catalisador  $\text{NCR/TiO}_2$ , como observado nos resultados de RTP- $\text{H}_2$  e OSC. O melhor desempenho do  $\text{NCR/CeO}_2$  frente aos demais materiais foi associado à elevada mobilidade de oxigênio apresentada pelo  $\text{NCR/CeO}_2$  em relação aos demais catalisadores. A alta mobilidade do oxigênio estrutural do catalisador  $\text{NCR/CeO}_2$  em relação aos demais foi comprovada pela formação de vacâncias de oxigênio, de acordo com os resultados de espectroscopia Raman, pelo importante deslocamento dos picos de redução (RTP- $\text{H}_2$ ), pela elevada capacidade de armazenamento de oxigênio e pela facilidade em realizar o processo redox (OSC). Estes dados mostram que o desempenho catalítico é fortemente dependente da mobilidade do oxigênio estrutural, promovida pelas interações metal-suporte. O estudo do efeito da morfologia das nanoestruturas de AgPt na reação de oxidação de CO foi realizado aplicando-se nanocascas de

superfícies lisas (NCL), nanocascas de superfícies rugosas (NCR), nanotubos de superfícies lisas (NTL) e nanotubos de superfícies rugosas (NTR) dispersos em SiO<sub>2</sub> em reações .... O desempenho catalítico dos materiais decresceu na seguinte ordem: NTL/SiO<sub>2</sub> > NTR/SiO<sub>2</sub> ≈ NCL/SiO<sub>2</sub> > NCR/SiO<sub>2</sub>. O desempenho superior apresentado pelo catalisador NCL/SiO<sub>2</sub> quando comparado ao apresentado pelo catalisador NCR/SiO<sub>2</sub> foi atribuído à maior quantidade de sítios ativos de Pt no catalisador NCL/SiO<sub>2</sub> (~3 vezes maior). Os catalisadores NTL/SiO<sub>2</sub> e NTR/SiO<sub>2</sub> apresentaram quantidades similares de átomos de Pt expostos, porém o melhor desempenho catalítico foi observado com o catalisador NTL/SiO<sub>2</sub>. Este resultado foi atribuído à exposição preferencial de facetas {100}, que são mais ativas para oxidação de CO que as facetas {111} e {110}. Os NTL/SiO<sub>2</sub> também exibiram desempenho catalítico superior quando comparado ao do catalisador NCL/SiO<sub>2</sub>, embora os números de sítios ativos de Pt nos catalisadores NTL/SiO<sub>2</sub> e NCL/SiO<sub>2</sub> tenham sido próximos. Este resultado mostra que a otimização dos desempenhos catalíticos de materiais de AgPt não depende apenas do número de sítios ativos, mas também (e talvez mais fortemente) da exposição preferencial de facetas ativas. Estes resultados podem ter implicações importantes para o projeto de catalisadores altamente ativos à base de Pt em reações em fase gasosa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1997.
- APRILE, C. et al. Long-lived (minutes) photoinduced charge separation in a structured periodic mesoporous titania containing 2,4,6-triphenylpyrylium as guest. **Dalton Transactions**, n. 40, p. 5465–5470, 2008.
- BAEZA, J. A. et al. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, n. 0, p. 271–280, 15 mar. 2014.
- BEJI, Z. et al. Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn-Zn ferrite nanocrystals: structural /microstructural characterization and catalytic application. **RSC Advances**, v. 5, n. 80, p. 65010–65022, 2015.
- BHALLA, S. K. AND H. K. AND D. L. AND A. S. Microwave–polyol process for metal nanophases. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 14, p. S1305, 2004.
- BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 10, p. 2772–2777, 1 out. 1964.
- BURDA, C. et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, 1 abr. 2005.
- CAMARGO, P. H. C. et al. **Metallic nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications**. [s.l.] Springer US, 2015.
- CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 713–714, 28 jul. 2005.
- CARNEY, R. P. et al. Determination of nanoparticle size distribution together with density or molecular weight by 2D analytical ultracentrifugation. **Nat Commun**, v. 2, p. 335, 7 jun. 2011.
- CHEN, J. et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. **Nano Today**, v. 4, n. 1, p. 81–95, fev. 2009.
- CHNG, L. L.; ERATHODIYIL, N.; YING, J. Y. Nanostructured Catalysts for Organic Transformations. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1825–1837, 20 ago. 2013.
- CHO, A. Connecting the Dots to Custom Catalysts. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1684–1685, 14 mar. 2003.
- DA SILVA, A. M. et al. Pd-based nanoflowers catalysts: controlling size, composition, and structures for the 4-nitrophenol reduction and BTX oxidation reactions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 603–614, 2016.
- DE OLIVEIRA, C. C. S.; ANDO, R. A.; CAMARGO, P. H. C. Size-controlled synthesis of silver micro/nanowires as enabled by HCL oxidative etching. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 6, p. 1887–1893, 2013.
- DONG, F. et al. Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the

synthesis of the biofuel 2-methylfuran. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 3, p. 767–779, 2016.

DOW, W.-P.; HUANG, T.-J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: II. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Catalytic Activity for CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 160, n. 2, p. 171–182, maio 1996.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 7, p. 868–873, jul. 2005.

FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **MRS Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 29–34, 1989.

FLÖRKE, O. W. et al. Silica. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

GARCIA-GUTIERREZ, D. I. et al. Temperature Effect on the Synthesis of Au–Pt Bimetallic Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 9, p. 3813–3821, 1 mar. 2005.

GAUDISSION, T. et al. On the microstructural and magnetic properties of fine-grained CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics produced by combining polyol process and spark plasma sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 370, p. 87–95, dez. 2014.

GOMES, J. F. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

GUO, S.; DONG, S.; WANG, E. Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 547–555, 26 jan. 2010.

HARUTA, M. et al. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987.

HARUTA, M. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v. 115, n. 2, p. 301–309, 1989.

HARUTA, M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 1, n. 1, p. 61–73, 1997.

HE, H.; DAI, H. X.; AU, C. T. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions. **Catalysis Today**, v. 90, n. 3–4, p. 245–254, 1 jul. 2004.

HONG, X. et al. Single-Crystalline Octahedral Au–Ag Nanoframes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 44, p. 18165–18168, 7 nov. 2012.

HUSSAIN, M. et al. Nanostructured TiO<sub>2</sub>/KIT-6 catalysts for improved photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to tunable energy products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 53–65, jul. 2015.

HUTCHINGS, G. J.; KIELY, C. J. Strategies for the Synthesis of Supported Gold

- Palladium Nanoparticles with Controlled Morphology and Composition. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1759–1772, 20 ago. 2013.
- IABLOKOV, V. et al. Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 5714–5718, 2 out. 2015.
- JIANG, S. P. A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering: A**, v. 418, n. 1–2, p. 199–210, 25 fev. 2006.
- JIN, M. et al. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 6352–6357, 2012.
- KAKATI, N. et al. Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt–Ru? **Chemical Reviews**, v. 114, n. 24, p. 12397–12429, 24 dez. 2014.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82–84, jan. 2008.
- LAURSEN, S.; LINIC, S. Oxidation Catalysis by Oxide-Supported Au Nanostructures: The Role of Supports and the Effect of External Conditions. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 2, p. 26101, 14 jul. 2006.
- LEBEDEVA, N. P. et al. Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of CO Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 50, p. 12938–12947, 1 dez. 2002.
- LI, J. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> crystal structure on the catalytic performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 5, p. 1268–1275, 2014.
- LIM, B. et al. Facile Synthesis of Bimetallic Nanoplates Consisting of Pd Cores and Pt Shells through Seeded Epitaxial Growth. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2535–2540, 1 ago. 2008.
- LIU, F. et al. Generalized and high temperature synthesis of a series of crystalline mesoporous metal oxides based nanocomposites with enhanced catalytic activities for benzene combustion. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 12, p. 4089–4096, 2013.
- LIU, H. et al. Enhanced CO oxidation over potassium-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Kinetic and infrared spectroscopic study. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 11, p. 1976–1986, nov. 2015.
- LIU, K.; WANG, A.; ZHANG, T. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1165–1178, 1 jun. 2012.
- LIU, Y. et al. Three dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized via different methods for enhanced CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases. **RSC Advances**, v. 4, n. 12, p. 5975–5985, 2014.

LONG, N. V. et al. Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 14, p. 8478–8491, jul. 2011.

LOU, X. W. (DAVID); ARCHER, L. A.; YANG, Z. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. **Advanced Materials**, v. 20, n. 21, p. 3987–4019, 3 nov. 2008.

MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, Supplem, p. 41–59, 1954.

NAKAJIMA, A.; YOSHIHARA, A.; ISHIGAME, M. Defect-induced Raman spectra in doped  $\text{CeO}_2$ . **Physical Review B**, v. 50, n. 18, p. 13297–13307, 1 nov. 1994.

NIU, W.; LU, X. **Metallic Nanostructures: From controlled Synthesis to Applications**. [s.l.] Springer US, 2015.

PACCHIONI, G. Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 10, p. 1041–1047, 17 out. 2003.

PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Hydrolysis in Polyol: New Route for Hybrid-Layered Double Hydroxides Preparation. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6695–6701, 1 dez. 2005.

QIN, H. et al. **Pt/MOx/SiO<sub>2</sub>, Pt/MOx/TiO<sub>2</sub>, and Pt/MOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CO Oxidation Catalysts**, 2015.

RASHKEEV, S. N. et al. Role of the nanoscale in catalytic CO oxidation by supported Au and Pt nanostructures. **Physical Review B**, v. 76, n. 3, p. 35438, 27 jul. 2007.

REDDY, B. M. et al. Structural Characterization of Nanosized CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalysts by XRD, Raman, and HREM Techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3355–3363, 1 mar. 2005.

RODRIGUES, T. S. et al. AgPt Hollow Nanodendrites: Synthesis and Uniform Dispersion over SiO<sub>2</sub> Support for Catalytic Applications. **ChemNanoMat**, v. 1, n. 1, p. 46–51, 1 maio 2015.

SAU, T. K.; ROGACH, A. L. (EDS.). **Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

SCHIERLMANN, J.; JOHNSON, P. Core Shell Nanoparticle Metal Oxide Infusion. **Paint & Coatings Industry**, v. 29, n. 9, p. 40, 2013.

SHI, H.; ZHANG, L.; CAI, W. Composition modulation of optical absorption in Ag<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> alloy nanocrystals in situ formed within pores of mesoporous silica. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, 2000.

SILVA, A. G. M. et al. Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>1.9- $\delta$</sub>  nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal processing: an efficient application for catalytic oxidation of  $\alpha$ -bisabolol. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 3, p. 814–821, 2014.

SILVERT, P.-Y.; TEKAIA-ELHISISSEN, K. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. **Solid State Ionics**, v. 82, n. 1–2, p. 53–60, 15 nov. 1995.

SKRABALAK, S. E. et al. Gold Nanocages: Synthesis, Properties, and Applications. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 12, p. 1587–1595, dez. 2008.

SLAVINSKAYA, E. M. et al. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized using the coprecipitation method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 91–103, maio 2015.

SONSTROM, P.; BAUMER, M. Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 43, p. 19270–19284, 2011.

SUN, Y. et al. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736–4745, 1 nov. 2002.

SUN, Y.; MAYERS, B. T.; XIA, Y. Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors. **Nano Letters**, v. 2, n. 5, p. 481–485, 1 maio 2002.

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, v. 298, n. 5601, p. 2176–2179, 13 dez. 2002.

SUN, Y.; XIA, Y. Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 3892–3901, 1 mar. 2004.

TAO, A.; SINSERMSUKSAKUL, P.; YANG, P. Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 28, p. 4597–4601, 2006.

TENG, M.; LUO, L.; YANG, X. Synthesis of mesoporous Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.2–0.5) and catalytic properties of CuO based catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 158–164, 1 mar. 2009.

TSUJI, M. et al. Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 834–838, mar. 2006.

WANG, C.; BAI, S.; XIONG, Y. Recent advances in surface and interface engineering for electrocatalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1476–1493, set. 2015.

WANG, J.; WANG, Z.; LIU, C.-J. Enhanced Activity for CO Oxidation over WO<sub>3</sub> Nanolamella Supported Pt Catalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12860–12867, 13 ago. 2014.

WANG, R. et al. Shape-regulation: An effective way to control CO oxidation activity over noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 201, p. 68–78, 1 mar. 2013.

WEB OF SCIENCE. No Title. Disponível em:  
<[https://apps.webofknowledge.com/UA\\_GeneralSearch\\_input.do?product=UA&](https://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&)

search\_mode=GeneralSearch&SID=3Fn8JETUYcGxUBorenf&preferencesSave  
d=>. Acesso em: 10 jan. 2016.

WU, Z. et al. Thiolate Ligands as a Double-Edged Sword for CO Oxidation on CeO<sub>2</sub> Supported Au<sub>25</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>18</sub> Nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6111–6122, 23 abr. 2014.

XANTHOPOULOU, G. G. et al. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 17, p. 17–32, 2015.

XIA, X. et al. 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties. **Advanced Materials**, v. 25, n. 44, p. 6313–6333, 2013.

XIA, Y. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.

XU, R. et al. Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 1, n. 6, p. 888–893, 18 dez. 2006.

XU, Y.; ZHANG, B. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 8, p. 2439–2450, 2014.

YANG, W. et al. Flowerlike Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres loaded with copper nanoparticle as an efficient bifunctional catalyst for lithium–air batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 28, p. 13–16, mar. 2013.

ZAERA, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2746–2762, 2013.

ZAHRA, A. et al. **Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured Pt/CeO<sub>2</sub> Catalyst Used for Total Oxidation of Toluene** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2011. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2011.9.issue-1/1542-6580.2690/1542-6580.2690.xml>>

ZHOU, S. et al. Enhanced CO Tolerance for Hydrogen Activation in Au–Pt Dendritic Heteroaggregate Nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 1780–1781, 1 fev. 2006.