

**Universidade Federal de São Carlos**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PLATINA  
OU PALÁDIO E COBRE SUPORTADOS EM CÉRIA PARA A  
REAÇÃO DE PROX-CO**

Janete Cavalcante Almeida

São Carlos

2016

Janete Cavalcante Almeida

**ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PLATINA  
OU PALÁDIO E COBRE SUPORTADOS EM CÉRIA PARA A  
REAÇÃO DE PROX-CO**

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: ***Prof. Dr. José Mansur Assaf***

São Carlos- SP

2016

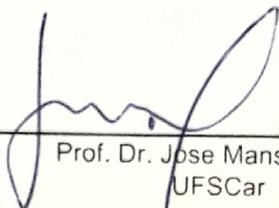


# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

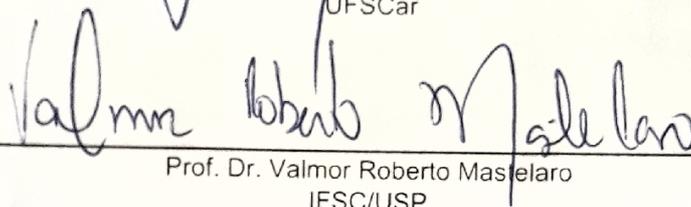
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

## Folha de Aprovação

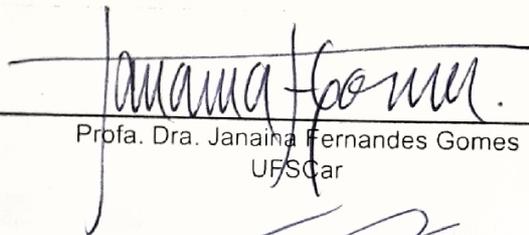
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Janete Cavalcante Almeida, realizada em 13/10/2016:



Prof. Dr. Jose Mansur Assaf  
UFSCar



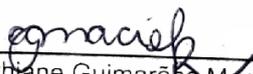
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP



Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes  
UFSCar



Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira  
UFSCar



Profa. Dra. Cristiane Guimarães Maciel Reis  
UFSJ

*À Família, base de tudo.*

# AGRADECIMENTOS

*A Deus, Com Ele o fardo fica mais leve.*

*Aos meus queridos pais João e Maria "Socorro", pelo incentivo de sempre e apoio incondicional.*

*Ao meu amor, Joaquim, pelo amor incondicional, apoio e dedicação quando pensei em desistir. O qual não existe palavras para agradecer e dimensionar todo o cuidado, amizade, amor, confiança, companheirismo e apoio.*

*Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf, pela orientação desta tese, pela paciência...*

*Aos meus irmãos James e Jean, meu orgulho e porto seguro.*

*A professora Elisabete Assaf e a técnica Alessadra Lucrédio pela realização das análises realizadas na USP - IQSC: fissisocção de N<sub>2</sub> e de infravermelho além das belas contribuições nas discussões das análises.*

*Ao professor Dr. Valmor Mastelaro (USP - IFSC) pelas análises de XPS e sua contribuição na discussão da análise.*

*Aos funcionários e professores desta instituição (UFSCar), local em que conheci pessoas que me orientaram, ajudaram e motivaram para o desenvolvimento deste trabalho.*

*As minhas queridas amigas em especial Marília, Chayene, Adriana Queiroz e Raquel, por todas as conversas e momentos de descontração, "anjos" em minha vida.*

*Aos meus colegas de grupo: Alexandra, Ananda, Camila, Alisson, Aline, Adriana, Tiago e Eduarda.*

*Ao suporte acadêmico de Raquel (PPG-EQ), Alcione (Secretaria), Rômulo (análises térmicas), Oscar e Adilson (oficina mecânica), Gentil e Ademir (vidreiro).*

*Aos meus amigos e colegas contemporâneos do LabCat: Tatiana, Silmara, Cris Maciel, Laís, Paula, Isabel, Renata Uema, Debora, Laura, Lívia, Bruna, Deise, Alano, Cris, Deise, Fernanda, Ana Flávia, Pedro Paulo, Jaílson, José Roberto, Letícia, Ricardo, Adriano, Ivana, Diego, Murilo e outros tantos que entram e passam pelo LabCat. A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.*

*A CAPES pelo apoio financeiro.*

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”*

*(Albert Einstein)*

# RESUMO

No presente trabalho foram preparados catalisadores  $x\text{CuO}/\text{CeO}_2$  ( $x= 1,0$  e  $3,0$  % em massa) dopados com Pt ou Pd para aplicação na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, também conhecida como reação de PROX-CO. Os catalisadores, previamente ativados, foram testados na reação de PROX-CO a baixa temperatura ( $100 - 300$  °C). As sínteses dos catalisadores foram realizadas por coprecipitação e a adição dos promotores Pt e Pd por impregnação úmida. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG/ATD), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise de fissionamento de  $\text{N}_2$  (pelo método B.E.T), redução à temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ), dessorção à temperatura programada de monóxido de carbono (DTP-CO), dispersão metálica, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os produtos formados durante a reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa. Os resultados de DRX dessas amostras apresentaram apenas picos característicos de  $\text{CeO}_2$ . As dispersões metálicas se mostraram semelhante ao aumentar a carga de cobre. Os espectros de DRIFTS comprovaram a interação entre o CO/metálico e assim como a análise de XPS o estado de oxidação. Foram observados comportamentos diferentes nos catalisadores bimetálicos. Dos resultados obtidos, observou-se que o catalisador  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  resultou em um material com maior área superficial ou área específica do que os demais catalisadores e o mesmo apresentou um bom desempenho catalítico com conversão a 99% a temperatura de  $100$  °C.

**Palavras-chave:** *Bimetálicos, PROX-CO, Catalisador, Interação Platina-Cobre e Interação Paládio-Cobre.*

# ABSTRACT

In the present work, catalysts were prepared  $x\text{CuO} / \text{CeO}_2$  ( $x = 1.0$  and  $3.0\%$  by mass) doped with Pt or Pd for application in the preferred oxidation reaction of carbon monoxide, also known as PROX-CO reaction. The catalysts, previously activated, were tested in the PROX-CO reaction at low temperature ( $100\text{-}300^\circ\text{C}$ ). The syntheses of the catalysts were performed by coprecipitation and the addition of the Pt and Pd promoters by wet impregnation. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (ATG / ATD), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), fission analysis  $\text{N}_2$  (BET method), programmed temperature reduction (RTP- $\text{H}_2$ ), desorption at programmed temperature of carbon monoxide (DTP-CO), metal dispersion, Fourier transform infrared spectrometry (DRIFTS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The products formed during the reaction were analyzed by gas chromatography. The XRD results of these samples showed only peaks characteristic of  $\text{CeO}_2$ . The metal dispersions were shown to be similar as copper loading increased. The spectra of DRIFTS proved the interaction between the CO/metal and as well as the XPS analysis the oxidation state. Different behaviors were observed in bimetallic catalysts. From the results obtained, it was observed that the catalyst  $_{1.0}\text{Pt}_{1.0}\text{CuO} / \text{CeO}_2$  resulted in a material with a greater surface area or specific area than the other catalysts and it showed a good catalytic performance with 99% conversion at a temperature of  $100^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** Bimetallic, CO-PROX, Catalyst, Interaction Platinum-Copper and Interaction Palladium-Copper.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo hipotético de um catalisador ideal para a PROX-CO e duas estratégias possíveis de se alcançar o comportamento ideal (fonte: adaptado MACIEL, 2010).....	23
Figura 2. 2 - Catalisadores para a oxidação preferencial do CO: $2\%Ir/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ , $1\%Pd/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ e $2\%Pt/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O_2$ . Conversão do CO, conversão $O_2$ e seletividade a $CO_2$ em função da temperatura de reação. Massa de catalisador: 100 mg. Vazão total $100 mL \cdot min^{-1}$ ; composição da corrente: 70% $H_2$ , 27% $N_2$ , 2%CO e 1% $O_2$ . ( $l = 1$ ).....	27
Figura 2.3 – Comportamento dos catalisadores Pt, Pt-Co, Pt-Cu e CuO suportados em $CeO_2$ e $Al_2O_3$ .....	29
Figura 2.4 – Perfil de evolução da conversão de CO versus o tempo durante a PROX-CO. Condições experimentais: 2%CO; 2% $O_2$ ; 70% de $H_2$ e 26% de He, $T=100\text{ }^\circ C$ . Total de gás na alimentação: $100 mL \cdot min^{-1}$ . ....	30
Figura 2.5 – Perfil dos catalisadores para a resistência ao $CO_2$ e $H_2O$ (Composição de alimentação: CO-1%; $O_2$ -1%; $H_2$ -35%; 10% de $CO_2$ e 10% de $H_2O$ em He.....	31
Figura 2.6 – Perfil catalítico na reação de PROX-CO (A) Conversão de CO; (B) Seletividade para $CO_2$ ; (C) Conversão de $O_2$ .....	32
Figura 2.7 – Variação da conversão de CO e a seletividade com as temperaturas de reação de oxidação de CO na ausência (símbolos cheios) e na presença de 15% de $CO_2$ (símbolos abertos) obtidos com amostras de CuO-CeO <sub>2</sub> . A composição O método de preparação (CHM: citrato-hidrotermico; COMB: Ureia-nitratos de combustão; CO: coprecipitação; IMP: impregnação. $W/F = 0,03\text{ g} \cdot cm^{-3} \cdot s$ .....	33
Figura 2.8 – Perfil da atividade catalítica com 1% CO, 1,125% de $O_2$ e 50% de $H_2$ (He para balancear) NC- nanocubo; NR- nanobastões NS – nanoesferas.....	34
Figura 2.9 – Perfil da atividade catalítica dos catalisadores suportados.....	35
Figura 2.10 - Célula unitária cúbica de face centrada do $CeO_2$ com estrutura fluorita (Figura adaptada (CAMPBELL & PEDEN, 2005).....	39
Figura 4.1 – Etapas da preparação do catalisador.....	42
Figura 4.2 - Pico difratado de raios-X .....	47
Figura 5.1 - Perfil de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores (a) $0,5Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b) $1,0Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c) $0,5Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ e (d) $1,0Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ .....	57
Figura 5.2 - Perfil de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores (a) $0,5Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b) $1,0Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c) $0,5Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ e (d) $1,0Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ .....	58
Figura 5.3 - Perfis de DRX dos catalisadores: (a) $0,5Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b) $1,0Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c) $0,5Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ , (d) $1,0Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ .....	62
Figura 5.4 – Perfis de DRX dos catalisadores: (a) $0,5Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b) $1,0Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c) $0,5Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ , (d) $1,0Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ .....	63

Figura 5.5 – Picos de difração dos padrões JCPDS – CeO <sub>2</sub> , Cu, CuO e Cu <sub>2</sub> O.....	64
Figura 5.6 - Picos de difração dos padrões JCPDS – Pd, PdO, Pd <sub>2</sub> O, Pt, PtO e Pt <sub>2</sub> O.....	64
Figura 5.7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores: (a) 0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> ; (b) 1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> ; (c) 0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> ; (■-adsorção; ■ – dessorção) .....	68
Figura 5.8 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores: (a) 0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> ; (b) 1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> ; (c) 0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> . (■- adsorção; ■ – dessorção) .....	69
Figura 5. 9 – Perfil de RTP-H <sub>2</sub> das amostras (a) CeO <sub>2</sub> , (b) 1,0CuO/CeO <sub>2</sub> e (c) 3,0CuO/CeO <sub>2</sub> .....	70
Figura 5.10 - Perfis de RTP-H <sub>2</sub> das amostras (a) 0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> , (b) 1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (c) 0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	71
Figura 5. 11 – Perfis de RTP-H <sub>2</sub> das amostras (a) 0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> , (b) 1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (c) 0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	73
Figura 5.12– Perfis de s-RTP dos catalisadores totalmente oxidado e depois das reduções e tratamento com N <sub>2</sub> O (a) 0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (b) 1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (c) 0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (—RTP <sub>1</sub> e ..... RTP <sub>2</sub> ) .....	78
Figura 5.13 - Perfis de s- RTP dos catalisadores totalmente oxidado e depois das reduções e tratamento com N <sub>2</sub> O (a) 0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (b) 1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (c) 0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (—RTP <sub>1</sub> e ..... RTP <sub>2</sub> ) .....	80
Figura 5.14 – Imagens de MET do catalisador: 1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	82
Figura 5.15 - Imagens de MET do catalisador: 1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	82
Figura 5.16 - Imagens de MET do catalisador: 1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	83
Figura 5.17 - Imagens de MET do catalisador: 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	84
Figura 5. 18 – Perfis de dessorção de CO dos catalisadores: (a) 0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (b) 1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (c) 0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (— CO e ..... CO <sub>2</sub> ). .....	86
Figura 5.19 - Perfis de dessorção de CO dos catalisadores: (a) 0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (b) 1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (c) 0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> e (d) 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> (— CO e ..... CO <sub>2</sub> ). .....	87
Figura 5.20 - Espectro de DRIFTS - CO adsorvido nos catalisadores óxidos 3,0CuO/CeO <sub>2</sub> e 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> .....	91
Figura 5.21 - Espectro de DRIFTS de adsorção de CO nos catalisadores 3,0CuO/CeO <sub>2</sub> e 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> passivadas com N <sub>2</sub> O.....	92
Figura 5.22 - Espectro de DRIFTS - CO adsorvido no catalisador 1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub> na forma de óxido e passivada com N <sub>2</sub> O em diferentes tempos de exposição.....	94
Figura 5.23 - Espectro de DRIFTS – CO de adsorção no catalisador 3,0CuO/CeO <sub>2</sub> na forma de óxido e passivada com N <sub>2</sub> O em diferentes tempos de exposição.....	94
Figura 5.24 - Espectro exploratório de XPS para os catalisadores. ....	96

Figura 5.25 - Espectro de XPS para os catalisadores referente ao nível Pt 4f.....	97
Figura 5.26 - Espectro de XPS para Cu 2p para os catalisadores.....	98
Figura 5.27 - Espectro de Cu LMM na região de Auger.....	99
Figura 5.28 - Espectros XPS do Ce3d para os catalisadores.....	100
Figura 5. 29 - Espectros de XPS para os catalisadores de O 1s.....	101
Figura 5.30 – Conversão de CO (a) para os catalisadores $x\text{Pd-yCuO/CeO}_2$ , (b) conversão $\text{O}_2$ e (c) Seletividade para a reação a temperaturas programadas. $W= 400 \text{ mg}$ e $F=100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	104
Figura 5.31 - Conversão de CO (a) para os catalisadores $x\text{Pt-yCuO/CeO}_2$ , (b) conversão do $\text{O}_2$ e (c) Seletividade $\text{CO}_2$ para a reação a temperaturas programadas.....	105
Figura 5.32 - Conversão de CO (a) para os catalisadores $x\text{Pd-yCuO/CeO}_2$ , (b) conversão a $\text{O}_2$ e (c) Seletividade $\text{CO}_2$ para a reação à temperatura programada com 2 horas de ativação...	108
Figura 5.33 - Conversão de CO (a) para os catalisadores $x\text{Pt-yCuO/CeO}_2$ , (b) conversão a $\text{O}_2$ e (c) Seletividade $\text{CO}_2$ para a reação à temperatura programada. Em 2 horas de ativação...	109
Figura 5.34 - Conversão de CO para os catalisadores em teste de estabilidade.....	113
Figura 5.34 - Conversão de $\text{O}_2$ para os catalisadores em teste de estabilidade. ....	113

# LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Reagentes usados com sua formula, fabricantes e pureza.....	41
Tabela 4.2- Teores nominais de metal e suporte nos catalisadores (% em massa).....	43
Tabela 5.1 - Quantificação de perda de massa nos catalisadores.....	59
Tabela 5.2 - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Ce, Cu e Pd) presentes nos catalisadores estudados.....	60
Tabela 5.3 - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Ce, Cu e Pt) presentes nos catalisadores estudados.....	60
Tabela 5.4 – Propriedades e tamanho médio do cristalito nos catalisadores.....	66
Tabela 5.5 - Medida de área superficial especifica pelo método BET.....	66
Tabela 5.6- Dados obtidos através dos perfis de RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores.....	77
Tabela 5.7 – Dispersão, área superficial metálica e tamanho médio da partícula de Cu pela Oxidação por N <sub>2</sub> O.....	81
Tabela 5.8 –Quantificação das espécies dessorvidas observadas na análise de DTP-CO....	88
Tabela 5.9 – Dispersão, área superficial metálica e tamanho médio da partícula de M (M= Pd ou Pt) pela dessorção de CO.....	89
Tabela 5.10 - Energia de ligação para os catalisadores $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$ e $_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$ obtidas por XPS.....	102
Tabela 5.11 – Tamanho do cristalito antes e após a redução dos catalisadores.....	111

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller.
PROX-CO	Oxidação preferencial do monóxido de carbono
DRX	Difração de Raios X pelo método do pó
FWHM	Largura à meia altura
RTP-H <sub>2</sub>	Redução a Temperatura Programada sob fluxo de Hidrogênio.
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standart.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
S <sub>BET</sub>	Área Superficial específica calculada pelo B.E.T.
W/F	Tempo de contato (min) – W, massa de catalisador (g <sub>cat</sub> ) por F, fluxo de reagente (g <sub>cat</sub> /min)
$\theta$	Angulo de incidência em relação ao plano considerado (Ângulo de Bragg)
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>13</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2. 1 – A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO (PROX-CO) .....	19
2.2 – MECANISMOS DE REAÇÃO PROX-CO .....	22
2.3 – CATALISADORES USADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO .....	25
2.3.1- Catalisadores do grupo da platina e sua atividade catalítica na PROX-CO .....	25
2.3.2- Catalisadores de ouro e sua atividade catalítica na PROX-CO .....	28
2.3.3- Catalisadores de óxidos e sua atividade catalítica na PROX-CO .....	31
2.4 – EFEITO INTERAÇÃO ELETRÔNICA METAL SUPORTE - EMSI .....	34
2.5 – CÉRIO E SUAS APLICAÇÕES NA CATÁLISE .....	36
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>39</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>40</b>
4.1 – REAGENTES E GASES UTILIZADOS .....	40
4.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	41
4.2.1- Síntese para obtenção dos catalisadores .....	42
4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	43
4.3.1 – Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	43
4.3.2 – Fluorescência de Raio X (FRX) .....	43
4.3.3 – Difração de Raio X pelo método do pó (DRX) .....	44
4.3.4 – Redução à temperatura programada com H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	46
4.3.5 – Medida da Área Superficial Específica e de porosidade (BET) .....	48
4.3.6 – Medida da dispersão e da área metálica por redução à temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP) .....	49
4.3.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	51
4.3.8 – Dessorção de CO (DTP-CO) .....	51

4.3.9 - Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS - CO).....	52
4.3.10 – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	52
4.4 - ENSAIOS CATALÍTICOS.....	53
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1 – CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	55
5.1.1 – Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD) .....	55
5.1.2 - Fluorescência de Raios X (FRX).....	59
5.1.3 - Difração de Raios X pelo método do pó (DRX).....	60
5.1.4 – Área Superficial Específica (BET).....	65
5.1.5 – Redução à temperatura programada com H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> ).....	68
<b>5.1.6 – MEDIDA DE DISPERSÃO E DA ÁREA METÁLICA DO COBRE POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE SUPERFÍCIES OXIDADAS (S-RTP) .....</b>	<b>76</b>
4.1.7 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	80
5.1.8 – Dessorção à temperatura programada com CO (DTP-CO).....	83
5.1.9 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS – CO).....	88
5.1.10 – ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS – XPS.....	94
5.2 – ENSAIOS CATALÍTICOS .....	102
5.2.1 – ATIVIDADE E SELETIVIDADE CATALÍTICA .....	102
5.2.1.1 – Reação ideal da PROX-CO com 1 hora de Redução.....	102
5.2.1.2 – Reação ideal da PROX-CO com 2 horas de Redução.....	107
5.2.2 – DRX - Após a redução com H <sub>2</sub> por 1 hora .....	110
5.2.3 – Testes de Estabilidade de 50 horas .....	111
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>114</b>
6.1 – CONCLUSÕES FINAIS.....	114
6.2 – SUGESTÕES .....	116
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>117</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

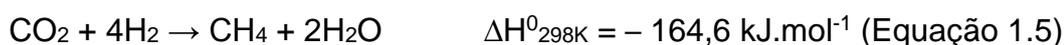
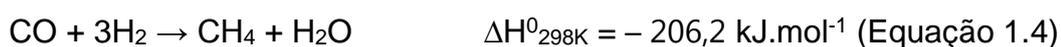
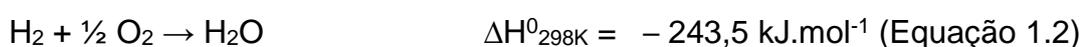
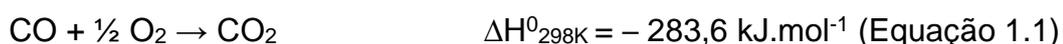
A grande demanda por energia requerida para o desenvolvimento industrial traz graves problemas relativos a questões ambientais e econômicas. De um lado, os esforços para encontrar novos processos de produção de energia capazes de explorar matérias-primas alternativas. Do outro lado, a utilização de fontes tradicionalmente empregadas na geração de energia, que são os combustíveis fósseis, para conseguir uma maior eficiência no processo. Para este fim, células a combustível são uma alternativa aos motores de combustão tradicionalmente usados em veículos para uma maior eficiência na produção de energia e minimização do impacto ambiental.

Na prática, as células a combustíveis convertem diretamente a energia química em energia elétrica, evitando as perdas de ciclos termodinâmicos associados à combustão em sistema de geração de energia convencional. Para aplicações em veículos, a corrente de hidrogênio que alimenta a célula a combustível pode ser produzida *in situ* por um processador de combustível que use hidrocarbonetos leves. A principal preocupação com a geração de hidrogênio em baixa escala com a tecnologia de célula a combustível é o envenenamento do eletrodo por monóxido de carbono (CO) contido nos gases de reforma (NJAGI *et al*, 2011; MORETTI *et al*, 2009; KIM *et al*, 2009).

O método mais simples para diminuir a concentração de CO em um processo não estacionário é a oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO). O processo é eficaz quando um catalisador adequado é utilizado no processo (MORETTI *et al*, 2009).

As características ideais de um sistema catalítico para o processo de PROX-CO (Equação 1.1) se resumem em uma elevada atividade e alta seletividade para a

oxidação do CO em um intervalo de temperatura (100-300°C) em vez de oxidar o H<sub>2</sub> (Equação 1.2). Deve também possuir elevada resistência a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes na corrente de alimentação do reator e apresentar baixa atividade para a reação de deslocamento gás-água (reação shift, Eq. 1.3), que poderia limitar a redução máxima de CO e a reação de metanação do CO e do CO<sub>2</sub> (Equação 1.4 e 1.5) que afetam diretamente a seletividade, atividade e estabilidade catalítica (JARDIM *et al*, 2015; NJAGI *et al*, 2011; MACIEL, 2010; KIM *et al*, 2009; PARK *et al*, 2008).



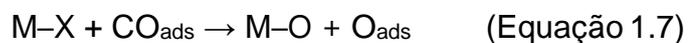
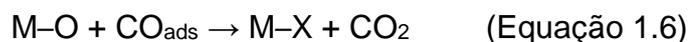
Um catalisador viável a esse processo deve apresentar atividade suficiente para poder trabalhar em temperaturas baixas e estabilidade para trabalhar muitas horas. Um dos catalisadores mais utilizados a baixas temperaturas são os baseados em CuO/CeO<sub>2</sub> (MARIÑO *et al*, 2008; MACIEL e ASSAF, 2010; AYSTUY *et al*, 2010; GAMARRA *et al*, 2013). Por outro lado, catalisadores de metais de transição de alto potencial redutível são seletivos para a reação PROX-CO ((MARIÑO *et al*, 2004; HAN *et al*, 2004; LAGUNA *et al*, 2014).

Na literatura, os estudos têm sido publicados com metais diferentes, tais como ródio (HAN *et al*, 2004), rutênio (HAN *et al*, 2004; CHIN *et al*, 2005), platina (MARIÑO *et al*, 2004; HAN *et al*, 2004; POZDNYAKOVA *et al*, 2006; KIM *et al*, 2009; MOZER E PASSOS, 2011; KUGAI *et al*, 2013) e ouro (FONSECA *et al*, 2012; SCIRÈ *et al*, 2012; LIAO *et al*, 2013; LAGUNA *et al*, 2014; REINA *et al*, 2015), suportados em diferentes meios (AVGOUROPOLUS *et al*, 2005; MARIÑO *et al*, 2008; AYSTUY *et al*, 2010; WOODS *et al*, 2010; GAMARRA *et al*, 2013).

O uso de catalisadores baseados em suporte que são capazes de fornecer oxigênio na interface metal-suporte parece ser uma alternativa para esse processo.

Aqui destaca-se o uso de óxidos parcialmente redutíveis como suporte, por exemplo, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dentre outros que podem ser uma alternativa. No caso dos catalisadores que contém suportes ativos e o óxido metálico, o oxigênio do suporte participa da reação segundo o mecanismo de Mars Vans-Krevelen que é a descrição das etapas que ocorrem com os catalisadores de óxido de metal de transição (MARIÑO *et al*, 2005; 2004b; LI *et al*, 2003; POLSTER *et al*, 2010; JARDIM *et al*, 2015).

O mecanismo do tipo Mars van Krevelen foi o que mais se adequou aos dados experimentais, constituindo na adsorção do CO sobre M (Metal nobre), seguido da reação com o oxigênio da rede cristalina do X (Metal), provavelmente na interface metal/óxido, com o sítio sendo regenerado pelo oxigênio da fase gás, conforme descreve as equações 1.6 – 1.9. Tal capacidade poderia potencialmente reduzir a pressão parcial de hidrogênio acima do catalisador, diminuir a cobertura de hidrogênio e aumentar a seletividade do catalisador (MARIÑO *et al*, 2005; MACIEL, 2010).



As fortes interações eletrônicas das espécies oxidas com o suporte interfere no grau de dispersão e favorece a adsorção do oxigênio e seu ciclo redox. Essa forte tendência do CO e H<sub>2</sub> adsorverem nesses óxidos refletem-se em bom desempenho quando esses catalisadores são utilizados (KONSOLAKIS, 2016).

Nesse sentido, o CeO<sub>2</sub> é uma boa alternativa como suporte para a reação de PROX-CO devido à sua capacidade de armazenagem de oxigênio de forma efetiva. Uma das funções mais importantes da céria é a de fornecer oxigênio aos sítios ativos de superfície, atuando como um transportador de oxigênio, cuja mobilidade é favorecida pela facilidade de transferência entres dois estados de oxidação, Ce (III) e de Ce (IV) (Equação 1.10). Essa propriedade redox pode ser melhorada quando a céria apresenta a estrutura do tipo fluorita, promovendo a mobilidade de oxigênio.

Essa propriedade que a céria apresenta, estabilidade térmica e química para liberar e armazenar oxigênio fazendo com que o óxido metálico receba atenção para aplicação em reações de oxidação (TROVARELLI *et al*, 1996; SANTOS, 2007; MONTINI *et al*, 2016).



Neste contexto, na busca por catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, nesse trabalho foram desenvolvidos catalisadores alternativos bimetálicos de Pd-CuO e Pt-CuO suportados em óxido de cério, com diferentes teores mássicos de Pd/Pt e CuO, relacionando suas características físicas e químicas, bem como comparando seus desempenhos catalíticos.

Este estudo foi dividido em seis capítulos que possuem distintos objetivos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica da literatura, onde são levantados tópicos de interesse para o preparo e caracterização dos catalisadores de platina e paládio, bem como sobre a atividade destes catalisadores para a reação de oxidação preferencial do CO.

O capítulo 3 descreve o objetivo do trabalho e o capítulo 4 descreve a metodologia experimental utilizada. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos catalisadores e na avaliação catalítica para a reação PROX-CO. O capítulo 6 contém a finalização deste trabalho, sendo mostradas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

# CAPÍTULO 2

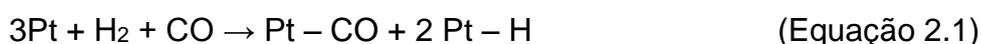
## REVISÃO BIBIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura a respeito da oxidação do CO, tipos de catalisadores utilizados nesta reação e processos catalíticos, bem como sobre o mecanismo reacional.

### 2.1 – A reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO)

Como é de conhecimento amplo, a mistura gasosa que contém H<sub>2</sub> proveniente das reações de reforma do metano, antes de ser empregada nas células à combustível do tipo membrana polimérica, deve ser submetida a um processo de purificação visando reduzir o teor de CO, tendo por objetivo evitar o envenenamento dos eletrocatalisadores presentes na célula (MORETTI *et al*, 2009).

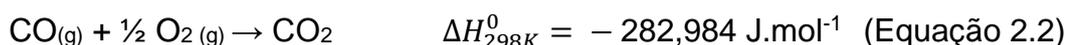
O envenenamento ocorre devido à forte adsorção do monóxido de carbono ao eletrodo de platina e é responsável pela grande diminuição de desempenho das células a combustível tipo **Célula Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC)**. Diversos estudos realizados a 25 °C em platina ou ligas de Pt dispersas em carbono indicam que o envenenamento ocorre devido à forte adsorção de CO na superfície do catalisador, que bloqueia a adsorção da espécie reagente (hidrogênio). A diminuição do desempenho da célula ocorre devido à competição entre às reações simultâneas descritas na Equação 2.1 (MACIEL, 2010; MORETTI *et al*, 2009; KIM *et al*, 2009).



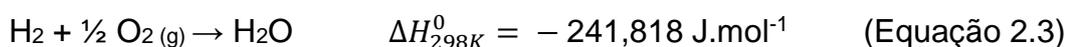
Com o objetivo de conduzir a purificação das correntes de H<sub>2</sub>, algumas tecnologias têm sido desenvolvidas e/ou melhoradas. Dentre os diferentes procedimentos utilizados vale destacar o processo de conversão do monóxido de

carbono através da reação de deslocamento de gás-água (reação de *shift* - WGS), seguida da oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX CO) ou reação de metanação. Além deste procedimento, existe ainda o uso das membranas separadoras de hidrogênio. As seguintes reações podem ocorrer durante a reação PROX-CO (MACIEL, 2010; KIM *et al*, 2009; PARK *et al*, 2008):

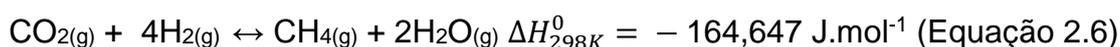
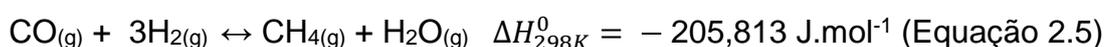
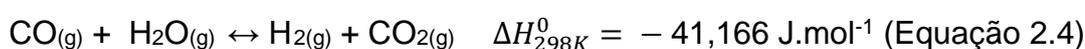
- Reação desejada:



- Reação Indesejada:



- Outras reações que podem ocorrer:



Conforme mostra a Equação 2.6, a presença de CO<sub>2</sub> pode afetar a seletividade dos catalisadores, uma vez que este composto compete pelos sítios ativos com o CO e ainda reage com H<sub>2</sub> formando metano. A reação de deslocamento gás-água descrita na Equação 2.4 pode resultar em uma maior formação de hidrogênio, mascarando os dados de seletividade. O controle da razão O<sub>2</sub>/CO é de fundamental importância, pois o excesso de O<sub>2</sub> favorece a oxidação de hidrogênio através da Equação 2.2, sendo esta uma reação paralela (WANG *et al*, 2009; PARK *et al*, 2008).

Em relação à estequiometria, é necessário ½ mol de O<sub>2</sub> para oxidar 1 mol de CO conforme a Equação 2.1, sendo que uma quantidade em excesso de O<sub>2</sub> pode aumentar a conversão. Termodinamicamente, a oxidação do CO é mais favorecida que a oxidação do H<sub>2</sub> ( $\Delta G_{298K}^0 = -245 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G_{298K}^0 = -229 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente) a baixas temperaturas (MACIEL, 2010).

A composição da corrente gasosa na entrada do reator de oxidação preferencial do CO é tipicamente constituída por: 45-75% em volume de H<sub>2</sub>, 15-25% em volume de CO<sub>2</sub>, de 0,5-2% em volume de CO e pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O (até 10%), em atmosfera de N<sub>2</sub> (0-25%). Até mesmo frações de CO tão pequenas como 100 ppm são venenos para o catalisador de células a combustível à base de Pt. Assim, o teor de CO na mistura alimentada à célula tem que ser marcadamente

reduzida, abaixo de 10 ppm, para catalisadores com fase ativa de platina e menor que 50 ppm para catalisadores com fase ativa à base de platina e o rutênio (NJAGI *et al*, 2011; MARQUES *et al*, 2005).

É importante lembrar também que a oxidação preferencial do monóxido de carbono - PROX-CO, é utilizada em associação com a reação WGS. Através da reação PROX-CO é possível remover da corrente rica em hidrogênio, as quantidades de CO provenientes do processo de reforma a vapor antes de alimentá-lo para a célula à combustível do tipo PEMFC (MACIEL, 2010; KUGAI *et al*, 2013; PARK *et al*, 2008).

O CO é convertido a CO<sub>2</sub> mesmo em presença de H<sub>2</sub>. Quanto mais baixa for a temperatura de oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, menor será o consumo de H<sub>2</sub>, insumo que se quer purificar, com formação de água. Por outro lado, a eliminação de monóxido de carbono na presença de hidrogênio exige sistemas catalíticos que propiciem, naturalmente, a oxidação do monóxido de carbono com o mínimo de consumo de hidrogênio, facilitando a execução e ocorrendo sem grandes perdas de H<sub>2</sub> (MACIEL, 2010; PARK *et al*, 2008).

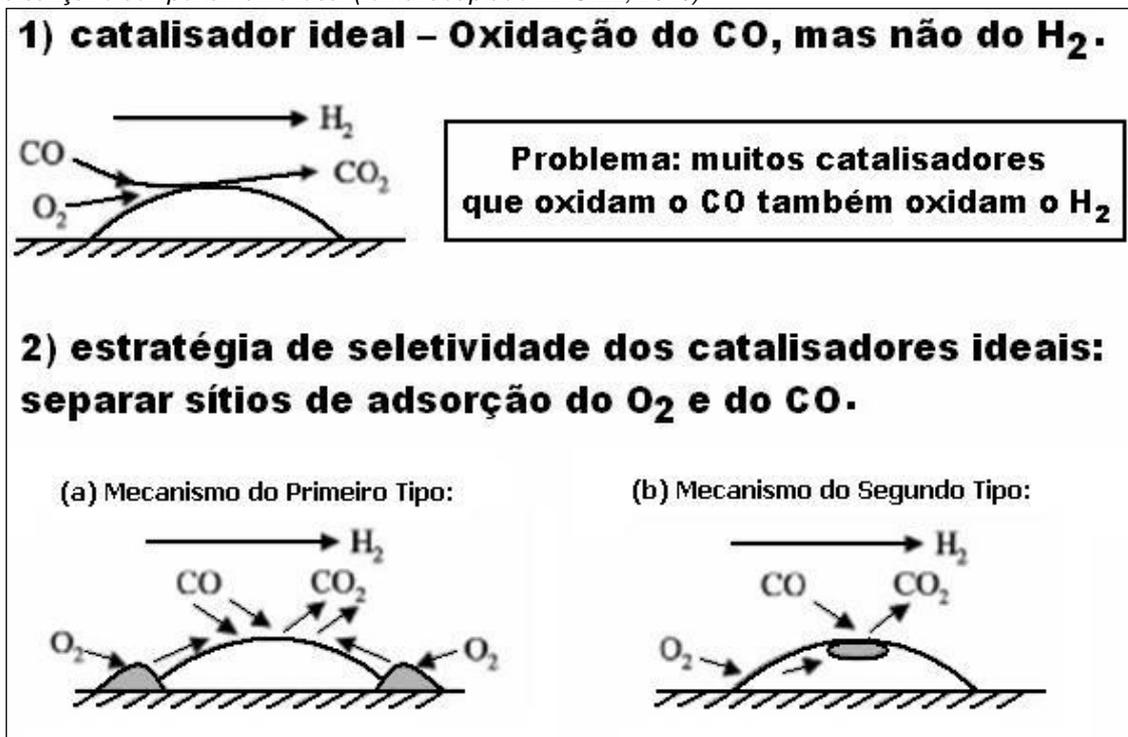
Grande parte dos catalisadores que contém metal nobre (Pt, Pd, Rh) que adsorvem CO também adsorvem H<sub>2</sub>. Então, um catalisador seletivo seria aquele que adsorve CO a baixas temperaturas e essa adsorção tem que ser favorecida diante da adsorção do H<sub>2</sub>, minimizando a formação de H<sub>2</sub>O (JARDIM *et al*, 2015). Desta forma, Li *et al* (2003) propuseram que o catalisador ideal para a PROX-CO deveria possuir sítios de adsorção de CO e sítios que forneçam oxigênio à reação à baixa temperatura (LI *et al*, 2003).

Assim, dois modelos hipotéticos (Figura 2.1) foram propostos pelos autores (LI *et al*, 2003), conduzindo à seleção de materiais que tenham elevado potencial para oxidar o CO a CO<sub>2</sub> sem oxidar o H<sub>2</sub>. Estes modelos não significam que o caminho da reação sejam os propostos, mas fazem uma boa aproximação com grande chance de obter resultados bem-sucedidos (MACIEL, 2010; LI *et al*, 2003).

Para esses mecanismos, Li *et al* (2003) utilizaram catalisadores de Pt suportados em óxido de cério e observaram que no mecanismo do primeiro tipo (1), os sítios ativos (1% Pt e Pd) que adsorvem o CO estão separados dos que fornecem oxigênio adsorvido (CeO<sub>2</sub>). No mecanismo do segundo tipo (2), os sítios ativos, que

são de Pt, estão inter-dispersos nos sítios do suporte. Em ambos mecanismos, não aparece a oxidação de H<sub>2</sub>. O hidrogênio não adsorve nos sítios do catalisador e também não é oxidado (MACIEL, 2010; LI *et al*, 2003).

**Figura 2.1** - Modelo hipotético de um catalisador ideal para a PROX-CO e duas estratégias possíveis de se alcançar o comportamento ideal (fonte: adaptado MACIEL, 2010).



O catalisador para a PROX-CO deve obedecer aos seguintes requisitos (MACIEL, 2010; PARK *et al*, 2008; LIU, FUB e STEPHANOPOULOS, 2004):

- Elevada conversão do monóxido de carbono;
- Baixa seletividade à oxidação do hidrogênio. Na realidade, o catalisador deveria ser inativo para a oxidação do H<sub>2</sub>, evitando perdas de hidrogênio do gás de alimentação;
- Ser ativo a temperaturas baixas, definidas pelas temperaturas de trabalho das células a combustível (faixa 80-300°C);
- Resistir à desativação por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes nos gases de alimentação oriundos do reformador (reformas de CH<sub>4</sub>) (MACIEL, 2010; PARK *et al*, 2008; LIU, FUB e STEPHANOPOULOS, 2004).

## 2.2 – Mecanismos de reação PROX-CO

O desempenho dos catalisadores foi estudado por Ayatuy *et al*, (2006), Larese *et al* (2005), Moura (2012) etc., na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Catalisadores com suportes de óxidos parcialmente redutíveis, tais como o óxido de cério, são bons candidatos para serem utilizados nas reações de oxidação do CO, devido à sua elevada capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) (AYATUY, *et al*, 2006.; LARESE, *et al*, 2005, LAGUNA *et al*, 2010; JARDIM *et al*, 2015).

Vários mecanismos têm sido propostos na literatura para a reação de PROX-CO, que podem depender do catalisador e suporte usados. Na literatura, (MARIÑO *et al*, 2005a; 2004b.; POLSTER, *et al*, 2009; JARDIM *et al*, 2015) têm demonstrado o mecanismo de oxidação do CO com suportes não ativos que ocorre através de um mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood, onde CO e O<sub>2</sub> competem pelo mesmo sitio de adsorção. No entanto, quando um óxido de metal é usado com um suporte, as funcionalidades do oxigênio do suporte participam da reação, através do mecanismo de Mars-Van-Krevelen (MARIÑO *et al*, a2005; b2004.; LI *et al*, 2003.; JARDIM *et al*, 2015).

O mecanismo do tipo Mars e Van-Krevelen foi o que se adequou aos dados experimentais de Mariño *et al* (2003) para a oxidação preferencial do CO com hidrogênio na alimentação, consistindo na adsorção do CO sobre o metal nobre, seguido da reação com o oxigênio da rede cristalina do CeO<sub>2</sub>, provavelmente na interface metal/óxido, com o sítio sendo regenerado pelo oxigênio da fase gás. (AYATUY *et al*, 2006.; MARIÑO *et al*, 2004.; TESCHNER, *et al*, 2007.; MARTINEZ-ARIAS, *et al*, 2005; POLSTER, *et al*, 2009.; HONÉS, *et al*, 2010; JARDIM, 2015).

Neste mecanismo o CO é adsorvido na superfície do metal nobre e é ativado pelo oxigênio lábil proveniente do suporte. O CO e o H<sub>2</sub> competem pelo mesmo sitio ativo, mas a adsorção de CO a baixa temperatura favorece o desempenho do catalisador (atividade e seletividade) (POLSTER, *et al*. 2009).

O mecanismo pode ser descrito segundo as equações abaixo, onde M representa um sitio de adsorção, O\* representa um oxigênio e □ uma vacância;





Assim, é proposto que a adsorção competitiva entre CO e H<sub>2</sub> é o primeiro passo no mecanismo de oxidação (Eq. (2.7) e (2.10)). Para oxidação do CO e do H<sub>2</sub> deve haver exatamente um átomo de oxigênio adsorvido. A Equação (2.8) é proposta a partir destas observações. A Eq. (2.12) representa a reação de H adsorvido, com um grupo hidroxil. Os produtos são propostos para estar em equilíbrio de adsorção (Eq. (2.9) e (2.13)), devido a relatos anteriores sobre CO<sub>2</sub> e a inibição da taxa de formação de H<sub>2</sub>O, bem como por ter sido observado que nenhum dos produtos teria efeito sobre a seletividade.

A Equação (2.11) representa a criação de espécies hidroxil que é um processo bem documentado em óxidos de metal. Finalmente, a Equação (2.14) representa a re-oxidação do sitio ativo por oxigênio na fase gasosa (POLSTER *et al*, 2009). É o mecanismo mais apropriados para a oxidação de CO em atmosfera rica em H<sub>2</sub> e pode ser resumido em duas etapas:

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

Alguns autores defendem a hipótese de que a formação do CO<sub>2</sub> ocorre por um processo redox via mecanismo Langmuir-Hinshelwood, competitivo ou não (MARIÑO *et al*, 2005). Outros baseados em evidências que comprovam a existência de espécies

$\cdot\text{OH}$  superficiais, proveniente da adsorção dissociativa do  $\text{H}_2$ , entendem que a oxidação do CO ocorre via um mecanismo incluindo como espécies adsorvidas o formato (JACOBS *et al*, 2005; NASCIMENTO JR, 2011).

Sempre é importante ter em mente que esses mecanismos representam apenas uma aproximação da realidade e muitas observações experimentais ainda necessitam de melhor entendimento.

### **2.3 – Catalisadores usados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono**

Tem-se estudado os fatores que influenciam o desempenho catalítico dos metais, que são divididos em três grupos: da platina (platina, ródio, rutênio, irídio e paládio), do ouro e do sistema óxido que se concentram principalmente em cobre/céria, de modo a obter catalisadores que possam apresentar a vantagem de serem ativos a baixas temperaturas (100 °C) e minimizar a oxidação indesejada do  $\text{H}_2$ , cujo processo diminui a eficiência total do processo.

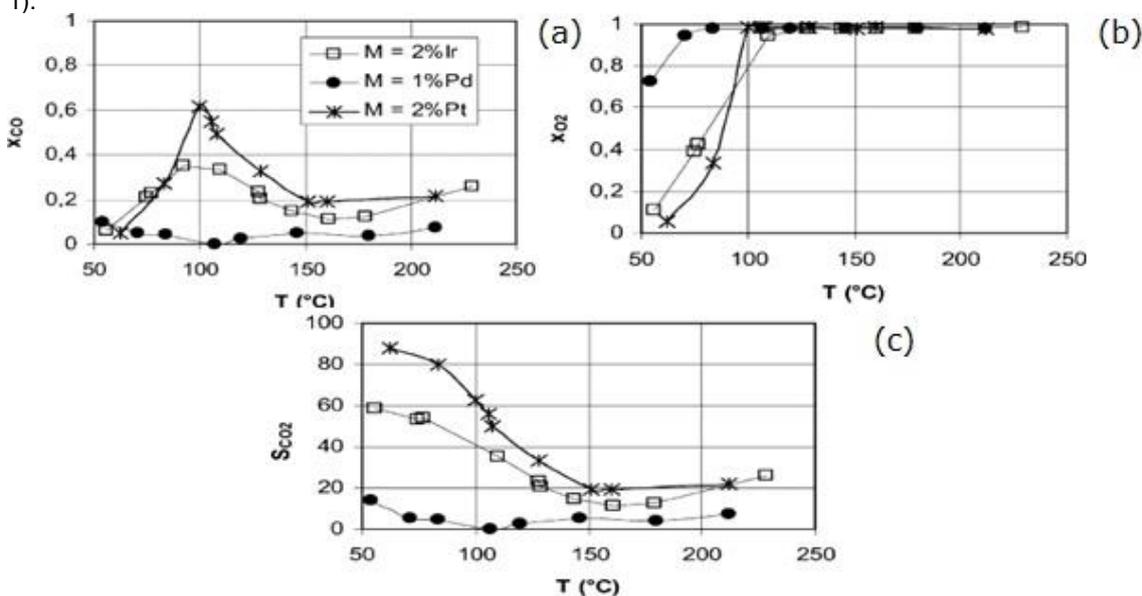
#### **2.3.1- Catalisadores do grupo da platina e sua atividade catalítica na PROX-CO**

Os catalisadores do grupo da platina (platina, ródio, rutênio, irídio e paládio) foram os primeiros a serem estudados na reação de PROX-CO. A partir de 1960, foram desenvolvidos catalisadores para serem usados nas plantas de síntese da amônia (FONSECA, 2012).

Mariño e colaboradores (2004) avaliaram tanto a influência da natureza dos metais Pt, Ir e Pd, como também as propriedades dos suportes (redox, acidez e basicidade) em faixas de temperatura de 50 a 250 °C. Os autores observaram que a platina e o irídio se mostraram mais ativos e seletivos para a PROX-CO. Os metais suportados em óxido de cério mostraram ser mais ativos e seletivos, principalmente a

baixas temperaturas. Os autores ainda estudaram o efeito da variação da concentração de oxigênio na corrente de alimentação, de 1-4% do volume de oxigênio alimentado. Como observado na Figura 2.2, com amostras de irídio e platina a conversão de CO, com a seletividade para CO<sub>2</sub> foi reduzida. A conversão completa do oxigênio foi alcançada em aproximadamente 100 °C para os catalisadores de platina e para o catalisador de irídio a 130 °C.

**Figura 2. 2** - Catalisadores para a oxidação preferencial do CO: 2%Ir/Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub>, 1%Pd/ Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub> e 2%Pt/ Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub>. Conversão do CO, conversão O<sub>2</sub> e seletividade a CO<sub>2</sub> em função da temperatura de reação. Massa de catalisador: 100 mg. Vazão total 100 mL.min<sup>-1</sup>; composição da corrente: 70% H<sub>2</sub>, 27% N<sub>2</sub>, 2%CO e 1% O<sub>2</sub>. (l = 1).



Catalisadores de Rh/MgO, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram estudados por Han *et al.* (2004) durante a reação de PROX-CO. Observaram que a atividade do catalisador Rh/MgO em temperatura de 250 °C excedia em duas vezes a atividade dos outros catalisadores em sua melhor temperatura, indicando que estes são ativos em temperaturas de 250 °C. Esse feito foi atribuído à sua baixa atividade para reações secundárias, especificamente para as reações de deslocamento gás-água e de metanação que ocorrem a temperatura inferiores a 300 °C, e por apresentar seletividade bem satisfatória, mesmo a altas temperaturas.

Chin *et al.*, (2005) estudaram catalisadores a base de Ru utilizando como suporte SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos pelo método de impregnação úmida e observaram que os preparados utilizando nitratos como precursor resultaram em catalisadores

altamente dispersos e capazes de eliminar completamente o CO em uma única etapa sob velocidades espaciais realistas ( $120 \text{ mL.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  sem comprometer a seletividade a  $\text{CO}_2$ ). Isso foi observado em uma faixa de temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  com catalisadores  $\text{Ru/SiO}_2$  e de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $180^\circ\text{C}$  com catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ . Os catalisadores que tiveram como precursor um sal clorado apresentou resultados de conversão de CO inferiores e esse efeito foi atribuído ao bloqueio dos sítios ativos pelo  $\text{Cl}^-$  ou pela indução do rearranjo estrutural devido a presença do  $\text{Cl}^-$ . Ao adicionar  $\text{H}_2\text{O}$  na corrente de alimentação, não observaram efeitos consideráveis na oxidação do CO com catalisadores  $\text{Ru/SiO}_2$ , apesar que nos catalisadores  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  foi observado um efeito negativo muito pequeno. A presença do  $\text{CO}_2$  suprimiu a oxidação do CO em ambos os catalisadores durante toda a faixa de temperatura reacional estudada.

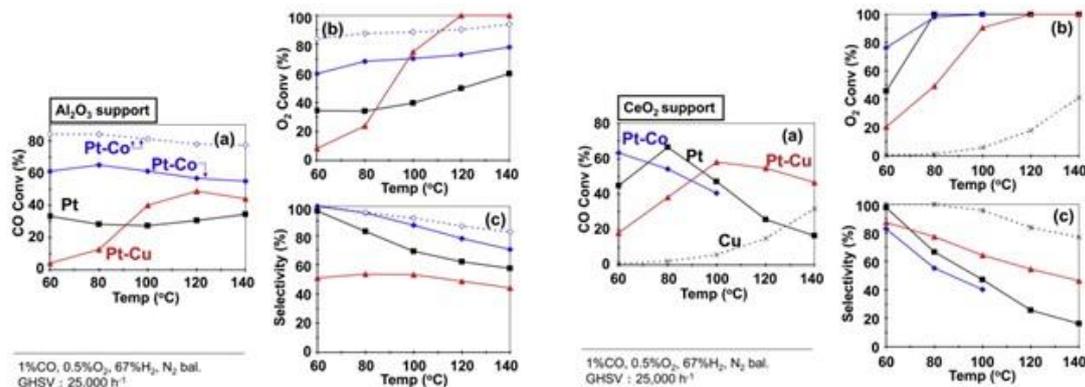
Kim *et al* (2009) estudaram catalisadores de platina suportados em alumina comercial para verificar a influência da carga de metal na atividade e seletividade dos catalisadores. A composição da mistura utilizada foi de 1%CO, 1% $\text{O}_2$  e 50%  $\text{H}_2$  e balanço em He e a massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. Os autores observaram que a diferença de temperatura na conversão total do CO era pouco significativa, uma vez que o catalisador com carga de 5% Pt atingiu 100% de conversão de CO em  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  e o que continha 1% Pt atingia essa conversão a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quanto à seletividade o melhor desempenho foi observado no catalisador contendo 1% Pt, que apresentou resultados de 60% durante toda a faixa de temperaturas.

Mozer e Passos (2011) estudaram a influência da adição de Cu como promotor em catalisadores de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$  na reação de PROX-CO. Os autores observaram que no catalisador de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  promovido com o Cu ocorreu a redução da oxidação do CO, elevando a temperatura de oxidação. Esse fato foi atribuído ao bloqueio dos sítios ativos da Pt pela adição do Cu. Porém, para os catalisadores  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$  o efeito da adição do Cu se mostrou positivo, aumentando a oxidação seletiva em temperaturas mais baixas, onde o efeito de interação bimetálica pode estar envolvido.

Kugai *et al* (2013) prepararam catalisadores bimetálicos para aplicarem na reação de PROX-CO. Investigaram o efeito da adição do metal de transição (platina) com diferentes suportes. Os autores observaram a ausência de sítios ativos para adsorção de oxigênio no catalisador monometálico  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Nas amostras  $\text{Pt/CeO}_2$

promotores foram aplicados (CuO) e os resultados de conversão foram melhores do que no suportados em alumina, porém ocorreu uma perda de seletividade a CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura. A adição de uma pequena quantidade de CoO<sub>x</sub> em Pt foi capaz de melhorar a oxidação preferencial do CO. A Figura 2.3 apresenta os resultados da avaliação dos catalisadores em suportes diferentes.

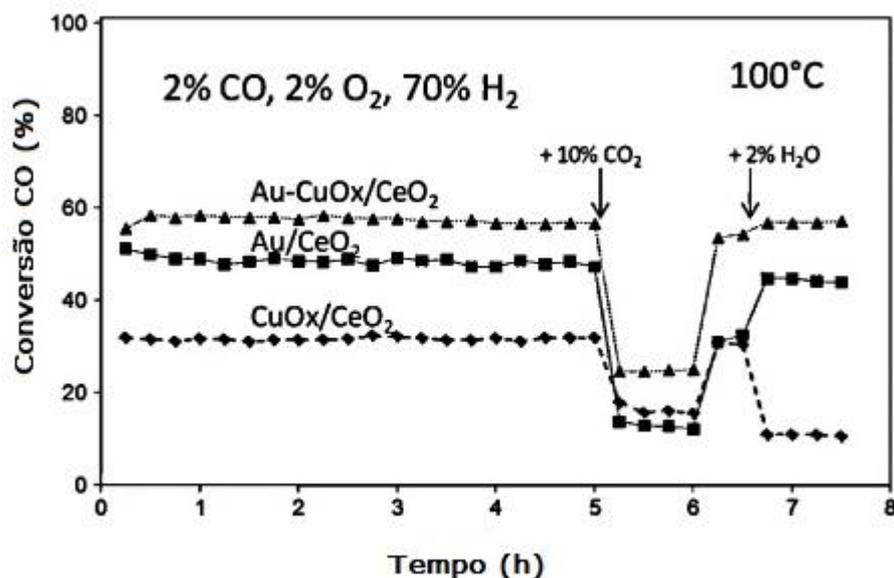
**Figura 2.3** – Comportamento dos catalisadores Pt, Pt-Co, Pt-Cu e CuO suportados em CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



### 2.3.2- Catalisadores de ouro e sua atividade catalítica na PROX-CO

Fonseca *et al* (2012) prepararam catalisadores de Au/CeO<sub>2</sub>, Au-CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> e CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> com teor de 1% (m/m) de metal. Os desempenhos dos catalisadores na reação PROX-CO utilizando na alimentação 2% de CO, 2% de O<sub>2</sub> e 70 % de H<sub>2</sub> com balanço em He foram observados entre a temperatura ambiente e 300 °C. À baixa temperatura (< 120 °C) ocorreu aumento na conversão de CO até 100 %. O catalisador Au/CeO<sub>2</sub> foi cerca de 9 vezes mais ativo que o CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>, mas muito menos seletivo (50-60%) que o catalisador CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>, que apresentou seletividade de 100%. O catalisador intermediário Au-CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> apresentou um comportamento também intermediário, com boa atividade e boa seletividade. Foi observado uma diminuição na conversão de CO em temperatura acima de 120°C e os três catalisadores (Figura 2.4) foram desativados quando CO<sub>2</sub> foi adicionado na alimentação.

**Figura 2.4** – Perfil de evolução da conversão de CO versus o tempo durante a PROX-CO. Condições experimentais: 2%CO; 2%O<sub>2</sub>; 70% de H<sub>2</sub> e 26% de He, T=100 °C. Total de gás na alimentação: 100 mL.min<sup>-1</sup>.

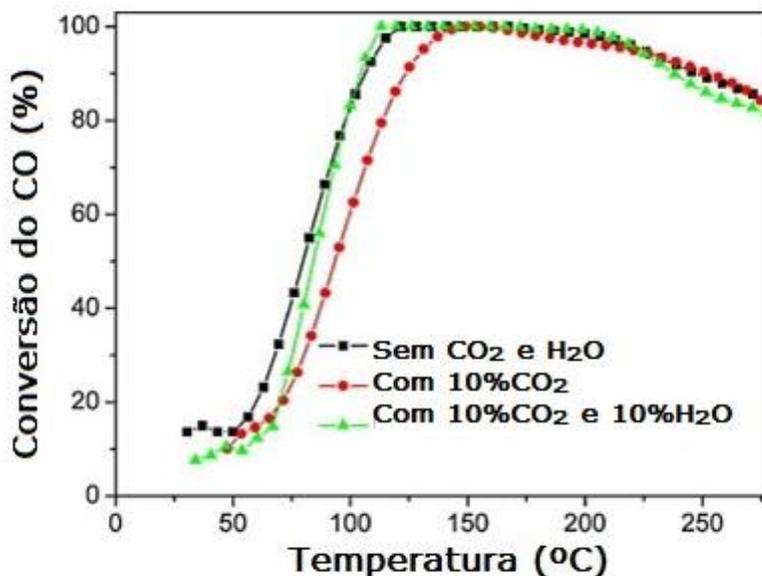


Scirè *et al* (2012) realizaram um estudo comparativo entre catalisadores de Au e Cu suportados em CeO<sub>2</sub>. Avaliaram a influência do método de preparação no desempenho catalítico para a PROX-CO. Os catalisadores possuíam 5% em massa de metal. Observaram que o catalisador CuO/CeO<sub>2</sub> se mostrou mais adequado do que o catalisador de Au, por exibir uma seletividade mais alta em uma ampla faixa de temperaturas. Observaram ainda que o método de preparação afetou diretamente a atividade catalítica. No caso do catalisador de Au, o método de deposição-precipitação resultou em amostras mais ativas quando comparadas com as preparadas por co-precipitação. Com catalisadores de Cu, observaram uma tendência oposta. Com os dois catalisadores, ao aumentar a temperatura de calcinação na etapa da preparação, houve uma diminuição da conversão de CO, sendo este efeito mais pronunciado para o catalisador de Au, e está de acordo com a literatura que relatam que o ouro facilmente sinteriza com tratamentos a altas temperaturas.

Liao *et al* (2013) investigaram o efeito da razão Cu/Au em catalisadores bimetálicos suportados em CeO<sub>2</sub> na reação PROX-CO e do pré-tratamento térmico comparando-os com os catalisadores monometálicos. Observaram que a presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sob forma de vapor na reação, não há influência sobre a conversão do CO. O catalisador Cu-Au/CeO<sub>2</sub> observado na Figura 2.5 que foi reduzido apresentou-se estável em reação em presença de CO<sub>2</sub> e atividade a 100 °C. Uma possível

explicação para esse comportamento pode está relacionado a mudança da estrutura bimetalica e uma diminuição do cobre na composição da superfície do catalisador.

**Figura 2.5** – Perfil dos catalisadores para a resistência ao CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Composição de alimentação: CO-1%; O<sub>2</sub>-1%; H<sub>2</sub>-35%; 10% de CO<sub>2</sub> e 10% de H<sub>2</sub>O em He).

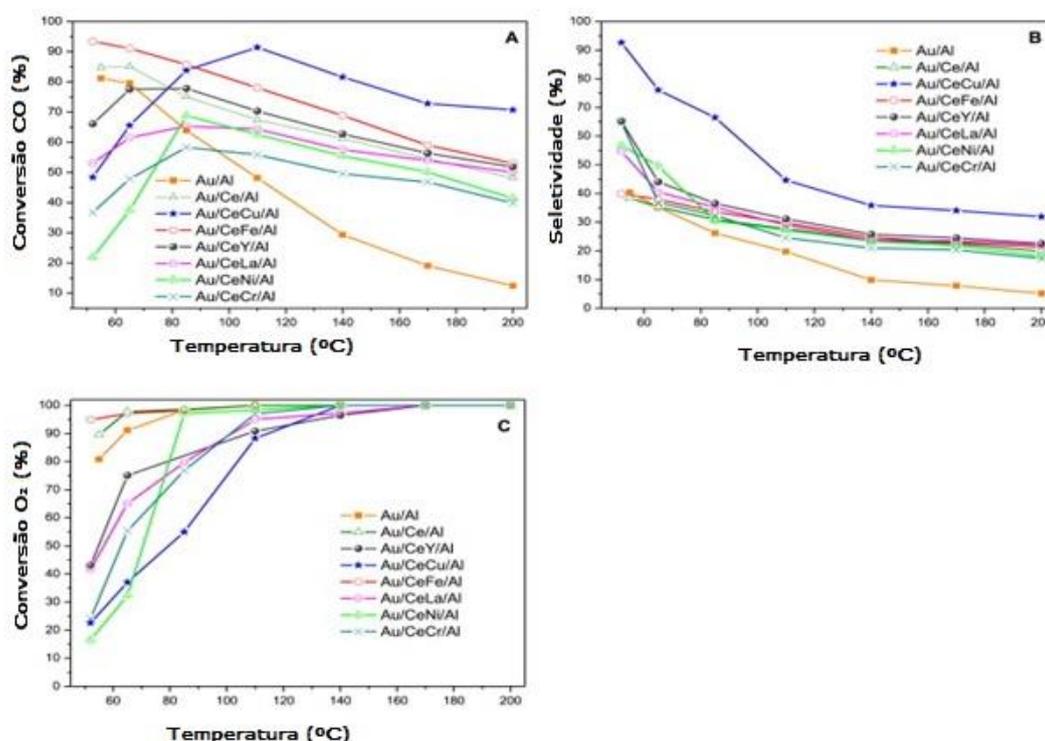


Laguna *et al* (2014) estudaram catalisadores de ouro suportados em óxido misto de cobre e cério (AuCeCu) para a reação de PROX-CO. A comparação destes catalisadores está relacionada com as propriedades eletrônicas superficiais resultantes da interação das espécies que foram capazes de criar sítios mais ativos para a adsorção de CO. O catalisador AuCeCu apresentou atividade menor que o catalisador CeCu em temperatura relativamente elevada (acima de 140 °C).

Reina *et al*, (2015) desenvolveram uma serie de catalisadores de Au/CeO<sub>2</sub>-MOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde M = La, Ni, Cu, Fe, Cr e Y. Estes foram preparados e avaliados na reação PROX-CO. Estas amostras com capacidade de armazenar oxigênio apresentaram alta atividade de oxidação de CO. O catalisador de Au/CeO<sub>2</sub>-CuOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 2.6) resistiu com sucesso à inclusão de água na corrente de alimentação e apresentou bons resultados em termos de eliminação de CO. Para alcançar uma boa seletividade para a formação de CO<sub>2</sub>, foi necessário ajustar os parâmetros de reação, tais como a concentração de oxigênio. Dentre a série dos catalisadores, o que continha CuO foi considerado como uma melhor alternativa para a limpeza da corrente de H<sub>2</sub>. Esse fato é atribuído por que o uso do cobre como um

dopante retarda a combustão do H<sub>2</sub> e aumenta a seletividade, devido a sua superfície de contato desempenhar uma melhor habilidade na reação de oxidação do CO.

**Figura 2.6** – Perfil catalítico na reação de PROX-CO (A) Conversão de CO; (B) Seletividade para CO<sub>2</sub>; (C) Conversão de O<sub>2</sub>.

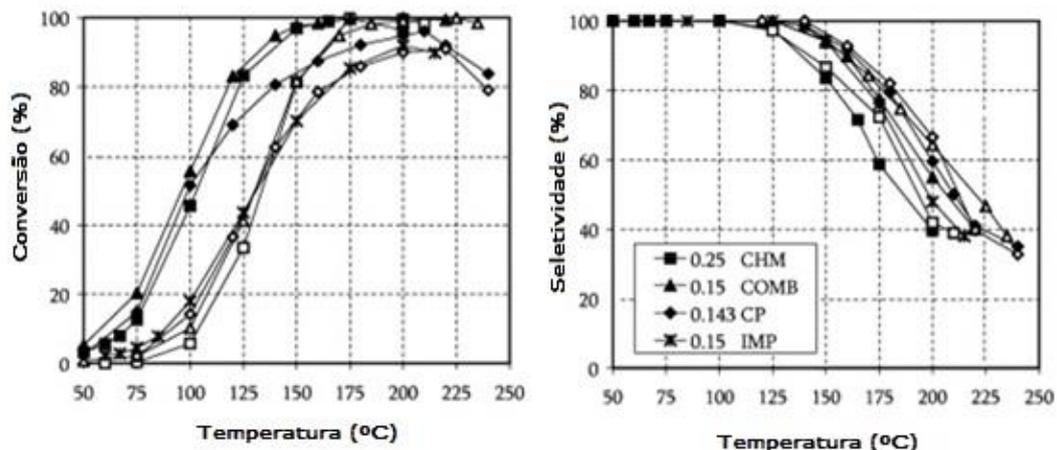


### 2.3.3- Catalisadores de óxidos e sua atividade catalítica na PROX-CO

Avgouropoulos *et al* (2005) estudaram catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos com diferentes métodos de preparação e a performance destes na PROX-CO pode ser vista na Figura 2.7. A atividade catalítica de todas as amostras diminuiu na presença de CO<sub>2</sub> e esta aumentava em presença simultânea de CO<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O. O desempenho catalítico foi atribuído à existência de uma boa dispersão e à forte interação entre as espécies de CuO e CeO<sub>2</sub>.

**Figura 2.7** – Variação da conversão de CO e a seletividade com as temperaturas de reação de oxidação de CO na ausência (símbolos cheios) e na presença de 15% de CO<sub>2</sub> (símbolos abertos) obtidos com amostras de CuO-

CeO<sub>2</sub>. A composição O método de preparação (CHM: citrato-hidrotermico; COMB: Ureia-nitratos de combustão; CO: coprecipitação; IMP: impregnação. W/F= 0,03 g. cm<sup>-3</sup>.s.



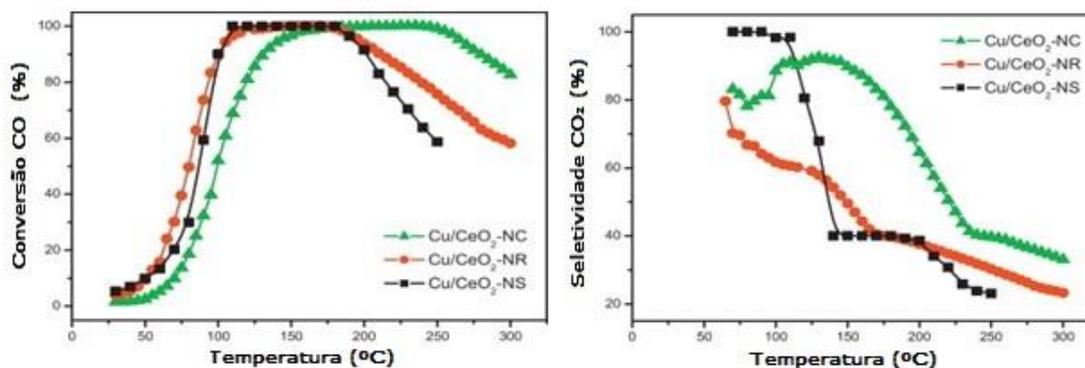
Marino *et al* (2008) estudaram catalisadores que envolviam diferentes proporções de CuO/CeO<sub>2</sub>. Os testes catalíticos foram realizados para avaliar a atividade em temperaturas de 100 °C - 300°C. Foi evidenciado um efeito sinérgico através da diferença na atividade catalítica. A sinergia entre CuO/CeO<sub>2</sub> foi confirmada através da melhoria na redutibilidade do catalisador. As amostras com alto teores de cobre foram as mais ativas.

Aystuy e colaboradores (2010) estudaram catalisadores de CuO/CeO<sub>2</sub> com diferentes teores de Cu (1, 7 e 15%) preparados por impregnação úmida. Obtiveram uma boa dispersão para os catalisadores com 1 e 7% em peso. O catalisador com 7% de Cu apresentou uma alta capacidade de oxidar CO a baixa temperatura. A sua atividade para a oxidação do CO com H<sub>2</sub> em excesso (60%) foi melhor que a do catalisador com 1% em temperaturas baixas. O catalisador 7CuO/CeO<sub>2</sub>, apresentou uma seletividade superior a 90%, o que faz com que se torne bem atraente para ser usado na purificação de hidrogênio. Isso pode ser atribuído à presença do cobre que estava altamente dispersa.

Gamarra *et al*, (2013) estudaram uma série de catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub>, com diferentes formas de preparo do suporte, e o CuO foi impregnado para obter diferentes morfologias. A Figura 2.8 mostra o comportamento dos catalisadores onde são observadas diferenças de conversão do CO relativamente pequenas entre eles a baixa temperatura (100-200 °C). As diferenças entre eles aparecem um pouco mais forte em relação à seletividade de CO<sub>2</sub>. O catalisador Cu/CeO<sub>2</sub> – NC apresenta aparentemente uma maior seletividade de CO<sub>2</sub>, na faixa de temperatura 100 – 200 °C.

A seletividade de CO<sub>2</sub> observada equilibra favoravelmente a diminuição da oxidação de CO que reforça a interação mais forte do metal com o suporte.

**Figura 2.8** – Perfil da atividade catalítica com 1% CO, 1,125% de O<sub>2</sub> e 50% de H<sub>2</sub> (He para balancear) NC- nanocubo; NR- nanobastões NS - nanoesferas

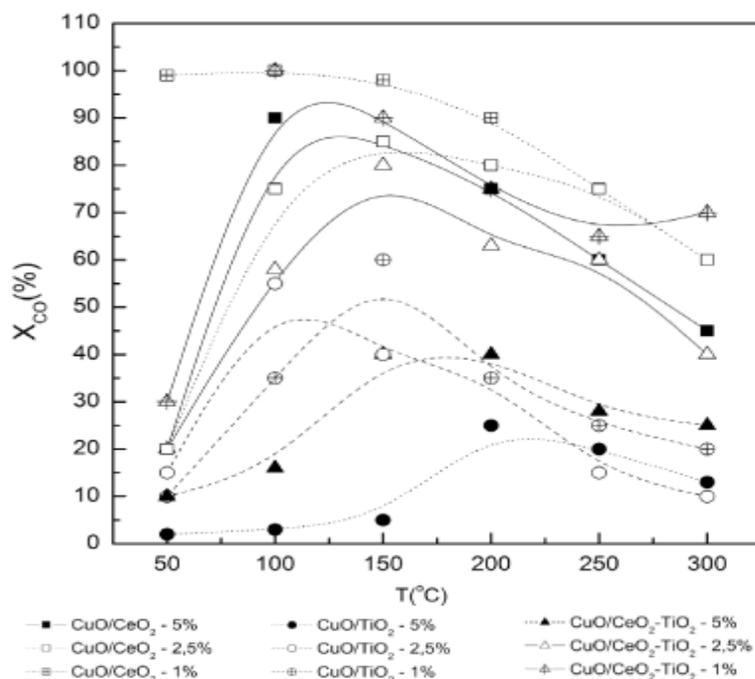


Woods *et al* (2010) desenvolveram um catalisador altamente ativo de CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> para a oxidação preferencial do monóxido de carbono na presença de hidrogênio. O estudo foi realizado em três regiões distintas de temperaturas. O catalisador atingiu conversão próxima a 100% em temperatura próxima a 175 °C. A presença de H<sub>2</sub> na alimentação diminuiu a taxa de conversão do CO, possivelmente devido à adsorção competitiva entre o H<sub>2</sub> e o CO.

Maciel e Assaf (2010) prepararam e caracterizaram catalisadores de sistema CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e testaram na reação de oxidação preferencial de CO. Todos os catalisadores suportados foram ativos e o composto CuO/CeO<sub>2</sub> contendo 1% (m/m) de cobre foi o mais ativo e seletivo (Figura 2.9). O pequeno tamanho de partícula

metálica pode ter influenciado neste comportamento, além da dispersão dos sítios catalíticos e de uma maior área superficial específica.

**Figura 2.9** – Perfil da atividade catalítica dos catalisadores suportados



## 2.4 – Efeito Interação Eletrônica Metal Suporte - EMSI

A interação entre o suporte e a fase metálica foi discutida em 1969 por Boudart (SOUSA, 2007). Neste estudo, o primeiro caso consistia na interação que denominou e gerou o estudo da catalise bifuncional, que ocorre quando sobre o metal é gerado um intermediário que reage depois com o suporte. A segunda forma de interação é identificada de uma maneira mais especulativa pelo autor e ocorreria à medida que existisse uma interface metal-suporte. O contato entre o metal e o suporte, um oxido semiconductor ou isolante, poderia alterar propriedades químicas do primeiro, especialmente se estivesse depositado sob a forma de pequenas partículas. Esse efeito foi proposto inicialmente por Herbo em 1950 e Schwab em 1959 (SOUSA, 2007).

A interação entre o metal e o suporte pode ser explicada através do efeito geométrico e/ou eletrônico (KONSOLAKIS, 2016). Esses efeitos podem ser

identificados e explicados através da utilização de diversas técnicas de caracterização como difração de raios x e microscopia eletrônica de transmissão, que podem avaliar propriedades geométricas, caracterizando partículas metálicas quanto à forma, estrutura, grau de cristalinidade e tamanho. As propriedades eletrônicas relativas à energia de ligação dos elétrons e interações entre compostos, são estudados por métodos como espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons excitados por de raios x (XPS), ressonância magnética nuclear e outras técnicas (BOND, 1984; SOUSA, 2007).

BOND (1984) classifica essa interação em três níveis:

- Fraca interação entre o metal e o suporte (*Weak Metal Support Interaction – WMSI*), observada em metais suportados em óxidos irredutíveis como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e em carbono ou grafite;
- Interação intermediária entre metal e o suporte (*Medium Metal Support Interaction – MMSI*), em partículas metálicas pequenas suportadas em zeólita;
- Forte interação metal suporte (*Strong Metal Support Interactions - SMSI*), metais suportados em certos óxidos redutíveis, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{V}_2\text{O}_3$ , quando ativados a altas temperaturas.

O impacto significativo do chamado– forte interação metal suporte (*Strong Metal Support Interactions – SMSI*), foi introduzido por Tauster e Fung (1978), observando catalisadores de metal suportado em óxidos com propriedades redox, como o  $\text{CeO}_2$ . No entanto, hoje em dia é amplamente aceito uma variedade de mecanismos que podem ser trabalhados para elucidar o efeito da interação metal-suporte. Esses mecanismos envolvem as interações eletrônicas entre o metal e o suporte, a atividade dos sítios, bem como os efeitos geométricos que envolvem modificações estruturais, características do metal e sua interação com o suporte (KONSOLAKIS, 2016; TAUSTER e FUNG, 1978).

Campbell (1978), idealizou o termo EMSI (Interação eletrônica do metal-suporte) a partir da ideia de como a ligação química da transferência de carga está associada à interface da partícula de metal e seu suporte. Este poderia ser ajustado para as propriedades eletrônicas e químicas na superfície do catalisador para alcançar melhores resultados catalíticos (CAMPBELL, 2012).

O desempenho catalítico é uma consequência do contato entre as partículas do metal que está altamente disperso e óxidos redutíveis, tais como o óxido de cério. Neste conceito, a alteração das propriedades químicas dos sítios do metal pode ser considerada como o resultado de perturbações nas propriedades eletrônicas através de interação da ligação com a céria. A hipótese foi confirmada experimentalmente com diversas técnicas, tais como cristalografia de raios X, espectroscopia de fotoemissão UV, dentre outras mais sofisticadas (KONSOLAKIS, 2016).

As interações da ligação entre o metal e o óxido podem modificar as propriedades do óxido gerando novos sítios ativos. Assim, os aspectos que consideramos como modificações eletrônicas podem ser induzidas por interações metal-suporte. Embora o conceito de EMSI tenha sido adotado principalmente para interpretar as interações em catalisadores com metal nobre e suporte céria, estudos recentes tem demonstrado que o mesmo fenômeno pode ser considerado para os metais de transição e catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$ , tais como  $\text{Ni/CeO}_2$  (KONSOLAKIS, 2016).

Campbell e Farmer (2010) em seus estudos do  $\text{CuO/CeO}_2$  na PROX-CO, tem atribuído seu excelente comportamento ao efeito redox, por causa da formação de vacâncias e troca de elétrons entre os pares redox,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  e  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (CAMPBELL e FARMER, 2010). Esse processo atua de forma sinérgica e aumenta capacidade de estocagem de oxigênio do  $\text{CeO}_2$  e esse em baixas temperaturas ( $100^\circ\text{C}$ ) estocam  $\text{O}_2$ , acentuando a seletividade a  $\text{CO}_2$  (NASCIMENTO JR., 2011; KONSOLAKIS, 2016).

## 2.5 – Cério e suas aplicações na Catálise

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras (terra-raras é a denominação dada aos elementos da família dos lantanídeos). Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o 3+ (conhecido por ceroso) e o 4+ (conhecido por cérico) (TROVARELLI *et al*, 1996; SANTOS, 2007; MONTINI *et al*, 2016).

O cério tem inúmeras aplicações que incluem a metalurgia, vidro, cerâmica e catalisadores. Nas indústrias de aço este é utilizado para a remoção do oxigênio e

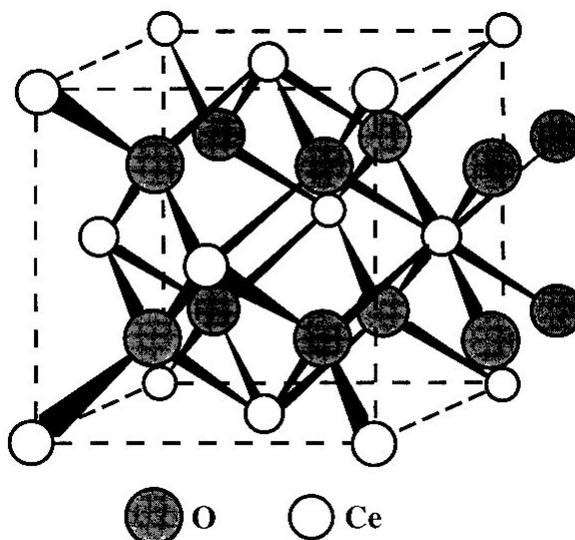
enxofre, formando os oxissulfetos estáveis e retendo traços de elementos indesejáveis, tais como o chumbo e o antimônio (SANTOS, 2007; MONTINI *et al*, 2016).

O óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é utilizado como componente em catalisadores para o tratamento dos gases de exaustão dos veículos automotivos e encontra-se uma quantidade razoável de trabalhos de pesquisa nesta área. Uma outra aplicação de céria na catalise é atribuída à remoção de  $\text{SO}_x$  através de processo de craqueamento catalítico do petróleo (FCC) e também é utilizado como suporte em reações de oxidação (TROVARELLI *et al*, 1996; SANTOS, 2007; MONTINI *et al*, 2016).

O óxido de cério possui uma estrutura do tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), encontrada em cristais cúbicos (sendo frequente o habito octaédrico), conforme representado na Figura 2.10. Cada íon  $\text{Ce}^{4+}$  é rodeado por 8 íons  $\text{O}_2^-$  formando um arranjo cúbico de face centrado de íon  $\text{O}_2^-$  em torno de cada íon  $\text{Ce}^{4+}$ . Dado que o número de íons  $\text{O}_2^-$  é o dobro do íon  $\text{Ce}^{4+}$ , o número de coordenação dos íons não é o mesmo, de modo que os íons  $\text{Ce}^{4+}$  se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon  $\text{O}_2$  (SANTOS, 2005).

O  $\text{CeO}_2$ , também chamado de céria, sob atmosfera redutora e temperaturas elevadas é conhecido por formar óxidos não estequiométricos de estrutura  $\text{CeO}_{2-x}$  (com  $x$  variando de 0 a 0,5) com vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio são consideradas como sendo defeito intrínsecos na estrutura do  $\text{CeO}_2$ , que rapidamente podem ser formadas e desfeitas, conferindo alta capacidade de armazenagem de oxigênio (CAMPBELL & PEDEN, 2005; MONTINI *et al*, 2016).

Figura 2.10 - Célula unitária cúbica de face centrada do  $\text{CeO}_2$  com estrutura fluorita (Figura adaptada (CAMPBELL & PEDEN, 2005)).



O  $\text{CeO}_2$  apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores. No caso de catalisadores do tipo TWC (*three-way catalysts*), a céria é geralmente usada por ser considerada um ‘reservatório de oxigênio’ capaz de estocar oxigênio em atmosfera oxidantes e liberá-los em atmosfera redutoras (SANTOS, 2005; CAMPBELL & PEDEN, 2005; MONTINI *et al*, 2016). A presença de metais nobres como Pt, Pd e Rh pode incrementar essa propriedade. Outras características da céria são:

- Afeta a dispersão de metais suportados;
- Promove a reação de deslocamento gás-água (*shift*) nas reações de reforma a vapor;
- Aumenta a estabilidade térmica do suporte;
- Promove a redução e oxidação dos metais nobres,
- etc.

Em metais suportados em  $\text{CeO}_2$  tem-se observado que esta é capaz de quimissorver grandes quantidades de  $\text{H}_2$  via fenômeno de *spillover*. Como consequência, a aparente dispersão determinada pela quimissorção pode levar a enganos, devido a superestimação dos dados de dispersão (SANTOS, 2005; CAMPBELL & PEDEN, 2005; MONTINI *et al*, 2016).

# Capítulo 3

## OBJETIVOS

### Geral:

- Estudar os catalisadores de Pd-CuO/CeO<sub>2</sub> e Pt-CuO/CeO<sub>2</sub> como alternativos e eficientes, destinados a testar na reação de oxidação preferencial do CO;

### Específicos:

- Sintetizar e caracterizar catalisadores de Pt-CuO e Pd-CuO suportados em CeO<sub>2</sub> (em diferentes % mássicas);
- Estudar o efeito da adição dos diferentes teores de metal nobre (Pd e Pt) no desempenho catalítico na reação de oxidação preferencial do CO;
- Avaliar a natureza das espécies metálicas presente nestes catalisadores e sua influência na reação de oxidação preferencial do CO;
- Avaliar a atividade catalítica na reação de oxidação preferencial do CO, em reatores de leito fixo;
- Estudar a estabilidade catalítica na reação de oxidação preferencial do CO.

# CAPÍTULO 4

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreve os materiais e os procedimentos para as sínteses dos catalisadores, assim como as técnicas de caracterização para se obter informações físico-químicas dos catalisadores e informações sobre a realização dos testes catalíticos.

### 4.1 – Reagentes e gases utilizados

As características de todos os gases e dos reagentes líquidos e sólidos utilizados são descritas na Tabela 4.1

**Tabela 4. 1-** Reagentes usados com sua formula, fabricantes e pureza

Reagentes usados	Formula	Marca do Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de cério hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Sigma Aldrich	99,0
Nitrato de paládio diidratado	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$	Sigma Aldrich	99,9
Nitrato de cobre 2,5 hidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 5 H_2O$	J.T.Baker	99,7
Ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado	$H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$	Sigma Aldrich	99,9
Hidróxido de Sódio (1M)	NaOH	Synth	97,0
Hélio	He	Linde	99,9
Hidrogênio	$H_2$	AGA	99,9
Mistura 5% $H_2/N_2$	5% $H_2/N_2$	Linde	
Mistura 10% $CO/N_2$	10% $CO/N_2$	Linde	
Oxido Nitroso	$N_2O$	White Martins	99,9
Nitrogênio	$N_2$	White Martins	99,9

## 4.2 – Preparação dos catalisadores

Nesta seção esta apresentada uma das etapas de maior importância na catálise que é a etapa de preparação dos catalisadores. Neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores de Pt ou Pd suportados em óxido de cobre e óxido de cério pela técnica de coprecipitação dos sais de nitrato e impregnação da fase ativa. Esta técnica foi escolhida baseada em trabalhos da literatura (MACIEL, 2010).

Neste trabalho, foram preparados, pelo método da coprecipitação os catalisadores contendo óxido de cério e cobre com diferentes razões molares. Na precipitação, uma solução dos metais na forma de nitrato hidratados é misturada continuamente com uma solução alcalina, ocorrendo à precipitação dos mesmos. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma das etapas que envolvem a preparação dos catalisadores.

Figura 4.2 – Etapas da preparação do catalisador



Para cada amostra, foi preparada uma solução aquosa dos sais dos metais (0,5M) observando a proporção molar de cada metal. A solução alcalina era composta de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1M. Ambas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada, sendo agitadas para completa diluição (MACIEL, 2010).

A síntese por precipitação foi realizada em um becker, a 50°C e pH da solução ajustado em 9 e controlado através do medidor eletrônico. A temperatura foi mantida e controlada através de uma manta térmica e um termômetro. O sistema era agitado continuamente por um agitador magnético.

Após a precipitação ocorreu a etapa de envelhecimento, à temperatura de 50°C por 2h. Após esse período, o material foi levado para lavagem e filtração sob vácuo, em funil de Büchner, com água deionizada, a fim de remover os íons excedentes do processo (MACIEL, 2010).

Após a lavagem, a massa obtida foi levada para secagem em estufa a 60°C durante 12 horas. O material seco foi moído e peneirado para redução de tamanho. A granulometria das partículas usadas nos testes ficou entre 80 e 100 mesh.

#### 4.2.1- Síntese para obtenção dos catalisadores

##### - Impregnação úmida

A adição do metal nobre (Pt ou Pd) sobre o suporte foi realizado pelo método de impregnação úmida. Uma solução aquosa do metal foi preparada com volume suficiente para a dissolução de todo o sal utilizado. Essa solução foi misturada com o  $y\text{CuO/CeO}_2$  e todo o solvente foi removido por rota-evaporação sob vácuo, à 80 °C com rotação de 20 rpm. Após essa etapa a mistura foi mantida em estufa à 60 °C por 12 horas, sendo em seguida calcinadas a 500 °C, usando-se uma taxa de aquecimento 1 °C.min<sup>-1</sup> em uma mufla programável por 4 horas.

Os sólidos obtidos foram denominados (Tabela 4.2)  $x\text{Pd}_y\text{CuO/CeO}_2$  e  $x\text{Pt}_y\text{CuO/CeO}_2$ .

**Tabela 4.2-** Teores nominais de metal e suporte nos catalisadores (% em massa)

Catalisador	Teor de Cobre (%) y	Teor de Paládio ou Platina (%) x	Teor de céria (%)	Razão Atômica (M/Cu) (M= Pd/Pt)
1,0Pd 3,0CuO /CeO <sub>2</sub>	3,0	1,0	96,0	1/3,3
0,5Pd 3,0CuO /CeO <sub>2</sub>	3,0	0,5	96,5	1/1,7
1,0Pd 1,0CuO /CeO <sub>2</sub>	1,0	1,0	98,0	1/10
0,5Pd 1,0CuO /CeO <sub>2</sub>	1,0	0,5	98,5	1/5
1,0Pt 3,0CuO /CeO <sub>2</sub>	3,0	1,0	96,0	1/6
0,5Pt 3,0CuO /CeO <sub>2</sub>	3,0	0,5	96,5	1/3,1
1,0Pt 1,0CuO /CeO <sub>2</sub>	1,0	1,0	98,0	1/18,4
0,5Pt 1,0CuO /CeO <sub>2</sub>	1,0	0,5	98,5	1/9

### **4.3 – Caracterização das Amostras**

#### **4.3.1 – Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Estas análises foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não calcinados), com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos materiais bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida como nitratos, carbonatos, água e outros materiais. Os experimentos foram realizados em um aparelho Simultaneous DTA-TG Apparatus ATG-DTG 60 H, da Shimadzu.

Inicialmente, cerca de 30 mg de amostra foi colocado em um cadinho e aquecido da temperatura ambiente (25°C) até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> a vazão de ar sintético (50 mL.min<sup>-1</sup>). As perdas de massas foram monitoradas utilizando-se uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As análises de DTA foram realizadas utilizando-se um cadinho vazio como material de referência.

#### **4.3.2 – Fluorescência de Raio X (FRX)**

A Fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando-os em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo se Des-excita, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas L→K, M→K

ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

O processo de preparação de uma amostra envolve várias operações e inicia-se pela homogeneização, passando pela retirada de alíquotas e posterior preparação do material de forma a torná-lo adequado para análise de raios X. A amostra é definida como o objeto que é colocado no suporte do espectrômetro de raios X e, posteriormente, utilizado para produzir os dados da análise. O resultado final desejado para uma preparação de amostras é fazer com que o volume relativamente pequeno da amostra analisada pelo feixe de raios X (a camada superior da amostra a partir da qual a radiação secundária do analito escapa da amostra e é contada pelo sistema de detecção) seja representativo do material.

A técnica de análise de Fluorescência de Raios X determina semi-quantitativamente os componentes contidos em uma amostra de catalisador. Esta análise foi realizada no equipamento Energy dispersive X-ray spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, fabricante: Shimadzu. Realizado do laboratório LCE, no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA- desta instituição.

#### **4.3.3 – Difração de Raio X pelo método do pó (DRX)**

As medidas de difração de Raios X foram realizadas para determinar as diferentes fases cristalinas presentes nos catalisadores. Esta técnica permite identificar a estrutura cristalina presente por meio de efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (os chamados raios X). A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas.

A radiação difratada é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de difração versus ângulo de Bragg ( $2\theta$ ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria do material estudado, podendo ser identificado. Para isso utiliza-se a Lei de Bragg (Equação 4.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde:

$\theta$  = ângulo de incidência em relação ao plano considerado (Ângulo de Bragg)

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação

$n$  = ordem de refração

$d$  = distância entre os planos atômicos

As medidas por DRX dos catalisadores, antes e depois dos testes catalíticos, foram feitas em um difratômetro Rigaku Multiflex ( $\lambda = 1.5406\text{Å}$ ; 40Kv-30mA) com varredura de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , a  $2^\circ \text{ min.}^{-1}$ , utilizando radiação CuK- $\alpha$ . Os compostos formados foram identificados por comparação com a base de dados JCPDS - International Center of Diffraction Data (JCPDS, 1994).

O tamanho dos cristalitos ( $D$ ) pode ser calculado pela equação de Scherrer (Equação 4.2) apresentada a seguir:

$$D(111) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

$\theta$  = ângulo de Bragg considerado;

$\beta$  = largura a meia altura corrigida, correspondente ao pico principal;

$\lambda$  = radiação (1,5406 Å);

$K$  = valor constante igual a 0,9(considerando partícula esférica)

$$\beta = \sqrt{B_a^2 - B_p^2} \quad (\text{Equação 4.3})$$

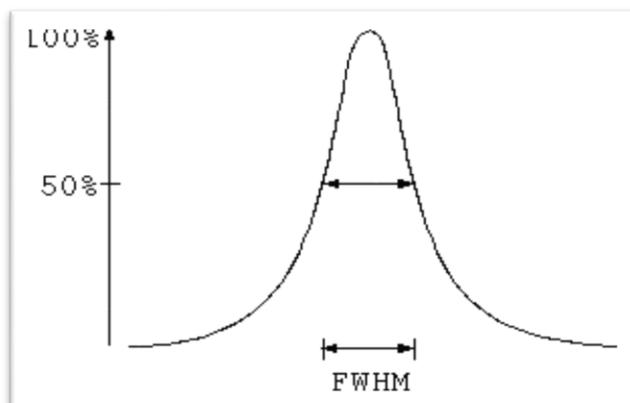
Onde:

$B_a$  = largura a meia altura relativa a amostra;

$B_p$  = largura a meia altura relativa a amostra padrão (quartzo).

O tamanho médio de cristal com o auxílio da equação de Scherrer foi calculado e a Figura 4.2 ilustra um pico difratado que possui intensidade  $Y_{K(\text{obs})}$  e a largura da linha não nula, descrita pela largura à meia altura (FWHM).

**Figura 4.2** - Pico difratado de raios-X



Fonte: <http://noodle.med.yale.edu/~staib/bme355/gammacamera/procedure.htm>

Os difratogramas foram obtidos utilizando o mesmo equipamento e condição descrita anteriormente. As análises iniciaram-se pela obtenção do difratograma das amostras somente calcinadas. Em seguida foi realizado o tratamento de redução utilizando o  $H_2$  puro ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e realizado um novo difratograma após essa etapa.

#### 4.3.4– Redução à temperatura programada com $H_2$ (RTP- $H_2$ )

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar através do perfil de redução o grau de oxidação dos elementos redutíveis, bem como identificar as espécies óxido-precursoras formadas na calcinação dos catalisadores. A análise foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura 5% $H_2/N_2$ . Cerca de 40 mg de catalisador foram secas a  $200^\circ\text{C}$  por 30 min, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio na vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente e realizada a redução até  $1000^\circ\text{C}$ , na taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo da mistura 5%  $H_2/N_2$  (v/v) na vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Esta técnica tem como objetivo análise da redutibilidade presente nos catalisadores. A técnica de RTP- $H_2$  tem seu fundamento na medida de consumo de hidrogênio, associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

O perfil de RTP-H<sub>2</sub> representa um ou mais picos, cada pico se refere a um processo de redução, envolvendo uma espécie particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo de H<sub>2</sub>. A área sob o pico é proporcional à quantidade total de H<sub>2</sub> consumida na redução da espécie em questão.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> do presente trabalho foram realizadas em um reator tubular de quartzo. O consumo de H<sub>2</sub> foi medido com um detector de condutividade térmica (TCD) e o equipamento foi calibrado com CuO puro na forma de pó.

A partir dos gráficos de RTP-H<sub>2</sub> foi calculado o grau de redução dos catalisadores. O cálculo de grau de redução foi feito usando a quantidade de H<sub>2</sub> consumido, e para isto, tomamos como referência a área do pico de redução do CuO (10 mg) não suportado. Para o cálculo do grau de redução, admite-se que a área do pico de redução do CuO equivale à quantidade de gás redutor necessária para reduzir 100% do CuO a Cu metálico. Levando-se em conta que a redução de cada mol de CuO necessita de 1 mol de H<sub>2</sub>, pode-se calcular a quantidade em mol de H<sub>2</sub> consumido para cada amostra.

A integração da área do pico de redução de 10 mg de CuO apresentou 4,1221 u.a, indicando a presença de  $2,33 \cdot 10^{-4}$  mol de CuO e de acordo com a estequiometria da reação, consumindo  $2,33 \cdot 10^{-4}$  mol de H<sub>2</sub>. Com a área total calculada para cada catalisador e os dados padrões, calculou-se o consumo de H<sub>2</sub> na redução do metal. Para isso utilizou-se a Equação 4.4:

$$N_{H_2} = \frac{A \cdot n}{A_p} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:

$N_{H_2}$  = quantidade de H<sub>2</sub> em mol consumido para redução

A = área total obtida

n = quantidade de H<sub>2</sub> consumida na redução do padrão CuO.

$A_p$  = Área total obtida na redução do padrão

Para determinar os perfis de redução foram utilizado 30 mg de amostra, uma vazão de 30 mL.min.<sup>-1</sup> de uma mistura gasosa contendo 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, e uma taxa de aquecimento de 5 °C.min.<sup>-1</sup> até chegar a 1000°C.

#### 4.3.5 – Medida da Área Superficial Específica e de porosidade (BET)

A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada de moléculas fisisorvidas na superfície do material. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas  $p/p_0$ , na temperatura do nitrogênio líquido (77K).

Para os valores de  $p/p_0$  têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos ( $V$ ), e através da equação proposta elaborada por Braunauer Emmet e Teller (Equação 4.5); (determina-se o volume de  $N_2$ , adsorvido para formar a monocamada;

$$\frac{P}{V.(P^{sat}-P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1).P}{V_m.C.P} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Na equação de BET:

$P$  = é a pressão de operação;

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão  $P$  ;

$P^{sat}$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

$V_m$  = é o volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador.

Através do valor de  $V_m$ , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície, através da Equação 4.5:

Utilizando o  $V_m$  ( $cm^3$ ) obtido, determina-se a área superficial específica ( $S_g$ ,  $m^2.g^{-1}$ ) do catalisador através da Equação 4.6:

$$S_g = n.\sigma. V_m/ m_a \quad (\text{Equação 4.6})$$

Na qual  $n$  é ( $6,023 \times 10^{23}$  mol/  $22,414$   $cm^3$ ),  $\sigma$  é a área de cobertura de uma molécula de  $N_2$  adsorvido ( $16\text{Å}$ ) e  $m_a$  é a massa de amostra (g). As medidas de área superficial foram realizadas em um equipamento Nova1000e Surface Area & Pore Size Analyser (Quantachrome Instrument), os resultados de adsorção de nitrogênio foram tratados segundo o método BET.

#### 4.3.6 – Medida da dispersão e da área metálica por redução à temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP)

Informações sobre a dispersão do cobre e seus parâmetros relativos (área superficial específica do Cu e diâmetro médio de cobre), são essenciais para interpretação da atividade catalítica (MACIEL, 2010; KIM *et al*, 2002).

A dispersão do cobre foi medida pelo método de passivação por N<sub>2</sub>O utilizando o equipamento Autochem 2910 TPR/TPD equipado com detector de condutividade térmica. Nesta análise, foi considerada a hipótese de que sob as condições experimentais utilizadas não há reação ou adsorção de N<sub>2</sub>O em CeO<sub>2</sub>.

O método é simples, fornecendo resultados satisfatórios. Para estas análises, foram utilizadas 60 mg de catalisador e as seguintes etapas experimentais (Maciel, 2010; Dandekar e Vannice, 1998):

- Tratamento em vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a 150°C por 30 min;
- Redução com hidrogênio: RTP<sub>1</sub> (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>, 10° C.min<sup>-1</sup>, até 300°C) e permanece por 1 h. e resfriamento com N<sub>2</sub>;
- Tratamento com vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>O a 40°C por 30 h;
- Limpeza por 30 minutos com N<sub>2</sub> (30ml.min<sup>-1</sup>).
- Redução com hidrogênio: RTP<sub>2</sub> (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>, 10°C.min<sup>-1</sup>, até 600°C).

Com os dados do RTP<sub>1</sub> determina-se a quantidade total de cobre reduzida, através da integração dos picos de redução. O tratamento com N<sub>2</sub>O leva à oxidação do cobre metálico a Cu<sub>2</sub>O que, sob as condições experimentais, é limitada ao número de átomos de cobre na superfície e as equações abaixo apresentam as etapas do procedimento experimental:



Na segunda redução, RTP<sub>2</sub>, o Cu<sub>2</sub>O é reduzido:



Desta forma, é possível calcular a dispersão do cobre (D<sub>Cu</sub>), definida como a razão da quantidade de Cu exposta na superfície pela quantidade de cobre total,

calculada pela integração do pico de redução no RTP<sub>2</sub> e RTP<sub>1</sub> respectivamente (Equação 4.9).

$$D_{Cu}(\%) = \left( \frac{Cu_{superficial}}{Cu_{total}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4.9})$$

A área superficial metálica (ASM) foi estimada pela Equação 4.10:

$$ASM (m^2 g_{Cu}^{-1}) = \left( \frac{Mol_{H_2} \times FE \times N_A}{10^4 \times C_M \times T_{Cu}} \right) \quad (\text{Equação 4.10})$$

Onde:

Mol<sub>H<sub>2</sub></sub> = mol de H<sub>2</sub> experimentalmente consumidos por unidade de massa de catalisador (μmol<sub>H<sub>2</sub></sub> × g catalisador<sup>-1</sup>);

FE = fator estequiométrico (2);

N<sub>A</sub> = número de Avogadro (6,022 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>);

C<sub>M</sub> = número de átomos de cobre por unidade de área (1,47 × 10<sup>19</sup> átomos.m<sup>-2</sup>);

T<sub>Cu</sub> = teor de cobre (%).

A razão O/Cu é assumida como 1/2 (FE = 2) com base em resultados experimentais, que prevê que depois da oxidação com N<sub>2</sub>O em temperatura na faixa 100-120°C, o estado de oxidação primário do cobre é Cu<sup>+1</sup>.

Assume-se também que o número de átomos de cobre por unidade de área seja igual a 1,47 × 10<sup>19</sup> átomos.m<sup>-2</sup>, supondo que as áreas de exposição do cobre {100} {110} e {111} estão no mesmo plano e valham 0,065, 0,092 e 0,0563 nm<sup>2</sup> resultando 0,071nm<sup>2</sup>/átomo.

O tamanho médio das partículas de cobre (TMP) foi determinado com a Equação 4.11:

$$TMP(nm) = \left( \frac{10^7 \times SK \times C_M \times T_{Cu}}{FE \times Mol_{H_2} \times N_A \times \rho_{Cu}} \right) \quad (\text{Equação 4.11})$$

onde:

SK = constante que depende da forma da partícula e considerando as partículas como esféricas, este valor é 6;

ρ<sub>Cu</sub> = densidade do cobre (8,92 g.cm<sup>-3</sup>).

#### 4.3.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é de fundamental importância para caracterização de microestruturas, possuindo grande poder de resolução e permitindo a observação e análise de detalhes da estrutura cristalina. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada com objetivo de avaliar as diferenças na morfologia, diâmetro e na cristalinidade da partícula.

As amostras para a realização da microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas através da dispersão dos catalisadores em isopropanol para a formação de uma suspensão, que foram sonificadas por 1 hora. Essa suspensão foi então gotejada em um filme de carbono amorfo suspenso em uma grade recoberta com ouro. As imagens de MET foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão CM 120 Philips 120 – Imagens Convencionais, realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Materiais da UFSCar.

Após a aquisição das imagens foram processadas utilizando o *software* Image J (National Institute of Health, EUA), onde o contraste é reforçado.

#### 4.3.8 – Dessorção de CO (DTP-CO)

As análises de DTP-CO foram realizadas em um equipamento Micromeritics Autochem 2910 TPR/TPD, equipado com detector de condutividade térmica. Para a quantificação das espécies adsorvidas, foi executada uma calibração com três injeções consecutivas do gás, sem a presença de amostra, para obter uma relação entre a área dos picos com a quantidade de matéria do gás.

Primeiramente foi realizada a redução de cerca de 100 mg do catalisador na temperatura de 300°C (30 min) utilizando taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> com vazão de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Em seguida a amostra foi resfriada a temperatura de 40 °C vazão de He (30 mL.min<sup>-1</sup>) e então realizada a adsorção do CO com vazão (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 30 minutos. Após essa etapa, a limpeza do CO fisissorvida e em fase gasosa era realizada sob o fluxo de He. Em seguida era utilizado o aumento linear de temperatura com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 600 °C (FOX *et al*, 2008). A análise foi realizada com o auxílio de espectrômetro de massa modelo Balzer, QMS 200 acompanhando as massas  $m/e = 2, 12, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 32$  e 44.

#### **4.3.9 - Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS - CO)**

As medidas de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) do monóxido de carbono (CO adsorvido) foram realizadas em equipamento Nicolet (Nexus 470) no comprimento de onda de 1750 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ .

A metodologia iniciou-se pela redução dos catalisadores a 300°C por 30 min, utilizando taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com fluxo 10% $\text{H}_2$  /Ar a uma vazão de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em seguida realizou a limpeza da amostra com fluxo de hélio por 10 min, sendo então resfriada a temperatura ambiente e obtido um espectro. Feito isto, a amostra foi exposta à atmosfera de CO por 10 min, e obtido um novo espectro. Finda esta etapa, foi realizada novamente a limpeza da amostra com hélio e obtido novo espectro. Dessorções com catalisadores exposto a  $\text{N}_2\text{O}$  foram realizadas, sendo obtidos os espectros para cada uma das etapas. O espectro da amostra tratada após fluxo de hélio foi utilizado como background.

#### **4.3.10 – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)**

Os espectros de XPS foram adquiridos utilizando um espectrometro ScientaOmicron ESCA+ equipado com uma fonte de raios X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV) e um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e equipado com 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas, a pressão da câmara de análise foi de  $2 \times 10^{-9}$  mbar e os espectros de Survey e alta resolução foram registrados com uma energia de 50 e 20 eV, respectivamente.

Cada espectro foi calibrado utilizando o sinal do C 1s e posição do pico de (284,5). As regiões Pt 4f, Cu 2p e Ce 3d foram analisadas e o ajuste dos picos realizados pela subtração do background Survey utilizando a forma Gaussiana-Lorenziana obtido pelo pacote computacional CasaXPS (Copyright © 2007 Casa Software Ltd.)

#### 4.4 - Ensaio Catalítico

Os catalisadores preparados foram submetidos a testes catalíticos para verificar o comportamento dos mesmos quanto à atividade, seletividade e estabilidade frente à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

Utilizou-se 400 mg de catalisador, depositado sob um leito de lã de quartzo em um reator tubular de vidro, com um termopar acoplado para controle da temperatura. Antes da injeção dos gases reagentes, os catalisadores foram ativados passando-se hidrogênio 30 mL.min.<sup>-1</sup> a 300°C durante 1 hora, para reduzir as espécies óxidas para a forma metálica.

Na reação: CO (na forma de mistura gasosa, 10% CO/N<sub>2</sub>, (vazão 4 mL.min.<sup>-1</sup> de CO), H<sub>2</sub> (vazão de 50 mL.min.<sup>-1</sup>) e oxigênio (na forma de ar sintético, vazão de 2 mL.min.<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>), temperatura 100-300°C, patamar de 50°C. Nestes testes utiliza-se uma vazão da mistura reagente igual a 100 mL/min. (W/F=0,24 g.s.cm<sup>-3</sup>).

A análise dos efluentes da reação foi feita através do método de cromatografia para análise de gases, em um Cromatógrafo VARIAN 450-GC equipado com dois detectores de condutividade térmica, com hélio, ar sintético e nitrogênio como gases de arraste.

Nessa reação, é importante o estudo da conversão do monóxido de carbono e também do oxigênio. Desta maneira, os cálculos de conversão foram feitos para a conversão total do monóxido de carbono e para a conversão total do oxigênio.

A conversão do componente i é dada pela Equação 4.12:

$$X_i(\%) = \frac{(n_{i0} - n_{if})}{n_{i0}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.12})$$

$X_i(\%)$  = conversão do i em porcentagem;

$n_{i0}$  = número de mols inicial do componente i;

$n_{if}$  = número de mols final do componente i.

Sabe-se que o catalisador usado para a PROX-CO deve ser seletivo à reação que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono, não podendo oxidar quantidades significativas de hidrogênio a água. Assim, se faz necessário o conhecimento da seletividade do catalisador.

A seletividade foi calculada segundo a Equação 4.13:

$$S_{O_2,CO_2} (\%) = \frac{(n_i CO - n_f CO)}{2 \times (n_i O_2 - n_f O_2)} \times 100 \quad (\text{Equação 4.13})$$

Onde:

$S_{O_2,CO_2}(\%)$  = seletividade do oxigênio para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>;

$n_{iCO}$  = número de mols inicial de CO;

$n_{fCO}$  = número de mols final de CO;

$n_{iO_2}$  = número de mols inicial de oxigênio;

$n_{fO_2}$  = número de mols final de oxigênio.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Caracterizações das amostras

#### 5.1.1 – Análise termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)

A técnica ATG/ATD foi utilizada com a finalidade de estabelecer uma temperatura para o tratamento térmico dos precursores dos catalisadores por meio dessa análise da remoção de água e decomposição dos componentes orgânicos.

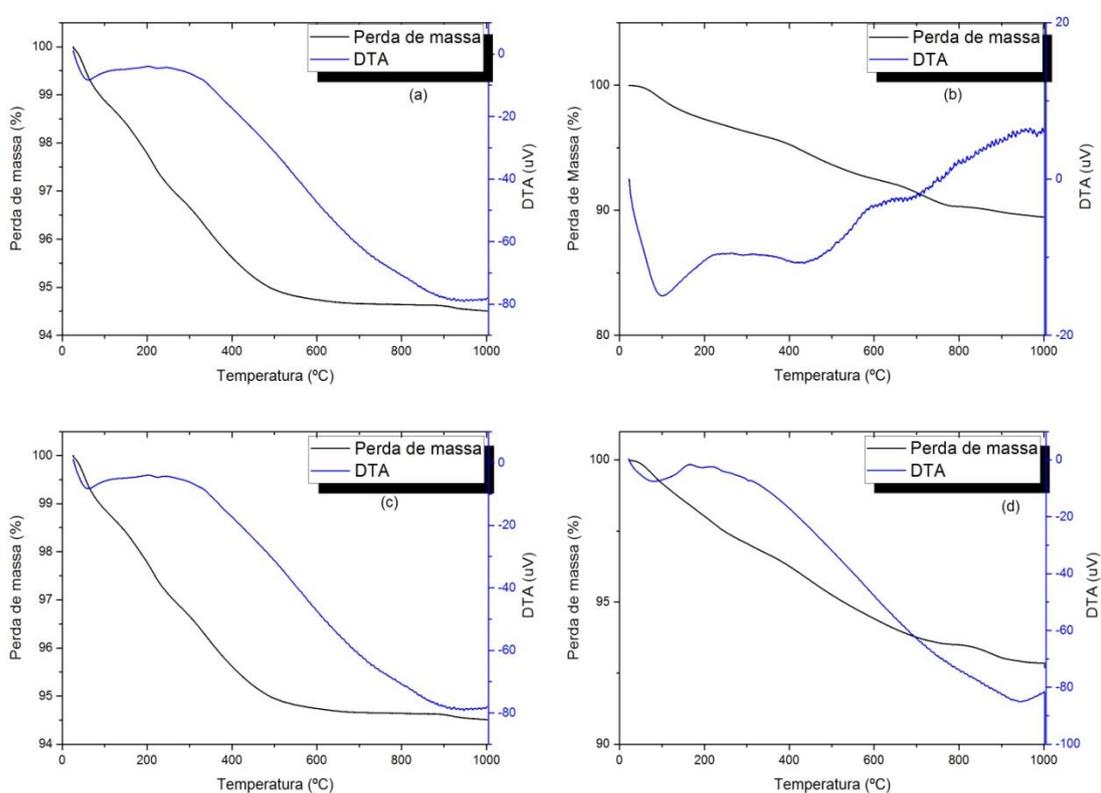
Os resultados de análise termogravimétrica dos precursores sólidos são apresentados na Figura 5.1 para os precursores contendo Pd-CuO/CeO<sub>2</sub> e na Figura 5.2 para os precursores contendo Pt-CuO/CeO<sub>2</sub>.

Os perfis de ATG/ATD dos precursores dos catalisadores  $x\text{Pd}_y\text{CuO/CeO}_2$  e  $x\text{Pt}_y\text{CuO/CeO}_2$  estão reportados nas Figuras 5.1 e 5.2. É possível notar os quatro eventos principais relacionados à perda de massa, como segue:

- (I) Entre a temperatura ambiente e 110 °C ocorre eliminação de umidade presente nos materiais de partida; (PERRY, 1973);
- (II) Entre 111 °C e 250°C há um pico assimétrico, que corresponde à possível perda de água e formação de hidroxí nitrato (PERRY, 1973; CHEN *et al*, 2009);
- (III) Entre 251 °C e 400 °C, transformação dos hidroxí nitratos em solução sólida de óxidos metálicos com eliminação de NO<sub>x</sub> (BADICA *et al*, 2002) proveniente do material de partida e à decomposição do material precursor para formar os óxidos correspondente;
- (IV) Acima de 400 °C pequena perda de massa atribuída à decomposição de nitratos residuais com liberação de NO (KAMRUDDIN *et al*, 2004).

Na amostra de catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  houve uma perda de massa com formação de patamar em temperatura superior a  $850^\circ\text{C}$ . Este evento pode estar associado à reorganização do sólido a elevadas temperaturas e/ou decomposição de traços de material precursor. Este mesmo comportamento ocorre com as outras amostras, porém com menor perda de massa (BADICA *et al*, 2002; KAMRUDDIN *et al*, 2007; CHEN *et al*, 2009).

**Figura 5.1** - Perfil de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores (a)  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b)  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (c)  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



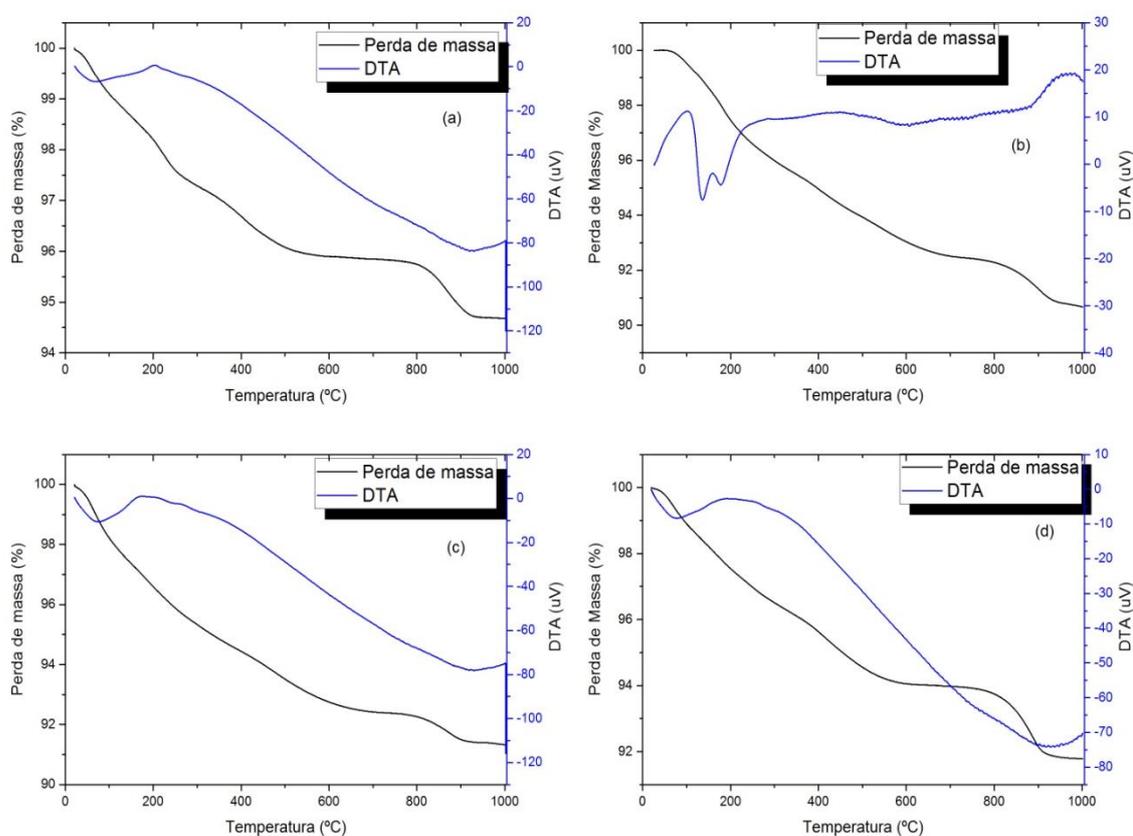
Conforme apresentado nas Figuras 5.1 (a) e (b), pode-se observar que os catalisadores  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresentam um evento endotérmico, como mostra a curva de intenso em torno de  $90^\circ\text{C}$ . Esse evento deve corresponder à perda de água presente como umidade.

O catalisador  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresentado na Figura 5.1 (a) também apresenta um pico na faixa de  $200^\circ\text{C}$  que corresponde a um evento endotérmico um

pouco mais acentuado que o apresentado pelo catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.1 (b)), o qual está associado à possível perda de água e formação de hidróxido nítrico.

Para os catalisadores  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.1 (c)) e  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.1 (d)) observou-se apenas um evento em  $90^\circ\text{C}$  com menor intensidade que nos demais perfis, devido à menor quantidade de água adsorvida na superfície do material. Esse mesmo comportamento foi verificado com os catalisadores  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ ,  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.2)

**Figura 5.2** - Perfil de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores (a)  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b)  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (c)  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ .



O catalisador  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  representado na Figura 5.2 (a) apresenta perfil com um pico endotérmico em aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , que deve corresponder à perda de água presente como umidade. A  $490^\circ\text{C}$  é observada uma diminuição na inflexão da curva de DTA, um pico endotérmico que pode ser atribuído à decomposição da solução a partir dos nitratos residuais com liberação de NO (QUERINO, 2011; CHEN *et al*, 2009).

Nota-se que as amostras suportadas em óxido de cério decompõem-se completamente em temperaturas inferiores a 400°C, em concordância com trabalhos anteriores (QUERINO, 2011; MACIEL, 2010); a cristalização está associada a picos exotérmicos observado na curva de DTA, que aparecem discretamente nos catalisadores.

Na Tabela 5.1 são dadas as perdas de massa em porcentagem, obtidas experimentalmente a partir da curva de TG, entre a temperatura ambiente e 1000 °C.

**Tabela 5.1 - Quantificação de perda de massa nos catalisadores**

<b>Catalisador</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Δ Perda de massa (mg)</b>
0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	10,72	3,71
1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	12,62	3,80
0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	5,50	1,70
1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	7,32	2,22
0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	5,50	1,65
1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	10,44	3,14
0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	8,85	2,74
1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	8,22	2,50

A partir dos resultados das análises térmicas, decidiu-se por calcinar os catalisadores a 500 °C, já que se pode observar a eliminação do material orgânico juntamente com os nitratos residuais a esta temperatura. Temperaturas acima de 500 °C poderiam favorecer a sinterização do material.

De acordo com Skoog (2000), o aumento de perda de massa observado nas curvas de TG pode indicar a adsorção de gases na superfície da amostra ou a oxidação de espécies instáveis no catalisador. Nessas amostras, este efeito pode ser explicado pelo rápido ciclo redox Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

### 5.1.2 - Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores calcinados foi determinada por análise por fluorescência de raios x (FRX). Nas Tabelas 5. 2 e 5.3 estão apresentados os resultados dos catalisadores bimetálicos sintetizados pela rota de coprecipitação e logo após a impregnação da fase ativa. Os valores nominais foram calculados a partir das massas de partida dos nitratos nas sínteses.

Os catalisadores apresentaram composições semelhantes entre os valores experimentais e nominais, indicando um rendimento do processo próximo ao desejado. O método de impregnação utilizado para a adição de platina ou de paládio mostrou-se eficaz.

**Tabela 5.2** - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Ce, Cu e Pd) presentes nos catalisadores estudados.

<b>Catalisador</b>	<b>Nominal (%m/m)</b>			<b>Experimental (%m/m)</b>		
	<i>CeO<sub>2</sub></i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>CeO<sub>2</sub></i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>
<i>0,5Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	98,5	1,0	0,5	96,8 (± 2,3)	0,8 (± 0,1)	0,9 (± 0,1)
<i>1,0Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	98,0	1,0	1,0	96,4 (± 2,8)	0,8 (± 0,1)	0,9 (± 0,3)
<i>0,5Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	96,5	3,0	0,5	96,0 (± 1,5)	2,4 (± 0,3)	0,7 (± 0,1)
<i>1,0Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	96,0	3,0	1,0	96,0 (± 1,9)	2,3 (± 0,2)	0,5 (± 0,3)

**Tabela 5.3** - Valores mássicos nominais e experimentais dos elementos (Ce, Cu e Pt) presentes nos catalisadores estudados.

<b>Catalisador</b>	<b>Nominal (%m/m)</b>			<b>Experimental (%m/m)</b>		
	<i>CeO<sub>2</sub></i>	<i>Cu</i>	<i>Pt</i>	<i>CeO<sub>2</sub></i>	<i>Cu</i>	<i>Pt</i>
<i>0,5Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	98,5	1,0	0,5	98,6 (± 2,3)	0,8 (± 0,1)	0,6 (± 0,1)
<i>1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	98,0	1,0	1,0	98,3 (± 2,7)	0,8 (± 0,1)	0,9 (± 0,1)
<i>0,5Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	96,5	3,0	0,5	97,5 (± 2,3)	2,4 (± 0,2)	0,4 (± 0,1)
<i>1,0Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	96,0	3,0	1,0	96,8 (± 1,9)	2,3 (± 0,2)	1,0 (± 0,1)

### 5.1.3 - Difração de Raios X pelo método do pó (DRX)

Nesta análise foi utilizado para a identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação e impregnação da fase ativa que foram calcinados a 500°C por 240 minutos. Utilizou-se como auxílio para essa identificação o programa X'Pert HighScore Software®.

Os difratogramas dos catalisadores são mostrados na Figura 5.3 para os catalisadores com paládio e na Figura 5.4 para os catalisadores com platina.

Os sinais de difração foram comparados com os padrões do banco de dados do ICSD e confirmam apenas a presença dos picos relativos à fase cerianita (1 1 1) com estrutura cúbica de face centrada ( $2\theta = 28,5^\circ, 33,1^\circ, 47,5^\circ, 56,4^\circ, 59,2^\circ, 69,8^\circ, 76,8^\circ$  e  $79,2^\circ$ ).

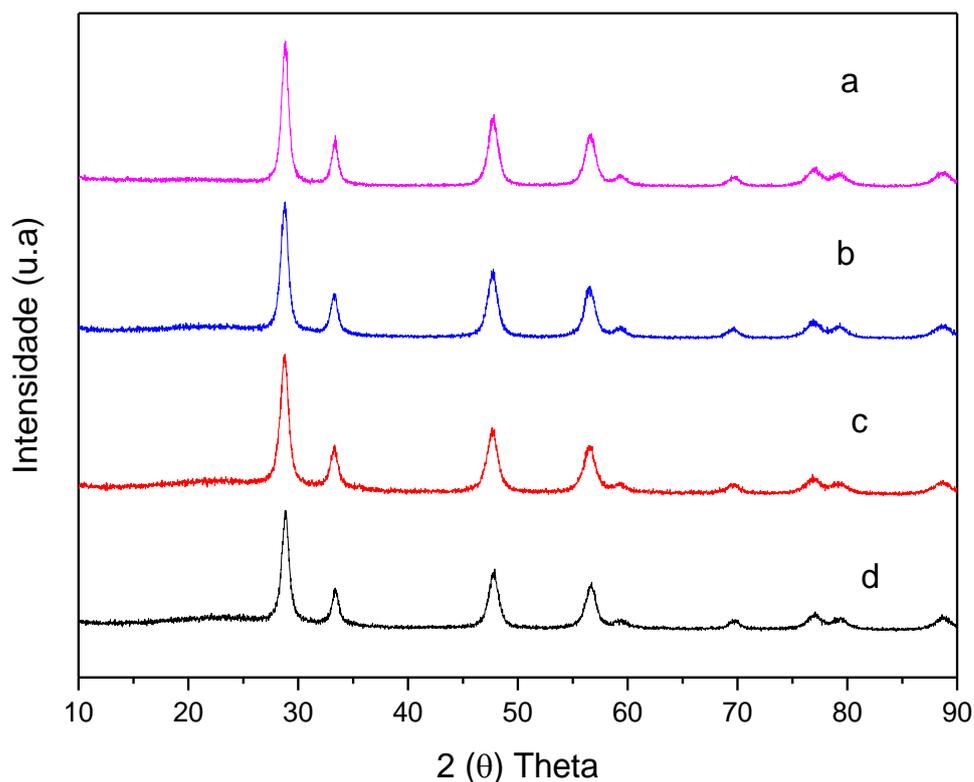
A presença da fase CuO ou Cu<sub>2</sub>O não foi observada nos catalisadores com teores metálicos de 1% e 3%, conforme observados nas Figuras 5.3 e 5.4. Os picos de Cu apareceriam em  $2\theta = 43,4^\circ; 50,4^\circ; 74,4^\circ$ ; os picos de CuO apareceriam em  $2\theta = 36,7^\circ; 42,6^\circ; 61,8^\circ; 74,2^\circ; 78,1^\circ$ ; e os de Cu<sub>2</sub>O em  $2\theta = 29,6^\circ; 36,3^\circ; 42,3^\circ; 42,4^\circ; 61,3^\circ; 61,5^\circ; 69,6^\circ; 69,8^\circ; 73,5^\circ; 73,7^\circ; 77,5^\circ; 77,5^\circ$ , sugerindo que as espécies do óxido de cobre e/ou cobre metálico estão altamente dispersas no suporte, resultando em um pequeno tamanho de cristal que não pode ser detectado através desta técnica. (MORETTI *et al*, 2008; FOX *et al*, 2008; MACIEL, 2010).

Pode-se supor que ausência da fase composta pelo óxido de cobre provavelmente (MORETTI *et al*, 2008; MACIEL & ASSAF, 2010) deve-se ao fato do valor da concentração de Cu<sub>2</sub>O (1%*m/m* e 3%*m/m*) contidas nas amostras estar dentro do limite da solubilidade da estrutura atômica da matriz hospedeira que é o CeO<sub>2</sub>, isto é, este valor de concentração de Cu<sub>2</sub>O contido nas amostras certamente foi suficiente para que a difusão dos íons Cu<sup>2+</sup> no interior da estrutura do CeO<sub>2</sub> aproveitasse ao máximo o limite de solubilidade desta última, de forma que não há Cu em quantidade suficiente para formar uma fase segregada com tamanho detectável sobre a fase majoritária CeO<sub>2</sub>. (ZANG *et al*, 2002; MORETTI *et al*, 2008; MACIEL & ASSAF, 2010).

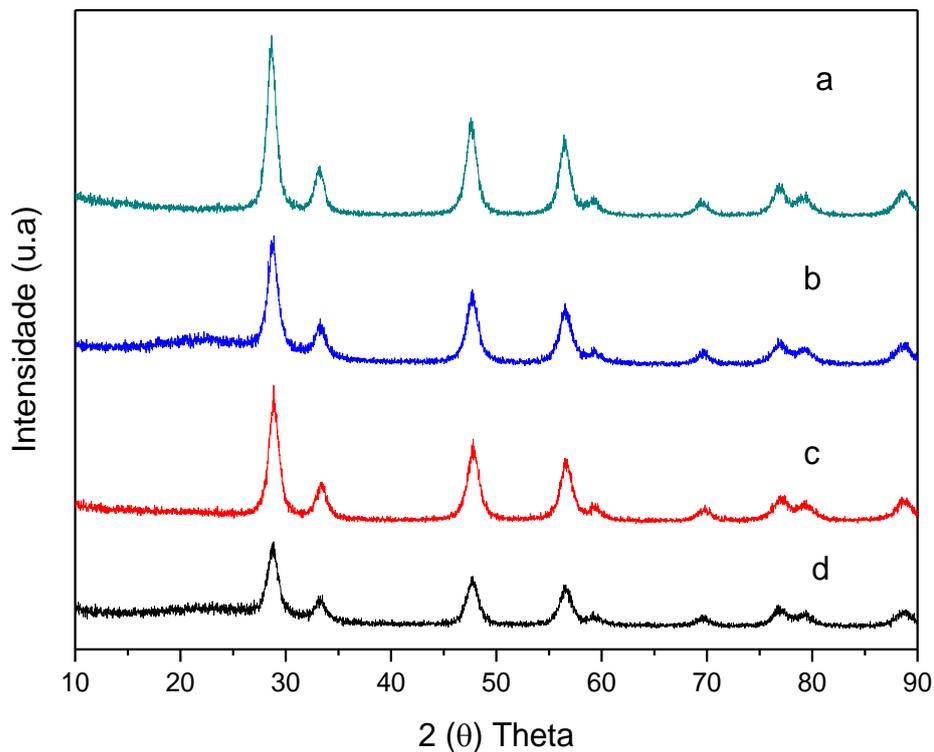
Também não foram detectados através dessa análise a presença de picos referentes a fase cristalina do Pd que apareceriam em  $2\theta = 39,7^\circ; 46,1^\circ; 66,8^\circ; 80,7^\circ$ ;

os picos de PdO em  $2\theta = 27,2^\circ; 31,6^\circ; 45,4^\circ; 53,6^\circ; 56,6^\circ; 66,2^\circ; 72,9^\circ; 75,2^\circ$ ; e os picos de Pd<sub>2</sub>O que apareceriam a  $2\theta = 29,6^\circ; 36,3^\circ; 42,3^\circ; 61,3^\circ; 73,4^\circ; 77,1^\circ$ , nas amostras observados na Figura 5.3, bem como a ausência de Pt ( $2\theta = 39,7^\circ; 46,3^\circ; 67,3^\circ; 81,5^\circ$ ) nem de PtO que apareceriam em  $2\theta = 29,9^\circ; 34,9^\circ; 50,1^\circ; 59,7^\circ; 62,7^\circ; 74,3^\circ$ ; e nem os picos de Pt<sub>2</sub>O ( $2\theta = 28,1^\circ; 34,9^\circ; 39,8^\circ; 40,1^\circ; 40,3^\circ; 44,8^\circ; 44,9^\circ; 53,9^\circ; 54,9^\circ; 57,7^\circ; 58,9^\circ; 65,2^\circ; 65,7^\circ$ ) nas amostras observadas nos difratogramas à Figura 5.4 Sugerindo que, nestas condições, os metais nobres (Pd ou Pt) e/ou óxidos encontram-se bem dispersos na superfície de cada amostra, como consequência da pequena quantidade inserida em cada catalisador, ou baixa cristalinidade.

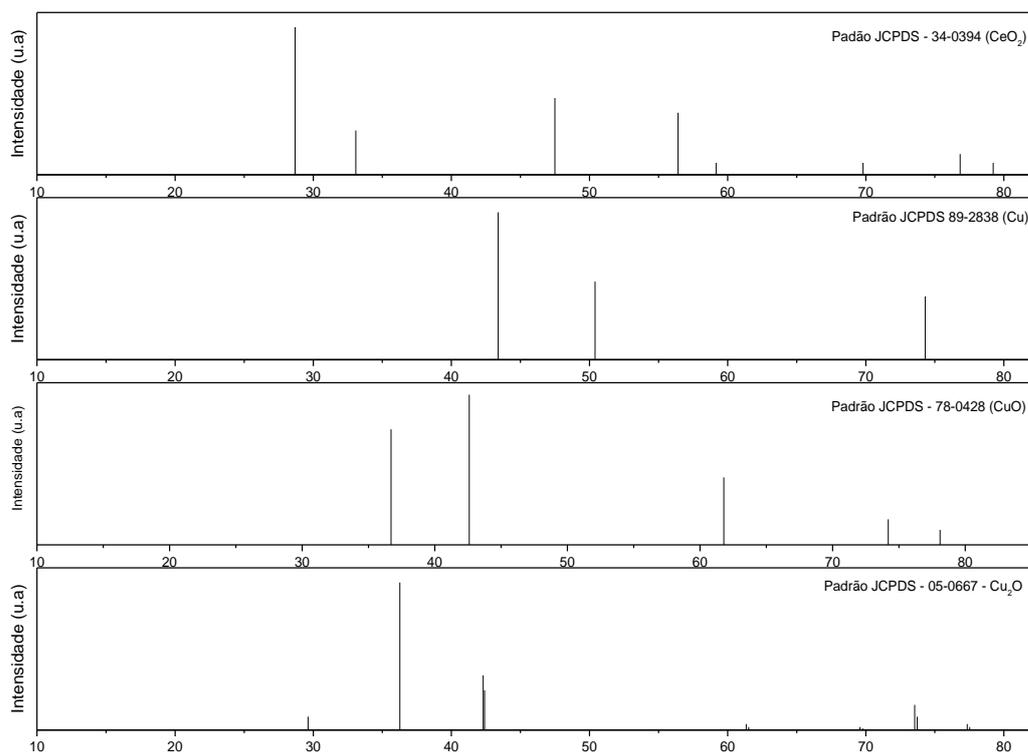
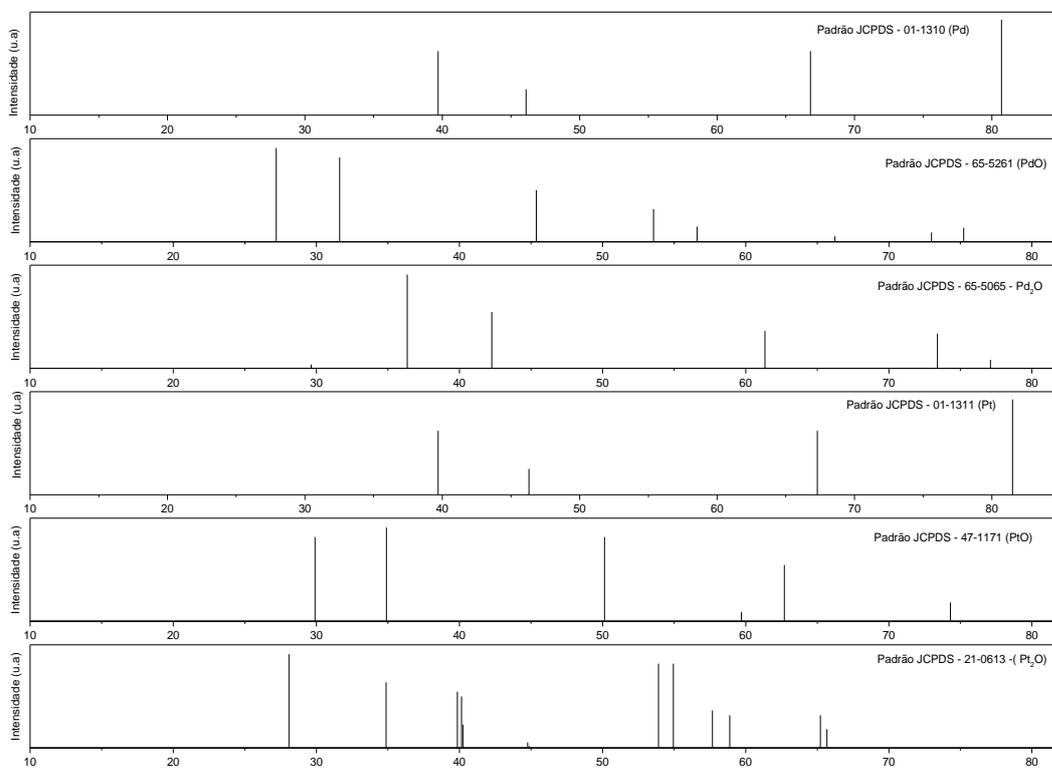
**Figura 5.3** - Perfis de DRX dos catalisadores: (a)  $0,5Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b)  $1,0Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c)  $0,5Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ , (d)  $1,0Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ .



**Figura 5.4** – Perfis de DRX dos catalisadores: (a)  $0,5Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (b)  $1,0Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ , (c)  $0,5Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ , (d)  $1,0Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ .



Os padrões JCPDS de óxido de cério ( $CeO_2$  – 34-0394), óxidos de cobre (Cu,  $CuO$  e  $Cu_2O$  – 89- 2838; 78-0428; 05-0667, respectivamente), apresentados na Figura 5.5. Padrões de paládio (Pd, PdO e Pd<sub>2</sub>O – 01- 1310; 65-5261; 65-5065, na devida ordem) e de platina (Pt, PtO e Pt<sub>2</sub>O – 01-1311; 47-1171; 21-0613, por essa ordem) estão apresentados na Figura 5.14. Estes foram os difratograma de referência comparados com os difratograma dos catalisadores.

**Figura 5.5 – Picos de difração dos padrões JCPDS –  $\text{CeO}_2$ , Cu, CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$ .****Figura 5.6 - Picos de difração dos padrões JCPDS – Pd, PdO,  $\text{Pd}_2\text{O}$ , Pt, PtO e  $\text{Pt}_2\text{O}$ .**

Através da técnica de DRX e usando a equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito de  $\text{CeO}_2$  a partir do pico de maior intensidade de cada catalisador, observado em  $2\theta = 28,8^\circ$ , referente ao plano cristalográfico (1 1 1). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4.

De acordo com os difratogramas das amostras sintetizadas que apresentam uma única fase composta pelo óxido de cério, um sistema cristalino cúbico o qual diferem-se quanto aos valores de tamanho do cristalito e um leve deslocamento.

Observou-se nos resultados apresentados na Tabela 5.4 que dentre os catalisadores de Pd-CuO/ $\text{CeO}_2$  o que apresentou menor tamanho do cristalito de  $\text{CeO}_2$  foi o catalisador  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , fato que pode estar relacionado com menor teor de cobre na amostra. Defeitos estruturais que afetam a largura dos picos de difração e picos assimétricos podem indicar a formação de defeitos de rede e favorece o deslocamento, assim como a tensão na rede, também podem modificar os picos. Geralmente, a principal causa do alargamento e deslocamento das linhas de difração de raios X de um difratograma é atribuída ao decréscimo no tamanho do cristalito. Esse deslocamento é mais observado nas amostras com 1% m/m de cobre nas amostras do sistema Pd-CuO/ $\text{CeO}_2$ .

Para os catalisadores do sistema Pt-CuO/ $\text{CeO}_2$  também ocorre o fenômeno do deslocamento, porém em relação ao tamanho do cristalito não apresentam uma tendência. As amostras apresentam tamanhos médios de cristalito de  $\text{CeO}_2$  intermediários entre eles e pode estar associado a algum erro experimental.

Para a  $\text{CeO}_2$  pura, foi realizado o difratograma e o cálculo do tamanho do cristalito afim de comparar com os catalisadores e verificar possíveis diferenças. O tamanho do cristalito para a  $\text{CeO}_2$  foi de 8,4 nm, confirmando que ao inserir os outros metais houve um deslocamento do pico de difração de raios X e um aumento do tamanho do cristalito. O pico de difração da céria pura foi observado em  $2\theta = 28,4^\circ$ .

Tabela 5.4 – Propriedades e tamanho médio do cristalito nos catalisadores

Catalisador	Fase	Sistema Cristalino	Tamanho do cristalito (nm) *
0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	9,9
1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	10,6
0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	11,1
1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	10,4
0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	12,4
1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	9,5
0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	9,7
1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	Cerianita (1 1 1)	Cúbico	10,3

\* Baseado nos difratogramas no  $2(\theta) = 28,8^\circ$  (CeO<sub>2</sub>)

#### 5.1.4 – Área Superficial Específica (BET)

Os resultados de medidas de área específica, obtidos por intermédio das análises por fissorção de N<sub>2</sub> no suporte CeO<sub>2</sub> e nos catalisadores, após a calcinação, estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Medida de área superficial específica pelo método BET.

Catalisador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro do poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)
0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	74	7,3	0,19
1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	68	5,8	0,18
0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	41	3,8	0,13
1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	54	6,2	0,17
0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	53	7,7	0,16
1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	107	6,7	0,28
0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	40	3,7	0,12
1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	56	8,7	0,17
CeO <sub>2</sub>	93	*	*

\*Análise não realizada

O catalisador 1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> apresentou a maior área superficial, o que pode estar relacionado com efeito de cooperação do cátion dopante (Pt/Cu) com os cátions

da rede da estrutura cúbica do suporte  $\text{CeO}_2$ , favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio estabilizando energeticamente a rede (FERREIRA, 2009).

O suporte puro e calcinado que apresentou uma área grande em relação aos catalisadores preparados e inseridos os metais. O resultado era esperado pois o evento relacionado que provoca o aumento da área superficial é que na coprecipitação trabalha-se em condições para que a velocidade de precipitação seja alta, para formar pequenas partículas. Essa condição é a supersaturação e essa influência na velocidade da nucleação que por sua vez é maior que a velocidade de crescimento do cristal, obtendo assim os precipitados (FIRMINO, 2012).

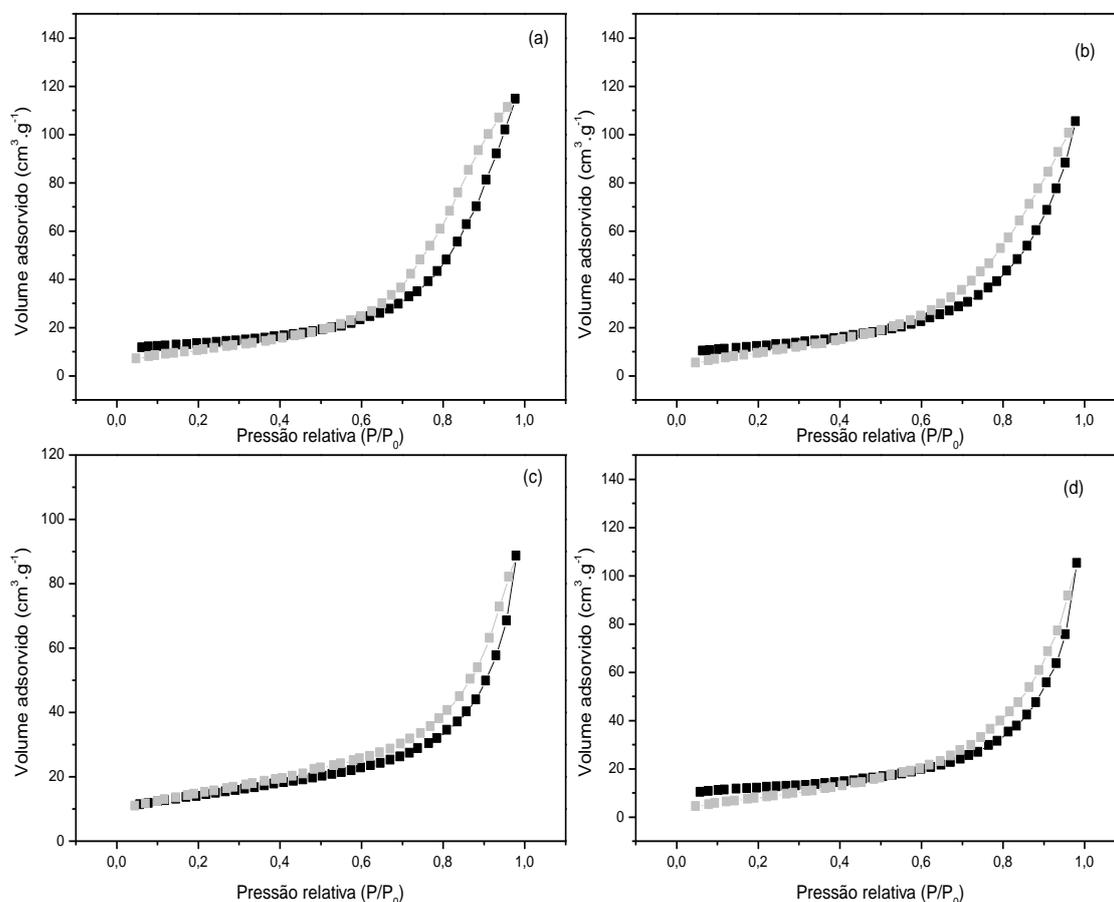
Foi observado também um aumento na porosidade para esse catalisador ( $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ ). Isso se deve ao fato de que quando a área superficial é alta, há uma facilidade de ajuste ao tamanho dos poros. Isso devido à presença de interação eletrônica metal-suporte que pode conferir porosidade ao material, após a retirada de moléculas do solvente sem afetar a estrutura do catalisador (RAMOS *et al*, 2014; FERREIRA, 2009).

Os catalisadores  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresentaram medidas de menor área superficial específica. De forma significativa, esse fato pode estar associado à distorção do oxigênio da sub rede, que causa uma redução de volume do catalisador onde as partículas podem estar segregadas ou foram depositadas em óxido de cério. Esse fenômeno de contração de rede devido ao rápido ciclo redox desse material (FERREIRA, 2009).

Na literatura, (FERREIRA, 2009; HURTADO-JUAN *et al*, 2008) os catalisadores baseados em cério, preparados por método de coprecipitação e impregnação do metal, foram mais susceptíveis ao processo de sinterização, devido à formação de partículas maiores (FERREIRA, 2009; MONYANON *et al*, 2007). Porém, neste trabalho, quando se compara a área superficial específica desses materiais entre si, não se observa mudanças significativas nesse parâmetro, exceto para o catalisador  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  que apresentou área superficial mais alta.

Nas Figuras 5.6 e 5.7 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  referentes a resultados da análise textural dos catalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação.

**Figura 5.7** - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos catalisadores: (a)  $0,5Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ ; (b)  $1,0Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ ; (c)  $0,5Pd_{3,0}CuO/CeO_2$  e (d)  $1,0Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ ; (■ - adsorção; □ - dessorção)

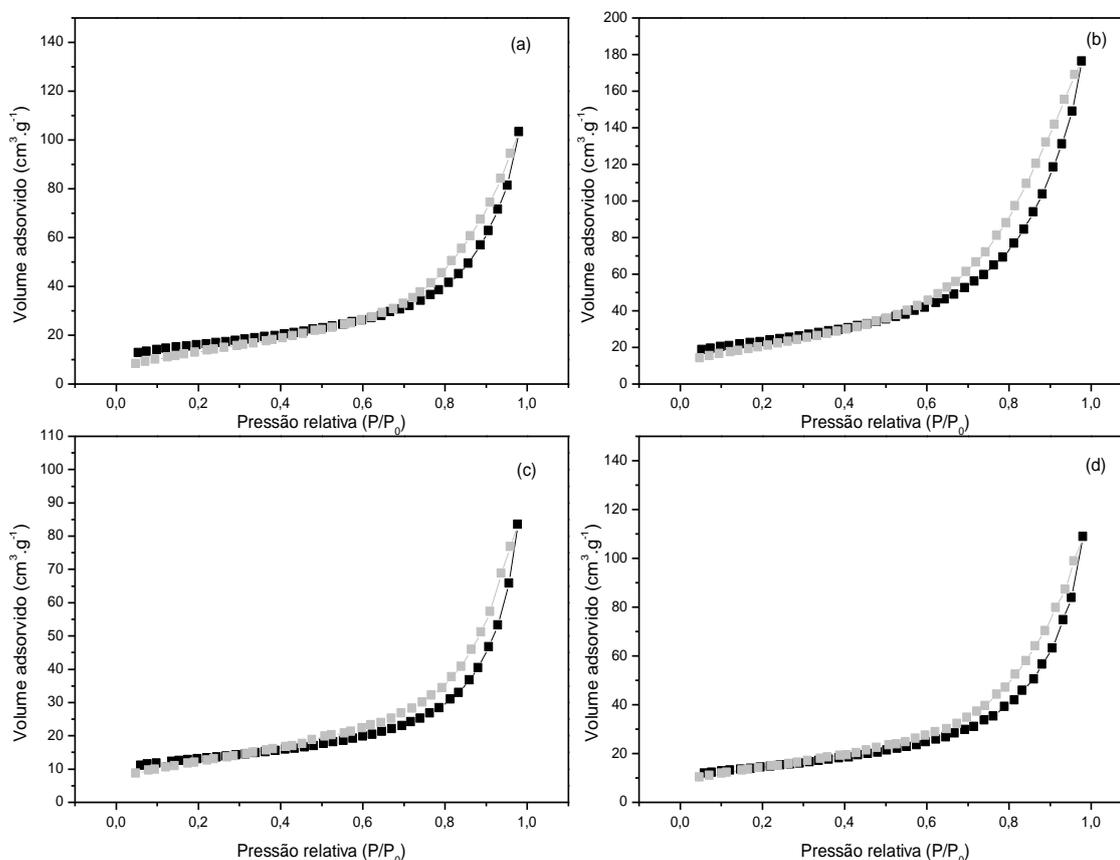


Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas como do tipo IV e são típicas de óxidos inorgânicos porosos (LIN *et al*, 2015). Esse tipo de material catalítico apresenta estruturas com natureza mesoporosa (2-50 nm) associadas a macroporos (>50 nm) e a inflexão é típica à baixa pressão relativa. (MORETTI *et al*, 2008). Sendo assim, confirmou-se as características de materiais mesoporosos.

O *loop* de histerese presente nas isotermas dos catalisadores é do tipo H3, o qual está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. (LIN *et al*, 2015).

A distribuição de diâmetro de poros destas amostras (Figuras 5.7 a e 5.7b) é bimodal e apresenta-se em uma faixa ampla (3,7- 8,7 nm), sendo constituídas de mesoporos menores. Esta presença de poros, em geral está relacionada à associação de agregados não rígidos de partículas, de fácil desaglomeração exibindo uma característica de adsorção em multicamadas.

**Figura 5.8** - Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos catalisadores: (a)  $0,5Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ ; (b)  $1,0Pt_{1,0}CuO/CeO_2$ ; (c)  $0,5Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  e (d)  $1,0Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ . (■ - adsorção; □ - dessorção)



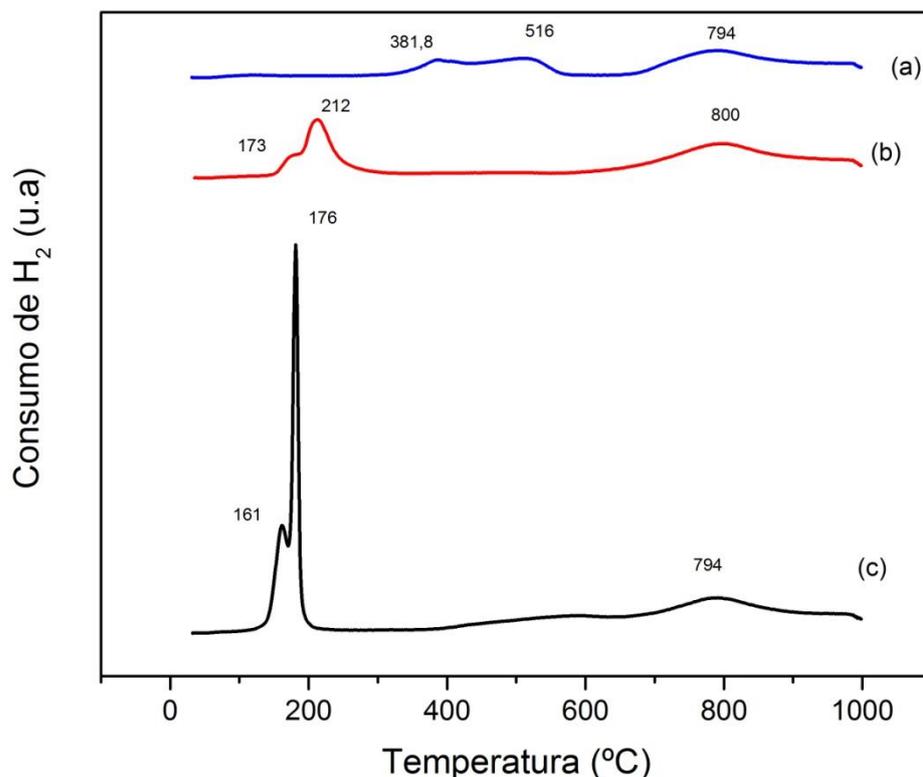
### 5.1.5 – Redução à temperatura programada com $H_2$ (RTP- $H_2$ )

Os ensaios por Redução à Temperatura Programada permitiram identificar os tipos de interação da fase ativa (Pt e/ou Pd), CuO e o suporte  $CeO_2$ , por meio das temperaturas referentes aos picos de reduções das espécies.

A Figura 5.9 mostra os perfis do suporte  $CeO_2$  calcinado (a) e podemos observar neste perfil os picos em  $381,8^\circ C$  e  $516^\circ C$ , que refere-se a redução do oxigênio superficial presente no  $CeO_2$  e o pico em  $794^\circ C$  é atribuído à redução da céria *bulk*. O perfil do  $1,0CuO/CeO_2$  (b) mostra pico principal em  $212^\circ C$  e ombro em  $173^\circ C$ , referentes as espécies de Cu na amostra. O mesmo comportamento do pico com um ombro surge no perfil do catalisador  $3,0CuO/CeO_2$  (c) e ambos apresentam

picos a temperatura mais alta em 800 °C e 794 °C, respectivamente, indicando o pico da redução da céria *bulk*.

**Figura 5.9** – Perfil de RTP-H<sub>2</sub> das amostras (a) CeO<sub>2</sub>, (b) 1,0CuO/CeO<sub>2</sub> e (c) 3,0CuO/CeO<sub>2</sub>

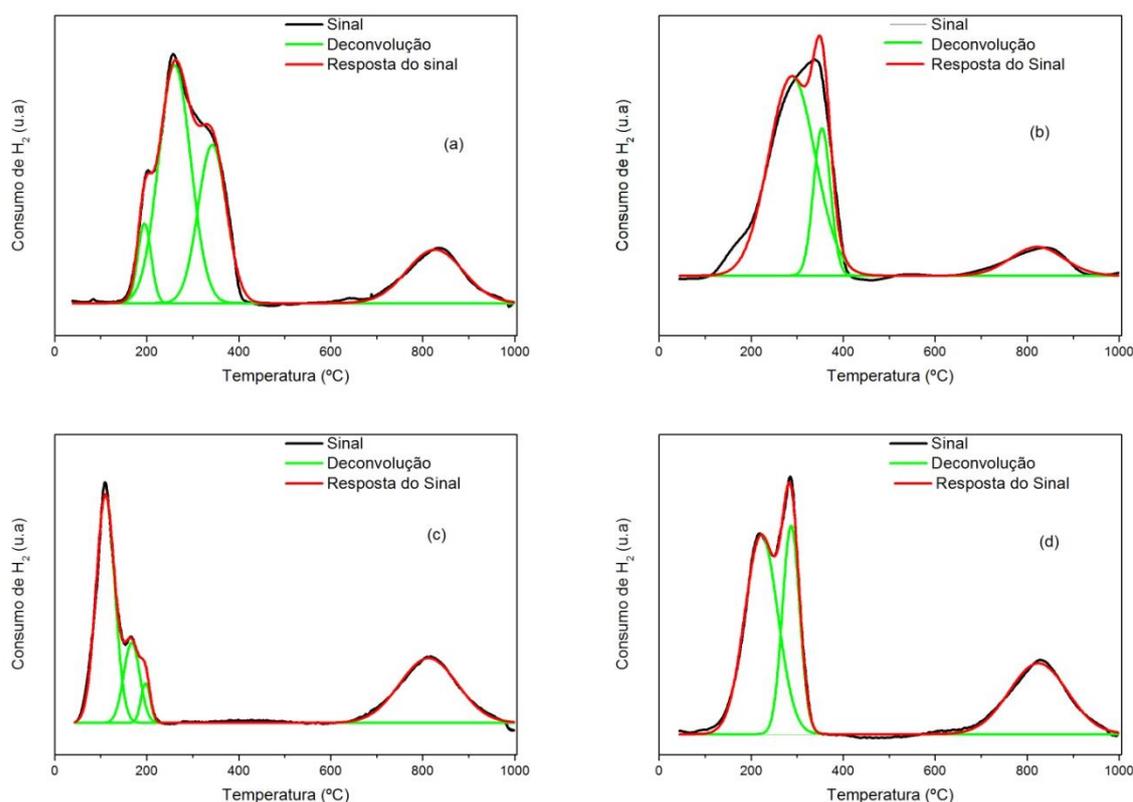


As Figuras 5.9 a 5.10 mostram as curvas de consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, bem como as curvas resultantes das deconvoluções, utilizadas para os cálculos da quantidade de H<sub>2</sub> consumido durante os ensaios.

Segundo Noronha (1991) e Ribeiro (2007) em seus trabalhos, mostraram que a redução do paládio ocorre facilmente a temperatura ambiente. Porém, no trabalho de Ribeiro (2007), procurou-se determinar a temperatura de redução do Pd, razão pelas quais as amostras foram previamente resfriadas a -100°C, podendo-se assim observar que a redução se iniciou em torno de -8°C. No trabalho Ribeiro (2007) foi utilizando o catalisador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%ZrO<sub>2</sub> que à temperatura de -8°C, o pico se refere à decomposição do hidreto formado na rede atômica do paládio. Nos catalisadores deste trabalho, devido a problemas de adaptação no resfriamento, não foi possível medir a redução do Pd nas condições mencionada nos trabalhos de Noronha (1991) e Ribeiro (2007).

Como visto na Figura 5. 10 (a) o catalisador  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresenta um ombro a  $195^\circ\text{C}$ , um pico central a  $260^\circ\text{C}$  e outro ombro a  $342^\circ\text{C}$ , indicando os diferentes tipos de CuO dispersos no suporte  $\text{CeO}_2$  em conjunto com alguns *bulks*, como partícula de CuO.

**Figura 5.10** - Perfis de RTP- $\text{H}_2$  das amostras (a)  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b)  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (c)  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



Fox *et al*, (2008) em seu trabalho mostra o perfil de catalisadores de Cu-Pd/ $\text{CeO}_2$  e Pd/ $\text{CeO}_2$  e o referente ao catalisador monometálico Pd/ $\text{CeO}_2$  mostra um único pico de redução centrado em  $153^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuído à redução do CuO interagindo com o suporte  $\text{CeO}_2$ . O catalisador bimetálico exibe picos de redução em duas diferentes regiões, uma abaixo de  $200^\circ\text{C}$ , com centro duplo em  $159^\circ\text{C}$  e  $179^\circ\text{C}$  e atribuído à redução de partículas de CuO dispersos, e acima de  $200^\circ\text{C}$ , que tem sido atribuído à redução de partículas de CuO, semelhante aos que contem grande quantidade de CuO.

No presente trabalho, nenhum pico referente ao PdO ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) pode ser visto, o que sugere que a presença de Pd juntamente com Cu faz com que ocorram

reduções em temperatura mais próximas, resultando em pico de redução de CuO e PdO como único e alargado. Isso mostra que para além das interações eletrônicas de Pd-Cu-Ce, a interação Pd-Cu também existe no catalisador (FOX *et al*, 2008). A interação com efeito sinérgico entre o Cu e o Pd melhora a redutibilidade das espécies de Cu, que vai de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  (FOX *et al*, 2008; MORETTI *et al*, 2008).

O catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.10 (b)) apresenta um comportamento semelhante, porém com apenas o ombro a 288 °C e o pico intenso em 353 °C, indicando a formação de pelo menos dois tipos de CuO dispersos no suporte (FOX *et al*, 2008). O catalisador  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.9 (c)) apresenta comportamento semelhante ao  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , com pico intenso a 110 °C e este pico pode estar relacionado com a espécie PdO. Os ombros sobrepostos a 167 °C e 197 °C indicando a presença das três espécies de Cu.

A Figura 5.10 (d) apresenta o perfil do catalisador  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  com pico a 221 °C e outro a 286 °C sobrepostos, que se assemelha ao comportamento do catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , com dois tipos de Cu dispersos no suporte.

Ao analisar o comportamento dos picos de redução dos catalisadores com paládio, observa-se que estão de acordo com a tendência sugerindo que as espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  presente sejam mais fáceis de reduzir do que o esperado, por possuírem uma interação mais fraca com suporte. Essa corresponde à redução das espécies de cobre com tamanhos de partículas pequenas e de pequenas partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ligadas fortemente ao suporte  $\text{CeO}_2$  (FOX *et al*, 2008; FIGUEREDO *et al*, 2010; LANG *et al*, 2012).

Os catalisadores Pd-CuO/ $\text{CeO}_2$  também apresentam picos de redução a  $\approx 800$  °C, evidenciando o mecanismo de redução do  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ : redução do oxigênio estrutural, ou redução da  $\text{CeO}_2$  bulk. (JARDIM, 2009; MACIEL, 2010; KUGAI *et al*, 2011; WANG *et al*, 2015).

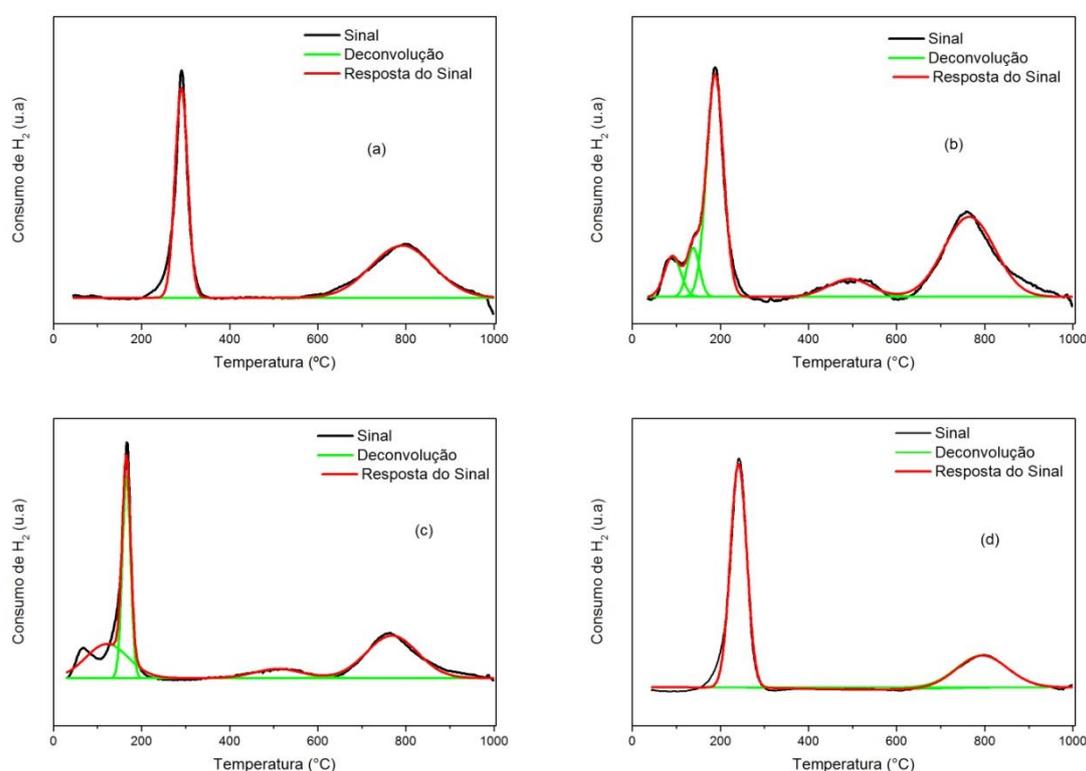
Pode-se verificar que o aumento da quantidade de Pd com a mesma quantidade de CuO inserida no suporte ocorre uma mudança na dispersão do CuO. O catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  provavelmente está altamente disperso (<5nm). Observa-se no primeiro pico que ao aumentar a carga de Pd (carga 0,5% e 1,0%) aumenta o número de espécies de CuO presentes nestes catalisadores.

Essa grande influência de carga de Pd na redutibilidade mostra uma maior força motriz de Pd para a redução do catalisador. Além disso, a formação da liga (Pd-Cu)

pode ser termodinamicamente favorecida com o aumento da carga de Pd (KUGAI *et al*, 2011).

O perfil de redução do catalisador  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  mostrado na Figura 5.11 (a) apresenta o pico central de redução à temperatura de  $290^\circ\text{C}$ . Observa-se que diferente dos catalisadores de Pd-Cu/ $\text{CeO}_2$ , este apresenta apenas um pico central referente a redução do sistema Pt-CuO.

**Figura 5.11** – Perfis de RTP- $\text{H}_2$  das amostras (a)  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b)  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (c)  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



Segundo a literatura (JARDIM *et al*, 2015; KUGAI *et al*, 2013),  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  exibe pico de redução a  $317^\circ\text{C}$ , atribuído à redução de partículas de Pt. Nos trabalhos citados, os autores afirmam que a redução de Pt leva à diminuição significativa da temperatura de redução da superfície do suporte ( $\text{CeO}_2$ ). Logo, um primeiro pico de consumo de  $\text{H}_2$ , foi atribuído à redução de  $\text{Pt}^{2+}$  a  $\text{Pt}^0$  e os picos seguintes à redução parcial da superfície da  $\text{CeO}_2$ . Esse efeito pode ser provocado pela ativação do hidrogênio molecular sobre os sítios reduzidos de Pt ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ), sendo que este hidrogênio ativado é mais reativo (KUGAI *et al*, 2013).

O catalisador  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.11 (b)) mostra um pequeno pico largo a  $83^\circ\text{C}$ , um ombro à  $141^\circ\text{C}$  e um pico de maior intensidade em  $187^\circ\text{C}$ . Assim como os catalisadores de paládio, este possui pelo menos três espécies de CuO dispersos no suporte.

A Figura 5.11 (c), mostra o perfil do catalisador  $_{0,5}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  com um pico pequeno e pouco intenso a  $121^\circ\text{C}$  e um pico mais intenso a  $165^\circ\text{C}$ . Neste perfil observa-se duas espécies de CuO sobre o  $\text{CeO}_2$ . Como visto na Figura 5.11 (d), o catalisador  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresenta um pico a  $241^\circ\text{C}$ , indicando um tipo de CuO disperso no suporte  $\text{CeO}_2$ .

As amostras  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.11 (b)) e  $_{0,5}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.11 (c)) apresentaram bandas largas e pouco intensas acima de  $400^\circ\text{C}$ , indicando consumo de  $\text{H}_2$  com a redução superficial do  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ), apesar do maior teor de metais na superfície dentre os catalisadores.

Para todos os catalisadores foram observados picos de redução na faixa de  $760$  a  $825^\circ\text{C}$ , referentes à céria *bulk*, atribuídos à redução de oxigênio mássico e à formação de cátions  $\text{Ce}^{3+}$  nas camadas mais internas do catalisador (QUERINO, 2009; KUGAI *et al*, 2011).

Assim como nos catalisadores com Pd, não foi observado a presença de picos separados referentes a  $\text{PtO}_x$  ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ), sugerindo que a presença do metal, juntamente com o Cu provoca redução em temperaturas mais baixas que os observados com CuO e  $\text{PtO}_x$  separadamente. A menor temperatura da redução está associada ao processo *spillover* (migração de parte do hidrogênio adsorvido dissociativamente sobre o metal para o suporte) do hidrogênio, em concordância com a literatura (JARDIM *et al*, 2015; KUGAI *et al*, 2013).

Assim, pode-se inferir que o processo de redução ocorre inicialmente na superfície das partículas, com baixo consumo de hidrogênio e então se propaga ao interior do catalisador completando o processo de redução do material. Esse efeito está relacionado com a presença de partículas com tamanhos homogêneos e com a dispersão do metal no suporte. Ao aumentar a quantidade de Pt, mantendo mesma quantidade de CuO inserida no suporte, ocorre uma mudança na dispersão do CuO. O catalisador  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  provavelmente está altamente disperso ( $<5\text{nm}$ ). Observa-se no primeiro pico, referente ao CuO, que ao aumentar a carga de Pt (carga 0,5% e 1,0 %) aumenta o número de espécies de CuO nos catalisadores de Pt-CuO/ $\text{CeO}_2$  com 1,0 % de CuO. Nos catalisadores com carga de 3,0% de CuO se

observa o comportamento oposto. Comprovado pela análise de difração de raios X, os catalisadores com teores 1,0% e 3,0% estão altamente dispersos no suporte, justificando o não aparecimento de picos referentes ao CuO.

Os perfis de RPT-H<sub>2</sub> apresentados são referentes ao material bimetálico. Como existe interação entre os metais, a combinação dos perfis é diferente da combinação linear dos componentes individuais (JUNG, BAE e LEE, 2014; KUGAI *et al*, 2011; ROMA *et al*, 2000).

Os óxidos de metais de transição, por serem mais facilmente reduzidos, provocam uma interação maior com os metais do grupo VIII, que foi denominada por KONSOLAKIS (2016) de Interação Eletrônica Metal-Suporte (EMSI). A principal característica dessa interação é a capacidade de redução a temperatura elevada e de quimissorção de H<sub>2</sub>. Essa interação tem sido atribuída principalmente a efeitos morfológicos, onde o óxido metálico redutível, após submetido a redução a temperatura programada sofre uma expansão do seu retículo cristalino, devido a diminuição da atração eletrostática no cristal iônico. Essa expansão resulta no encapsulamento do metal disperso que muitas vezes é interpretada como migração da espécie oxidada (CeO<sub>2</sub>) para a superfície do metal disperso. Esse efeito também admite que a transferência de carga do suporte para o metal disperso, elevando assim sua densidade eletrônica no subnível d (BENVENUTTI e DAVANZO, 1999; HU *et al*, 2014).

Nos casos dos catalisadores de Pd-CuO/CeO<sub>2</sub> e Pt-CuO/CeO<sub>2</sub> os picos de maior intensidade aparecem a uma temperatura de no máximo 210 °C e indicam uma forte interação eletrônica dos metais (Pd-CuO ou Pt-CuO) com o suporte, melhorando assim a mobilidade de oxigênio na superfície do catalisador (MARTINEZ-ARIAS *et al*, 2009; KUGAI *et al*, 2011).

Nestes perfis de RTP-H<sub>2</sub>, observou-se que as diferenças na forma e na posição dos picos nas curvas de redução dos catalisadores dependem do teor do metal nas amostras, bem como do tipo de interação entre as espécies de metal e o suporte. Em catalisadores suportados, a adição de um segundo metal pode facilitar a redução na camada da superfície, pela redução do metal adicionado e pelo *spillover* de hidrogênio na superfície do óxido, resultando na formação direta de grupos hidroxila em ponte. A molécula desse gás se dissocia na superfície do cobre metálico e posteriormente migra para o óxido de cério, reduzindo-o (FONSECA *et al*, 2012; AYASTUY *et al*, 2011; KYDD *et al*, 2011; POKROVSKI e BELL, 2006).

Para a redução de óxido de cério a temperaturas de até 360 °C, o contato entre as espécies  $\text{Cu}^{+1}/\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}/\text{Ce}^{+4}$  é necessário para estabelecer um ciclo redox (LANG *et al*, 2012; FONSECA *et al*, 2012, ANEGGI *et al*, 2006).

O consumo de hidrogênio nos ensaios de RTP- $\text{H}_2$ , está listado na Tabela 5.6, bem como a posição dos picos de redução dos metais Cu sob influência de Pd e/ou Pt. O objetivo deste cálculo é saber quanto foi reduzido de cada catalisador, tomando-se como referência o consumo de hidrogênio teórico para reduzir 100% do catalisador suportado. O cálculo do grau de redução, que foi realizado com o auxílio de curva de calibração com CuO puro, está apresentado na seção 4.2.5. Como já foi dito, o suporte  $\text{CeO}_2$  é um material que pode ser reduzido parcialmente ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ) com facilidade (LANG *et al*, 2012; AVGOUROPOULOS *et al*, 2003). Os graus de redução de catalisadores com metais nobres (Pt e Pd) e com os diferentes teores de Cu apresentam resultados distintos.

As propriedades redox são investigadas pelos perfis de RTP- $\text{H}_2$ . O consumo total de  $\text{H}_2$  no catalisador  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  é maior que nos outros catalisadores, o que significa que mais espécies de cobre podem ser reduzidas. (LIN *et al*, 2015). Além disso, o consumo de  $\text{H}_2$  aumenta com o aumento do teor de Cu, que está altamente dispersa sobre a superfície e isto é consistente com os resultados obtidos através de difração de raios X (seção 5.1.3).

**Tabela 5.6-** Dados obtidos através dos perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores.

Catalisador	Primeiro Pico de Redução		Segundo Pico de Redução		Terceiro Pico de Redução	
	Consumo de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Pico de Redução (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Pico de Redução (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Pico de Redução (°C)
<i>0,5Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	140	195	1010	260	591	342
<i>1,0Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	1500	288	399	353	-	-
<i>0,5Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	309,3	110	43,8	167	26,8	197
<i>1,0Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	627	221	340	286	-	-
<i>0,5Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	254	290	-	-	-	-
<i>1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	31,1	83	33	141	181,1	187
<i>0,5Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	150	121	171	165	-	-
<i>1,0Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub></i>	493	241	-	-	-	-

### 5.1.6 – Medida de dispersão e da área metálica do cobre por redução a temperatura programada de superfícies oxidadas (s-RTP)

Os resultados das medidas de dispersão e de área metálica de cobre presente nos catalisadores estão listados na Tabela 5.7.

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram os perfis com o sinal do TCD como uma função da temperatura após a comutação da válvula que admite N<sub>2</sub>O na corrente de alimentação. Estas curvas consistem em picos sobrepostos para todas as amostras e foram montadas pelo método de Gauss-Lorentz com a deconvolução dos picos. A linha cheia indica o resultado obtido da 1<sup>o</sup> redução com H<sub>2</sub> e a pontilhada o da 2<sup>o</sup> redução, que ocorre após a oxidação das camadas superficiais de Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+1</sup> com óxido nitroso.

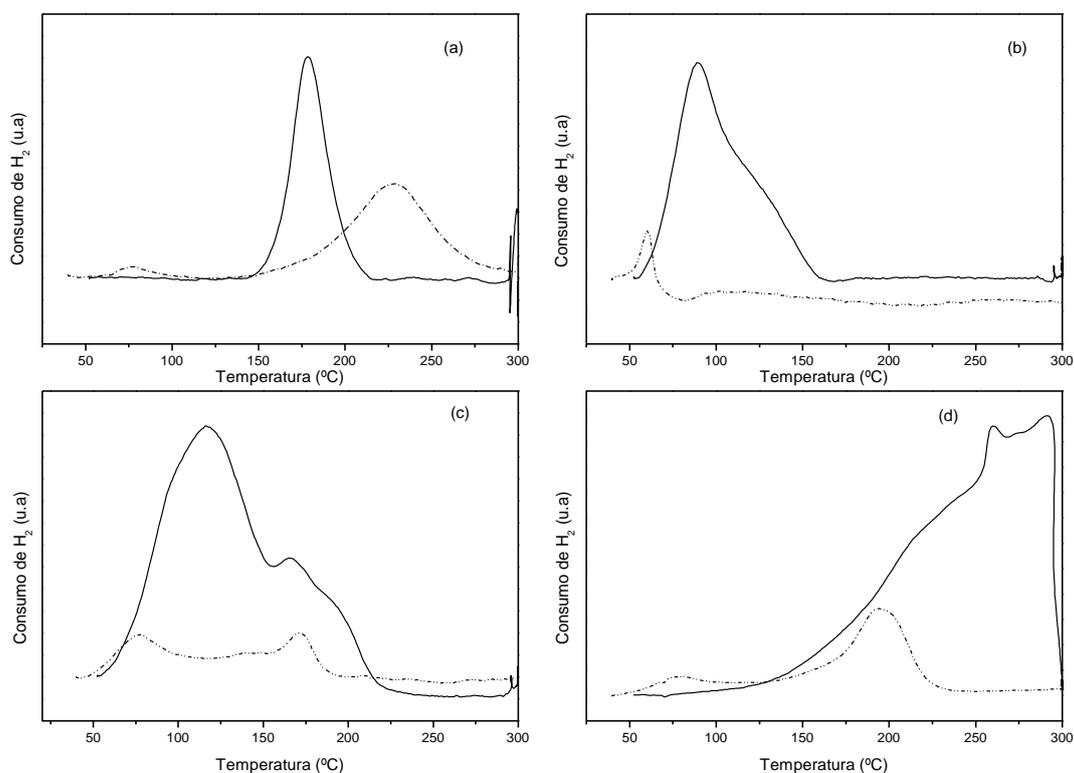
O óxido nitroso pode ser usado para quantificar a área superficial em catalisadores com cobre, uma vez que o N<sub>2</sub>O oxida os átomos da superfície de Cu-

crystal seletivamente em um intervalo de temperatura de 20 a 120°C a partir da reação:  $\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$ , ou seja, ocorre a decomposição do  $\text{N}_2\text{O}$ , liberando  $\text{N}_2$ .

A partir da quantidade de  $\text{H}_2$  consumido no segundo ciclo de redução ( $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ ) pode-se calcular a dispersão do cobre diretamente, de acordo com as estequiometrias das equações acima. Com isso, a partir do conhecimento da área ocupada por um átomo de cobre, a área total da superfície de cobre pode ser calculada (SHE *et al*, 2009).

Mendes *et al* (1997) e Guarido (2007), afirmam que o primeiro pico de redução observado no ensaio de RTP após a oxidação com  $\text{N}_2\text{O}$ , presente em todos os catalisadores, pode ser atribuído à redução da espécie  $\text{Cu}^{+1}$ . Esta consideração também foi feita por Dandekar e Vannice (1987), e ainda identificada por espectrometria de reflectância difusa, como no trabalho de Mendes *et al* (1997) e KIM *et al* (2002).

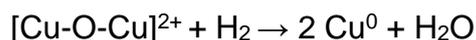
**Figura 5.12**– Perfis de s-RTP dos catalisadores totalmente oxidado e depois das reduções e tratamento com  $\text{N}_2\text{O}$  (a)  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (b)  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (c)  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (—RTP1 e ..... RTP2)



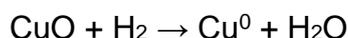
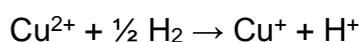
Os picos mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13, não estão relacionados apenas à presença de espécies com diferentes níveis de interação com a superfície da céria.

Guarido (2007), mostra que catalisadores com uma mesma espécie de cobre podem ser reduzidos em estágios sucessivos, passando por estados de oxidação intermediários. De acordo com este autor, os picos de redução 1 e 2 seriam definidos como:

- 1º pico ( $\approx 100$  °C) – Redução de oxocátions de cobre do tipo [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>:



- 2º pico ( $\approx 165$  °C) – Redução de íons isolados Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> e redução de CuO a Cu<sup>0</sup>:



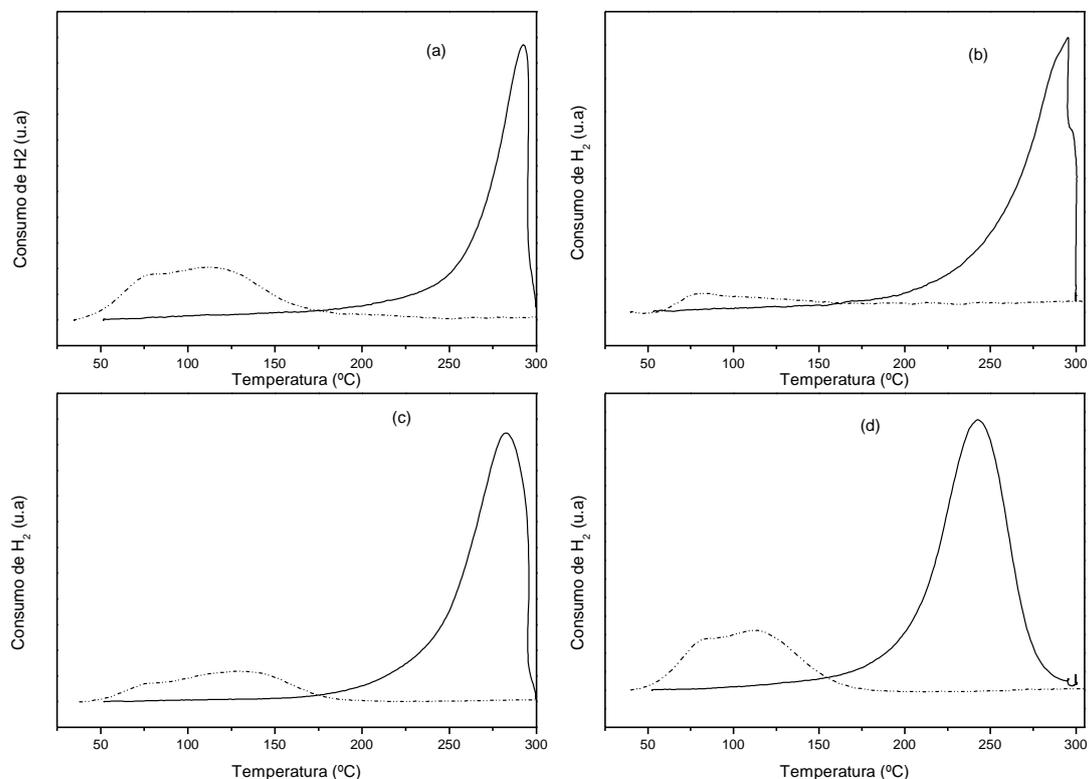
Pelo grau de redução, medido pela área sob os picos, percebe-se que o consumo de H<sub>2</sub> no segundo pico é maior que o primeiro, sugerindo dois processos distintos de redução: Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> e CuO a Cu<sup>0</sup>. Os catalisadores <sub>0,5</sub>Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> e <sub>1,0</sub>Pd<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> apresentaram dois picos (Figuras 5.12c e 5.12d), sendo primeiro muito maior quando comparado ao segundo entre as duas reações que ocorrem (redução e oxidação) (KIM *et al*, 2002).

Acredita-se que a espécie Cu<sup>+2</sup> não tenha sido reduzida na primeira redução e seja proveniente das subcamadas, que poderia ser reduzida em temperaturas mais elevadas (KIM *et al*, 2002; GUARIDO, 2007; MORETTI *et al*, 2008).

O cobre depositado na superfície do óxido de cério é mais fácil de ser oxidado pelo N<sub>2</sub>O em comparação com o depositado na parede dos canais dos poros. Esse fenômeno pode estar relacionado com a capacidade de receber oxigênio na forma de O<sub>2</sub> e/ou O e depois ser novamente reduzido para a forma metálica (CATALUÑA *et al*, 2001; KIM *et al*, 2002; GUARIDO, 2007).

Os picos próximos a 300°C seriam referentes à redução da espécie Cu<sup>+1</sup> e podem ser atribuídos à quantidade de H<sub>2</sub> gerada pela monocamada do Cu. A área metálica foi obtida com base no valor da integração completa das curvas de redução à temperatura programada das superfícies oxidadas (a quantidade total de nitrogênio produzida na análise).

**Figura 5.13** - Perfis de s- RTP dos catalisadores totalmente oxidado e depois das reduções e tratamento com  $N_2O$  (a)  $0,5Pt_{1,0}CuO/CeO_2$  (b)  $1,0Pt_{1,0}CuO/CeO_2$  (c)  $0,5Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  e (d)  $1,0Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  (—RTP<sub>1</sub> e ..... RTP<sub>2</sub>)



A Tabela 5.7 apresenta a quantificação da dispersão, área superficial metálica e tamanho médio da partícula de cobre, respectivamente, das amostras dos catalisadores. A superfície do cobre reduzido apresenta densidade de  $1,4 \times 10^{19}$  átomos de  $Cu \cdot m^{-2}$ , como relatado na literatura (MORETTI *et al*, 2008; ZHANG e HE, 2014; LIN *et al*, 2015).

O uso da técnica de oxidação por  $N_2O$  não possibilita a determinação dos sítios de  $Cu$ , mas é possível verificar a reação de oxidação do  $Cu$  metálico a  $Cu^{+1}$  por  $N_2O$  na temperatura de  $40 \text{ }^\circ C$ . O aparecimento de  $Cu$  metálico é resultante da segunda redução proveniente da reação que ocorre na monocamada de cobre.

Percebe-se que a dispersão de cobre não segue uma tendência, bem como a área superficial específica de cobre metálico e também estão consistentes com os valores de  $S_{BET}$ , dos catalisadores sintetizados. A presença do metal nobre aumenta as espécies de cobre bem dispersas sobre o suporte de céria (KIM *et al*, 2002; GUARIDO, 2007).

As condições de síntese do catalisador e o tratamento térmico interferem no grau de dispersão das espécies ativas, e em consequência, resulta em fortes interações eletrônicas destas espécies com o suporte. Devendo assim, favorecer a adsorção do oxigênio, e seu ciclo redox, mesmo com a forte tendência de adsorção nos óxidos.

**Tabela 5.7** – Dispersão, área superficial metálica e tamanho médio da partícula de Cu pela Oxidação por  $N_2O$ .

Catalisador	Dispersão (%) <sup>a</sup>	Área metálica do Cu ( $m^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Tamanho médio das partículas de Cu (nm) <sup>c</sup>
0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	78	110	1,4
1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	8	38	12,1
0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	18	21	5,5
1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	26	38	3,8
0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	86	113	1,3
1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	8	20	12,1
0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	40	37	2,5
1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	70	63	1,4

\*a- A partir da Equação 4.9;

\*b- A partir da Equação 4.10 e

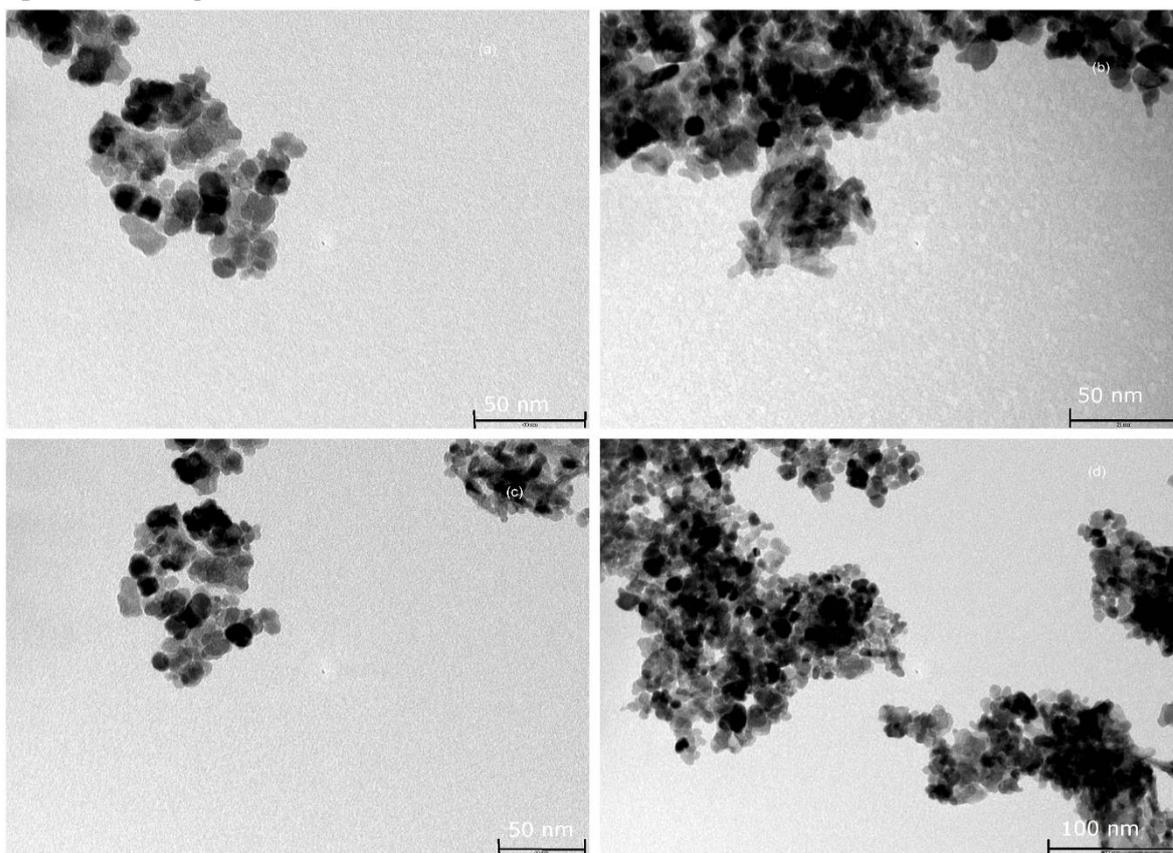
\*c- A partir da Equação 4.11.

#### 4.1.7 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

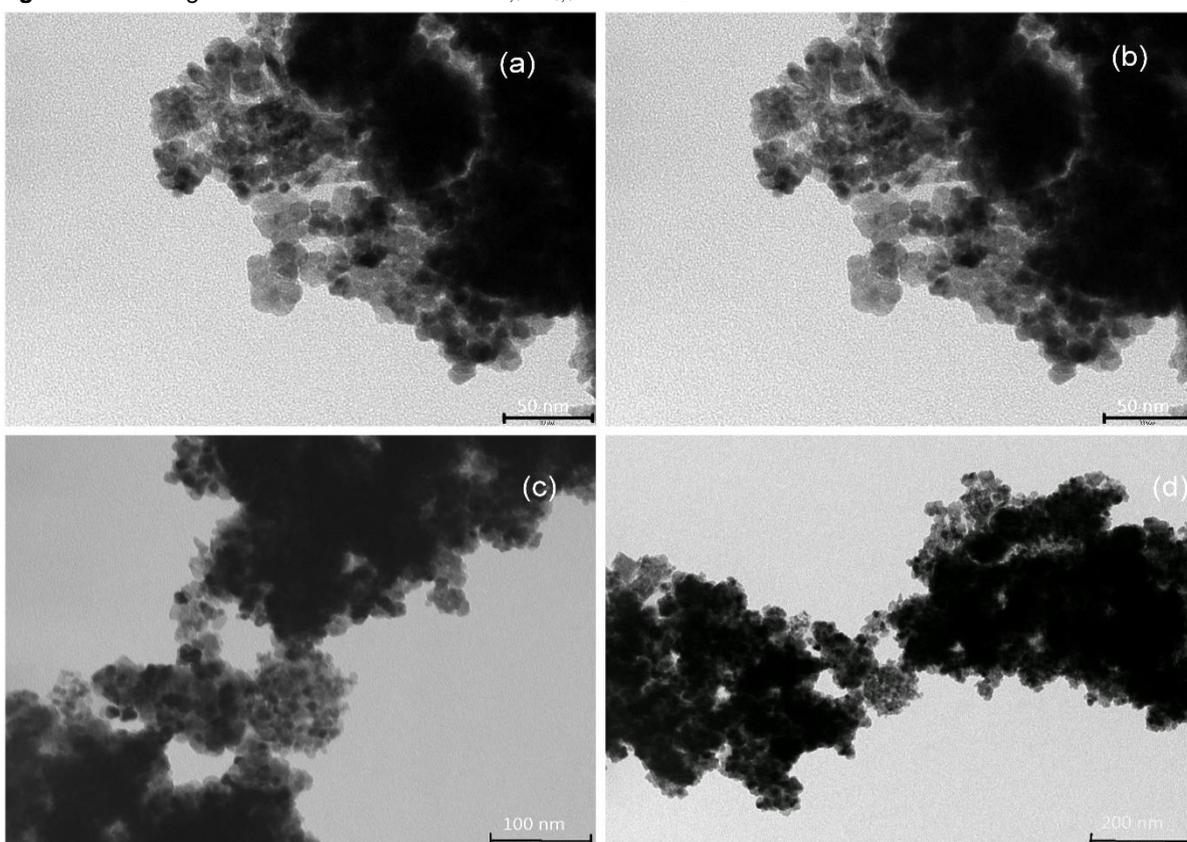
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores estão apresentadas na Figuras 5.14 para o catalisador  $_{1,0}Pd_{1,0}CuO/CeO_2$ , para o catalisador  $_{1,0}Pd_{3,0}CuO/CeO_2$ , na Figura 5.15 para o catalisador  $_{1,0}Pt_{1,0}CuO/CeO_2$  na Figura 5.16 e para  $_{1,0}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  na Figura 5.17.

Não foi possível calcular o tamanho das partículas devido à sobreposição das partículas de CuO e/ou CeO<sub>2</sub>. De acordo com Silva (2013) a aquisição das imagens de microscopia eletrônica de transmissão para catalisadores que tem suporte à base de cério é um grande desafio. Pode-se observar que os grãos maiores são resultantes da aglomeração de partículas, estas aparecem mais escuras nas imagens, isso ocorre devido ao contraste de massa-espessura. A diferença de contrastes observada entre as partículas menores está relacionada com a orientação desta, ou seja, quanto mais orientada com o feixe, mais escura esta aparecerá explicando o contraste de difração.

**Figura 5.14** – Imagens de MET do catalisador:  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



**Figura 5.15** - Imagens de MET do catalisador:  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



Nos catalisadores contendo platina observa-se o mesmo comportamento da sobreposição das partículas. Não sendo possível a realização da contagem dos grãos. Na Figura 5.16a é apresentado um padrão característico de um material monocristalino. Os materiais cristalinos difratam mantendo a periodicidade do cristal, formando “spots”, ou seja, pontos definidos pela convergência de feixes difratados específicos. Esses spots (pontos) de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que corresponde a um plano (h k l) no espaço real. Conforme a análise de difração de raios x, o plano é coerente com os obtidos por microscopia eletrônica de transmissão.

**Figura 5.16** - Imagens de MET do catalisador:  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$

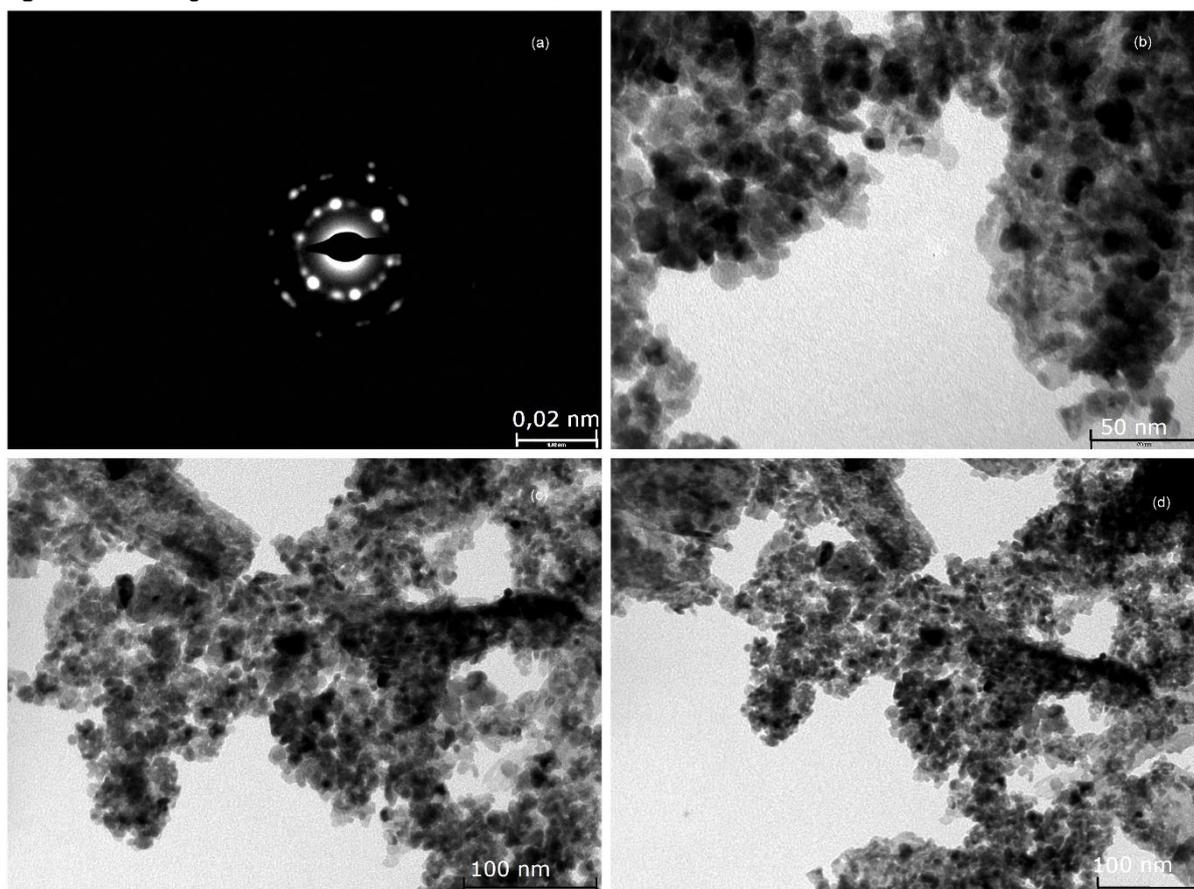
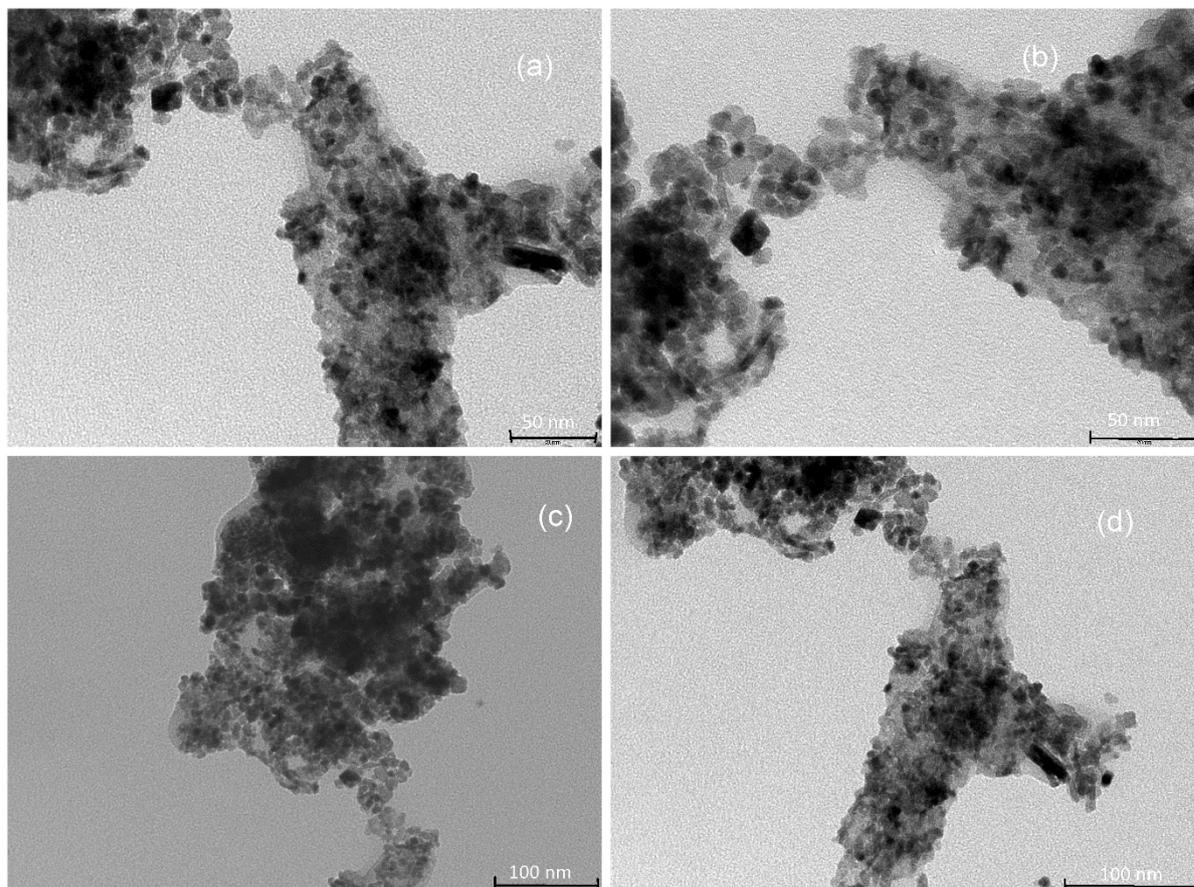


Figura 5.17 - Imagens de MET do catalisador:  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



### 5.1.8 – Dessorção à temperatura programada com CO (DTP-CO)

A técnica está baseada na dessorção de moléculas sonda com o aumento linear de temperatura. A escolha dessa molécula é um dos pontos chave da análise, pois a mesma deve apresentar características específicas que permitam a caracterização de determinadas funções presentes nos catalisadores.

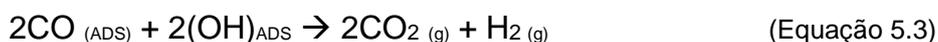
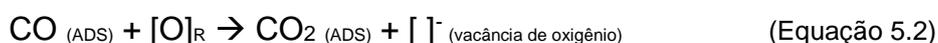
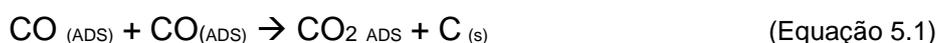
O emprego da dessorção de CO é de grande importância para a caracterização da superfície catalítica, permitindo obter informações não só a respeito da dispersão da fase ativa, mas também da natureza e morfologia dos sítios metálicos, bem como da interação metal-suporte.

Em nosso caso, o estudo da interação do CO com sítios ativos superficiais tem papel fundamental na compreensão da atividade, estabilidade e mecanismo reacional, uma vez que este é o principal reagente. A quantidade de CO dessorvido, em conjunto com a quantidade de CO<sub>2</sub> formada por oxidação com o oxigênio obtido a partir do suporte de CeO<sub>2</sub>, foram monitorados por espectrometria de massas *on-line*.

O CO não adsorve prontamente em céria, mas quimissorve fortemente sobre partículas de metal nobre (JARDIM, 2015). Neste caso, a natureza do suporte controla a razão de CO adsorvido sobre o metal, em parte através da transferência de oxigênio entre a céria e as partículas de metal e também por outras interações entre o metal e o suporte. Existem duas manifestações importantes nessa interação: a capacidade de armazenagem de oxigênio do óxido de cério e o grau de dissociação que depende do grau de redução do óxido de cério (JARDIM, 2015; RIBEIRO *et al*, 2008).

Ribeiro *et al*, (2008) propuseram dois mecanismo para justificar a dessorção de CO<sub>2</sub>: primeiro, uma reação de desproporcionamento do CO na superfície do metal dando origem a CO<sub>2</sub> e C<sub>(s)</sub> como produto, descrito na Equação 5.1. Deposição de carbono é um mecanismo de desativação bem conhecido, o que provoca a perda de interações eletrônica metal-suporte e leva ao revestimento da superfície catalítica, o que por sua vez, dificulta a adsorção do reagente em locais ativos.

Em segundo, propuseram que o CO<sub>2</sub> pode ser formado por reação de oxidação do CO adsorvido em centros de metal-suporte com o oxigênio proveniente do suporte, formando CO<sub>2</sub> e deixando uma vacância de oxigênio, como mostrado na Equação 5.2.



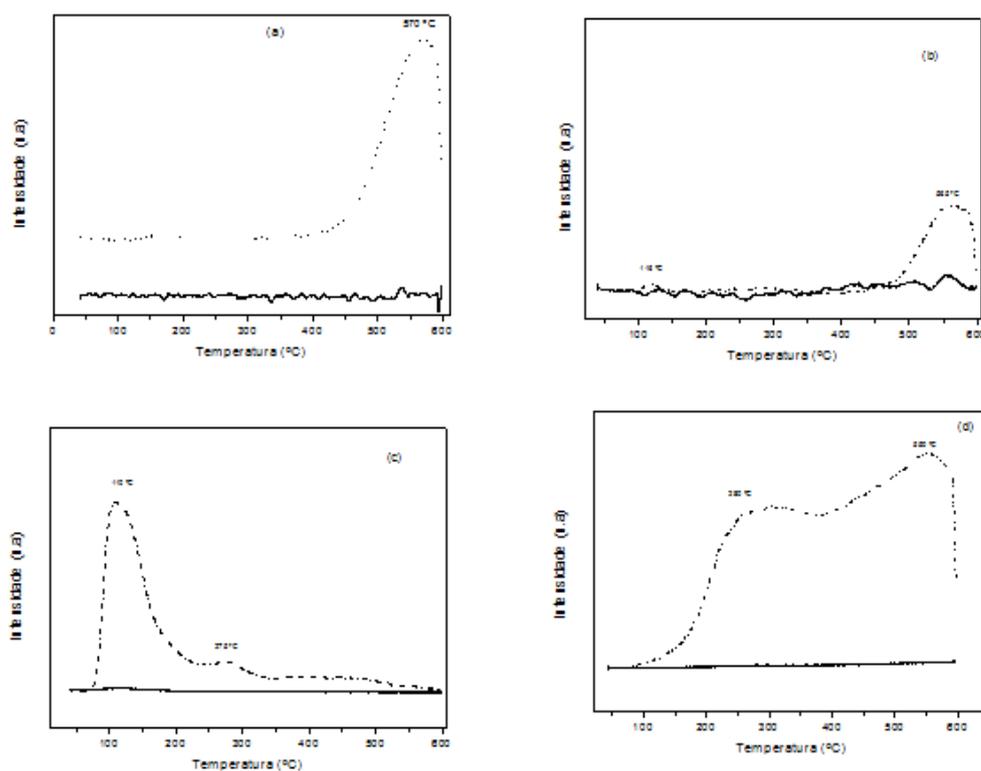
Os resultados obtidos com o DTP-CO para os diferentes catalisadores são mostrados nas Figuras 5.18 e 5.19, com a quantificação das espécies dessorvidas apresentadas na Tabela 5.8.

Os perfis de dessorção dos catalisadores de <sub>0,5</sub>Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> (Figura 5.18a) e <sub>1,0</sub>Pd<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> (Figura 5.18b), apresentaram picos de dessorção de CO<sub>2</sub>, identificado através do espectrômetro de massas, em temperatura acima de 550 °C

atribuídos à dessorção das espécies carbonatos adsorvidos no suporte (KONOVA *et al*, 2004; RIBEIRO, 2008).

O catalisador  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.18c) apresentou em seu perfil de  $\text{CO}_2$  picos em  $110^\circ\text{C}$  e  $275^\circ\text{C}$  indicando que o oxigênio da superfície e da estrutura são mais ativos (RIBEIRO, 2008) e pode-se deduzir que as quantidades são mais ativas e ainda podem estar relacionados com a atividade catalítica. O catalisador  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (Figura 5.18d) apresentou um pico alargado com início em  $150^\circ\text{C}$  e ápice em  $280^\circ\text{C}$  e outro pico alargado com ápice em  $550^\circ\text{C}$  que é atribuído à dessorção das espécies carbonatos adsorvidos no suporte (KONOVA *et al*, 2004; MA *et al*, 2011).

**Figura 5. 18** – Perfis de dessorção de CO dos catalisadores: (a)  $0,5\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (b)  $1,0\text{Pd}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (c)  $0,5\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pd}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (— CO e .....  $\text{CO}_2$ ).

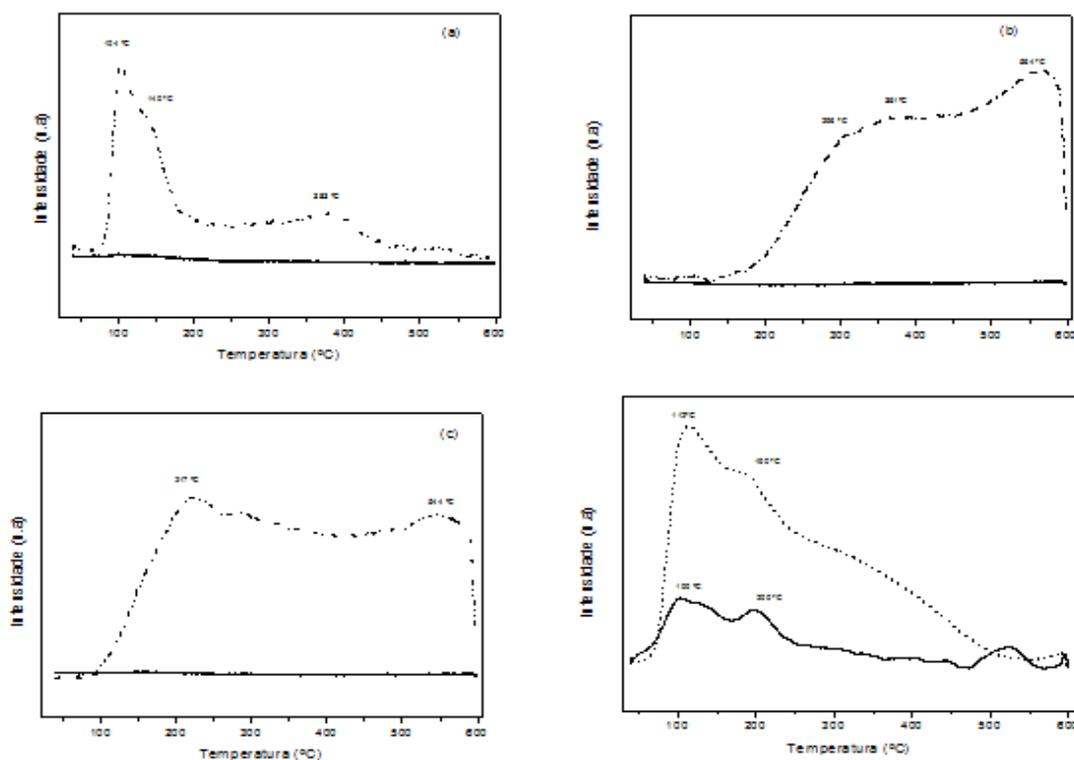


Para o catalisador  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.19a) observou-se em seu perfil um pico em  $104^\circ\text{C}$  e um ombro em  $140^\circ\text{C}$  que pode ser atribuído à reação do CO com o oxigênio do suporte e outro pico em  $383^\circ\text{C}$ , atribuído à decomposição de

espécies carbonatos da superfície do suporte (RIBEIRO, 2008). O perfil do catalisador  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.19b) apresentou um pico alargado iniciando em 200 °C, com valor máximo em 296 °C, um ombro em 361 °C e outro pico sobreposto em 564 °C, levando à hipótese de reação do CO com o oxigênio presente na rede cristalina, levando à dessorção das espécies adsorvidas no suporte (KONOVO *et al*, 2004; MA *et al*, 2011).

O catalisador  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.19c) apresentou um perfil semelhante ao do catalisador  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.19b) com picos em 217 °C e outro sobreposto em 544 °C com menor intensidade. Na Figura 5.19d, o perfil do catalisador  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresenta picos alargados em 112 °C e ombro em 190 °C. Junto com a formação do  $\text{CO}_2$ , notou-se a dessorção do CO com valor máximo posicionado em 100 °C e 200 °C, podendo ser atribuído à reação do CO com o oxigênio presente na rede cristalina, que leva a formação de  $\text{CO}_2$  e de vacâncias de  $\text{O}_2$  na rede cristalina (RIBEIRO *et al*, 2008; KONOVA *et al*, 2004).

**Figura 5.19** - Perfis de dessorção de CO dos catalisadores: (a)  $0,5\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (b)  $1,0\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (c)  $0,5\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e (d)  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (— CO e .....  $\text{CO}_2$ ).



Em relação aos catalisadores de paládio, a contribuição da Equação 5.1 para a formação de CO<sub>2</sub> é significativamente maior para o catalisador  $_{0,5}Pd_{3,0}CuO/CeO_2$  contendo 3%CuO em 6,58  $\mu\text{mol}$  de CO<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> como mostrado na Tabela 5.8, e menor valor para o catalisador que possui 1%CuO -  $_{0,5}Pd_{1,0}CuO/CeO_2$  com 0,52  $\mu\text{mol}$  de CO<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>. Essa formação do CO<sub>2</sub> é devido ao CO adsorvido sobre as espécies de paládio, o qual poderia interagir com o oxigênio presente na rede cristalina do suporte levando à formação de CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio (SCHEUNEMANN, 2009; RIBEIRO *et al*, 2010).

Nos catalisadores à base de platina ocorre a dessorção significativa de CO para o catalisador  $_{1,0}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  mostrando ser maior a reatividade para a reação de desproporcionamento. Esse desproporcionamento pode estar relacionado com a formação de C conforme descrito na Equação 5.1.

Em relação à formação de CO<sub>2</sub>, esta ocorre com simultânea formação de H<sub>2</sub> a altas temperaturas. (~370 °C) (RIBEIRO *et al*, 2008; GAIOTO, 2009). Foi observado que o CO adsorvido pode levar a formação de espécies de C<sub>(S)</sub> adsorvida que se decompõem a altas temperaturas ou o CO adsorvido sobre a platina pode reagir com as hidroxilas superficiais que ainda possam estar no suporte, descrito como uma reação de deslocamento gás-água conforme a Equação 5.3 (GAIOTO, 2009).

**Tabela 5.8** – Quantificação das espécies dessorvidas observadas na análise de DTP-CO

Catalisador	CO ( $\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$ )		
		1º pico	2º pico	3º pico
$_{0,5}Pd_{1,0}CuO/CeO_2$	-	0,52	-	-
$_{1,0}Pd_{1,0}CuO/CeO_2$	-	0,41	0,60	-
$_{0,5}Pd_{3,0}CuO/CeO_2$	-	6,15	0,43	-
$_{1,0}Pd_{3,0}CuO/CeO_2$	-	0,64	0,68	-
$_{0,5}Pt_{1,0}CuO/CeO_2$	-	0,44	0,43	0,42
$_{1,0}Pt_{1,0}CuO/CeO_2$	-	0,64	0,55	-
$_{0,5}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$	-	0,76	0,63	-
$_{1,0}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$	1,96	0,67	0,78	0,66

Através desta análise foi possível determinar a dispersão do metal nobre (Pt e Pd) e os resultados incluídos na Tabela 5.9.

De acordo com Lambert *et al*, (2004) pode ocorrer a quimissorção de CO sobre catalisadores bimetálicos Pd-Cu suportados em SiO<sub>2</sub>. Consideram a hipótese de que o CO é quimissorvido apenas em Pd e não em Cu. Por conseguinte, a dispersão foi determinada apenas para os metais nobres, nesse caso, o Pd e Pt. Para o cobre foi realizado a dispersão e área metálica como sugerido por Vannice e colaboradores (2002) usando o método da passivação de N<sub>2</sub>O já citado e apresentado na seção 5.1.6.

A platina interage preferencialmente com a céria (VIEIRA, 2011). A migração da platina para as regiões ricas em O<sub>2</sub> estaria evitando a sinterização e promovendo uma maior dispersão das partículas metálicas (RIBEIRO, 2008). A dispersão do paládio apresenta valores menores variando de 3,7 a 26% em comparação com a platina.

**Tabela 5.9** – Dispersão, área superficial metálica e tamanho médio da partícula de M (M= Pd ou Pt) pela dessorção de CO.

Catalisador	Dispersão (%) (M= Pt/Pd)	Área metálica (m <sup>2</sup> .g <sub>metal</sub> <sup>-1</sup> )	Diâmetro da partícula (nm)
<i>0,5Pd</i> <sub>1,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	21,4	82,1	4,2
<i>1,0Pd</i> <sub>1,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	3,7	15,3	24,5
<i>0,5Pd</i> <sub>3,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	26	108	3,5
<i>1,0Pd</i> <sub>3,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	10,4	43,5	8,6
<i>0,5Pt</i> <sub>1,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	3,7	22,1	27,3
<i>1,0Pt</i> <sub>1,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	35,6	115	3,2
<i>0,5Pt</i> <sub>3,0</sub> <i>CuO/CeO</i> <sub>2</sub>	10,3	33,2	10

### 5.1.9 – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS – CO)

Os espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores *3,0CuO/CeO*<sub>2</sub> e *1,0Pt*<sub>3,0</sub>*CuO/CeO*<sub>2</sub> (Figura 5. 19 – 5.22) apresentado na região de elevada frequência, entre 200-22200 cm<sup>-1</sup>. A partir da metodologia descrita na seção 4.9 obteve-se o perfil

para as amostras reduzidas. Para estas figuras a linha cheia o catalisador PtCu/CeO<sub>2</sub> e a linha pontilhada o catalisador Cu/CeO<sub>2</sub> e representa a adsorção de CO sobre os catalisadores, realizados na temperatura de 40° C.

Na região espectral entre 2000-2200 cm<sup>-1</sup>, bandas referentes à adsorção de CO estão associadas com espécies de carbonilas ligadas linearmente ou em forma de pote interagindo com a superfície do CuO, Cu<sub>2</sub>O ou Cu<sup>0</sup> (Dandekar e Vannice, 1998). No entanto, os íons de Ce e Pt exercem um efeito considerável sobre o estado de oxidação do cobre (LOC *et al*, 2015).

Para uma segura atribuição do estado de oxidação do cobre a partir da posição da banda de adsorção do CO algumas considerações devem ser conhecidas, de acordo com a literatura (Dandekar e Vannice, 1998).

- 1) As espécies Cu<sup>2+</sup> - CO adsorvem em maior frequência em relação às espécies Cu<sup>+</sup>-CO, ao passo que as espécies Cu<sup>0</sup> adsorvem em menor frequência que as espécies Cu<sup>+</sup>-CO;
- 2) A adsorção do CO sobre sítios de Cu<sup>2+</sup> e Cu<sup>0</sup> é fraca e reversível em temperatura abaixo de 27°C. No entanto, a detecção da carbonila adsorvida sobre Cu<sup>2+</sup> só é realizada a baixas temperaturas ou sob equilíbrio utilizando alta pressão de CO;
- 3) Para o óxido de cobre suportado, onde o cobre está altamente disperso sobre o suporte, a frequência de adsorção da carbonila em sítios de Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup> podendo sobrepor na faixa espectral entre 2110-2080 cm<sup>-1</sup>. O critério utilizado para a diferenciação entre Cu<sup>0</sup>-CO e Cu<sup>+</sup>-CO é a estabilidade térmica avaliada na etapa de dessorção durante o TPD-CO.

As carbonilas adsorvidas em sítios Cu<sup>+</sup> apresentam maior estabilidade térmica em relação às carbonilas em sítios de Cu<sup>0</sup>. A ligação entre o CO e o Cu é predominantemente sigma ( $\sigma$ ), ao contrário do observado para outros metais de transição (localizado à esquerda do Cu na tabela periódica, como Ni, Co, Fe) que possuem menor quantidade de elétrons nos orbitais d e apresentam a contribuição da retrodoação  $\pi$  entre a carbonila e o metal. Logo, a menor estabilidade térmica pode indicar uma ligação  $\sigma$  mais fraca.

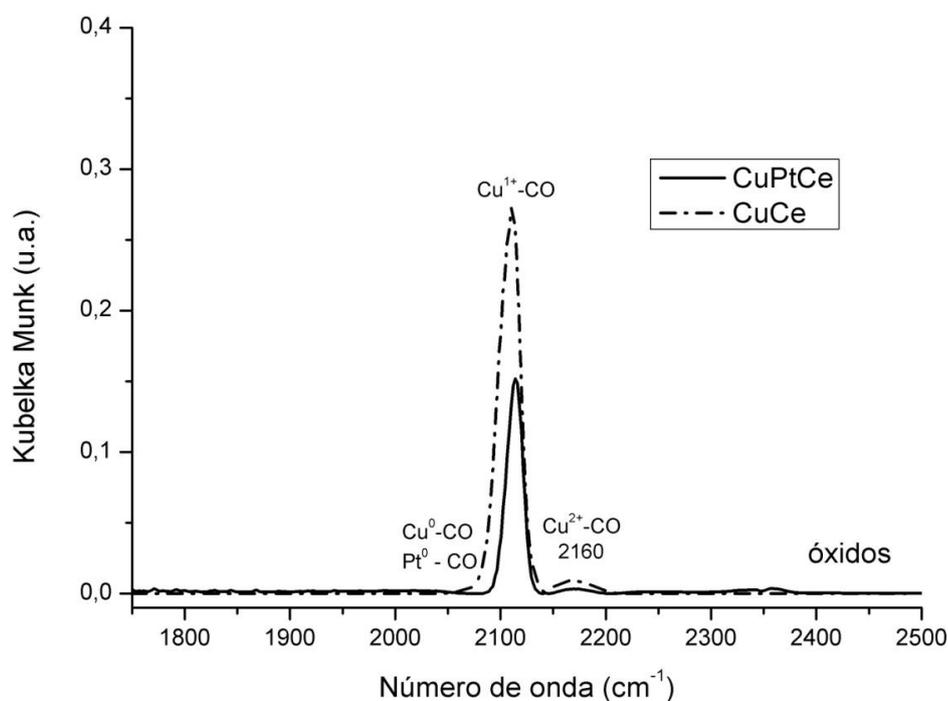
De acordo com Dandekar e Vannice (1998) as bandas de adsorção podem ser encontradas em diferentes regiões, conforme o estado de oxidação. Em um sistema,

as vibrações estão localizadas considerando:  $\text{Cu}^0$  –  $2110\text{ cm}^{-1}$  ou inferiores,  $\text{Cu}^{+1}$  –  $2110$  a  $2140\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  –  $2145\text{ cm}^{-1}$ .

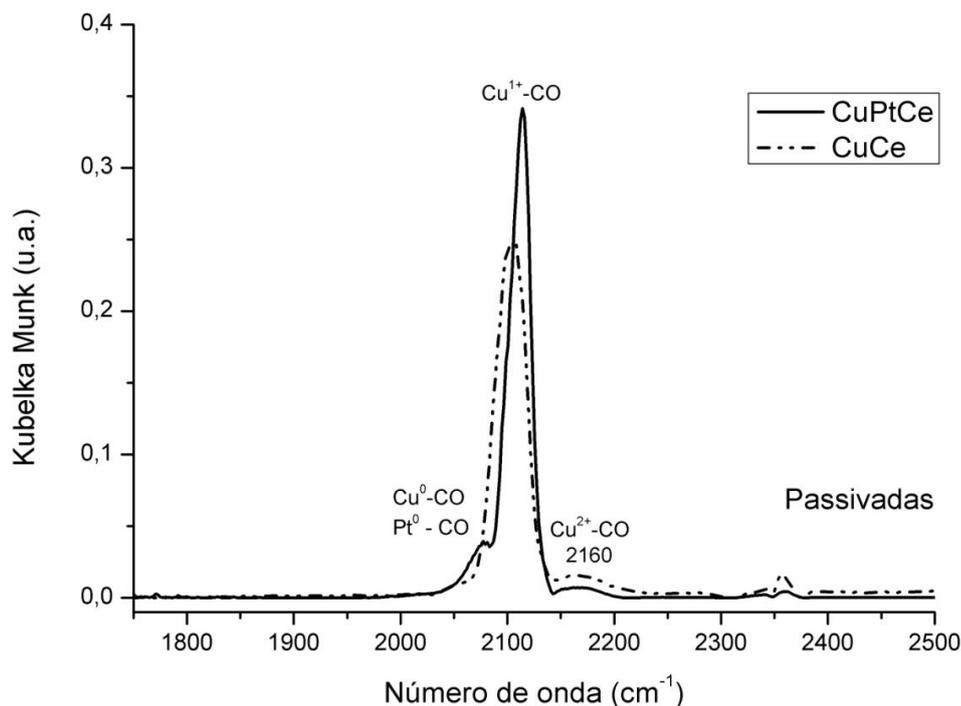
Na Figura 5.20 estão apresentados os espectros de DRIFTS-CO adsorvidos nos catalisadores passivados Cu-Ce e Cu-Pt-Ce. Observam-se as vibrações das ligações nas moléculas adsorvidas de CO semelhantes às da literatura (DANDEKAR e VANICCE, 1998). A presença do  $\text{CeO}_2$  provoca um desvio de bandas de adsorção para a região de número de onda baixo, que é indicativo de uma diminuição no número de oxidação do cobre (KIM *et al*, 2002).

Os espectros de DRIFTS-CO dos catalisadores Pt-CuO/ $\text{CeO}_2$  apresentam uma banda que corresponde ao  $\text{Cu}^{+1}$ -CO dessorvido ( $2110$ - $2140\text{ cm}^{-1}$ ), significativamente deslocada para  $2115\text{ cm}^{-1}$ . É possível verificar um deslocamento na posição da banda resultante da adsorção de CO sobre estes catalisadores (Figura 5.2), quando comparados. Este deslocamento de  $2110$  para  $2115\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à presença de espécies  $\text{Cu}^0$  de menor densidade eletrônica formadas na presença teores de platina, embora esteja muito próximo do limite de resolução da técnica que é de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 5.20** - Espectro de DRIFTS - CO adsorvido nos catalisadores óxidos  $_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$



**Figura 5.21** - Espectro de DRIFTS de adsorção de CO nos catalisadores  $_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  passivadas com  $\text{N}_2\text{O}$ .



No espectro de DRIFTS-CO da amostra  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (Figura 5.21), a banda em  $2075\text{ cm}^{-1}$  representa uma espécie de CO linear adsorvido em  $\text{Pt}^0$  e  $\text{Cu}^0$  (KIM *et al*, 2002). Este resultado sugere pelo menos a presença de sítios de Pt e Cu na amostra. A adsorção ocorre na monocamada como indicam as Equações 5.4 e 5.5 abaixo:



O desdobramento da banda de adsorção doo CO na forma linear em mais de uma espécie e sugere a presença de partículas de Pt com diferentes tamanhos e/ou densidades eletrônicas. A partir dos resultados obtidos, pode-se sugerir que a banda em menor número de ondas, em  $2075\text{ cm}^{-1}$ , observado apenas para o catalisador está relacionada com a adsorção do CO em sítios de Pt na forma linear de menor densidade eletrônica. De acordo com esse modelo, as menores partículas de um metal (que apresentam sítios do tipo “bordas ou cantos”) apresentam um menor número de coordenação e, conseqüentemente, uma maior densidade eletrônica em relação às partículas maiores (que apresentam sítios mais planos, do tipo “terraços) de maior número de coordenação. Assim, as partículas de maior densidade eletrônica

terão mais elétrons disponíveis para realizar a retrodoação para os orbitais  $2\pi^*$  da molécula de CO.

A força de adsorção fornece um método para distinguir o CO adsorvido sobre estas duas espécies na superfície. A correlação dos números de ondas nas regiões com CO adsorvido sobre os estados de oxidação do Cu e as forças de ligação relativas tem sido explicada considerando o  $\pi$ -receptor e  $\pi$ -doador como propriedades do CO (DANDEKAR e VANNICE, 1998).

Para esse tipo de ligantes, considerados como ligantes de campo forte, pode-se considerar que possuem orbitais com simetria e o eixo de ligação M-L vazio, e dessa forma podem receber elétrons provenientes do orbital d do metal (rico em elétrons). Essa sobreposição permite ao metal compartilhar seus elétrons enviando-os para o ligante (SHRIVER & ATKINS, 2003). Isso é conhecido como ligação reversa ou retrodoação. A retrodoação é sinérgica, isto é, as ligações se reforçam. Quanto mais densidade eletrônica é transferida ao metal pela ligação, mais densidade é deslocada para o ligante através da ligação  $\pi$ . Assim, as ligações entre um metal e um ligante CO tem um caráter de dupla ligação e por isso são tão fortes (SHRIVER & ATKINS, 2003).

Quando ocorre uma ligação metal-metal, ocorre a formação de clusters não apenas nos metais, mas em alguns dos seus compostos. Os elementos da segunda e terceira séries formam com muito mais frequência compostos contendo carbonil-complexos com ligações metal-metal. A absorção de radiação infravermelha pela tripla ligação do ligante CO isolado ocorre em  $\sim 2143 \text{ cm}^{-1}$ , entretanto são detectadas significativas variações deste valor em diferentes carbonil-complexos e estão relacionados à estrutura eletrônica (SHRIVER & ATKINS, 2003).

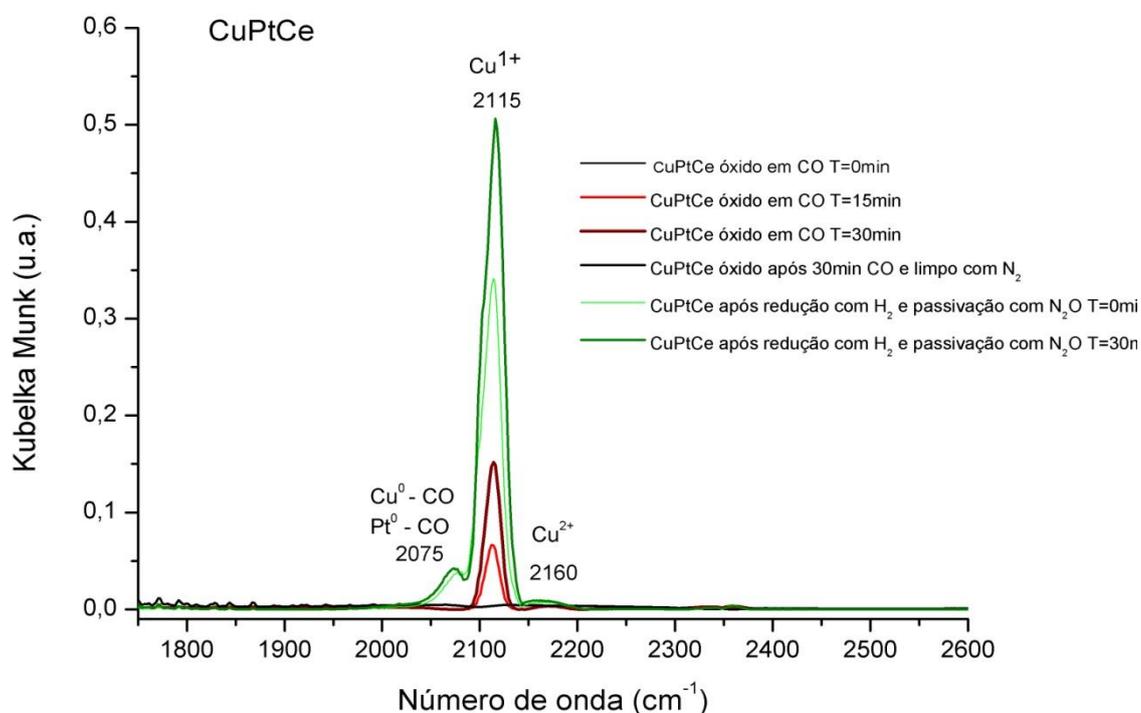
Recentemente surgiu o termo inglês EMSI (Interação Eletrônica Metal Suporte). Este termo foi proposto por Campbell (2012) e abrange a origem do desempenho catalítico relacionado com o contato entre as partículas do metal que estão altamente dispersas e o óxido redutível, nesse caso o óxido de cério. Neste conceito, a alteração das propriedades químicas dos sítios de metal pode ser considerada como o resultado de perturbações das propriedades eletrônicas através da interação da ligação metal-metal com o suporte óxido de cério (KONSOLAKI, 2016). Este conceito deve ser

considerado para os metais de transição com base em experimentos, como a análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X.

A intensidade dos picos está relacionada à introdução de  $O_2$  (MOSCU et al, 2015), nesse caso através da passivação com  $N_2O$ . A inclusão do catalisador  $_{3,0}CuO/CeO_2$  nesta análise foi apenas de cunho comparativo para melhor visualização do estado de oxidação do catalisador  $_{1,0}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$ .

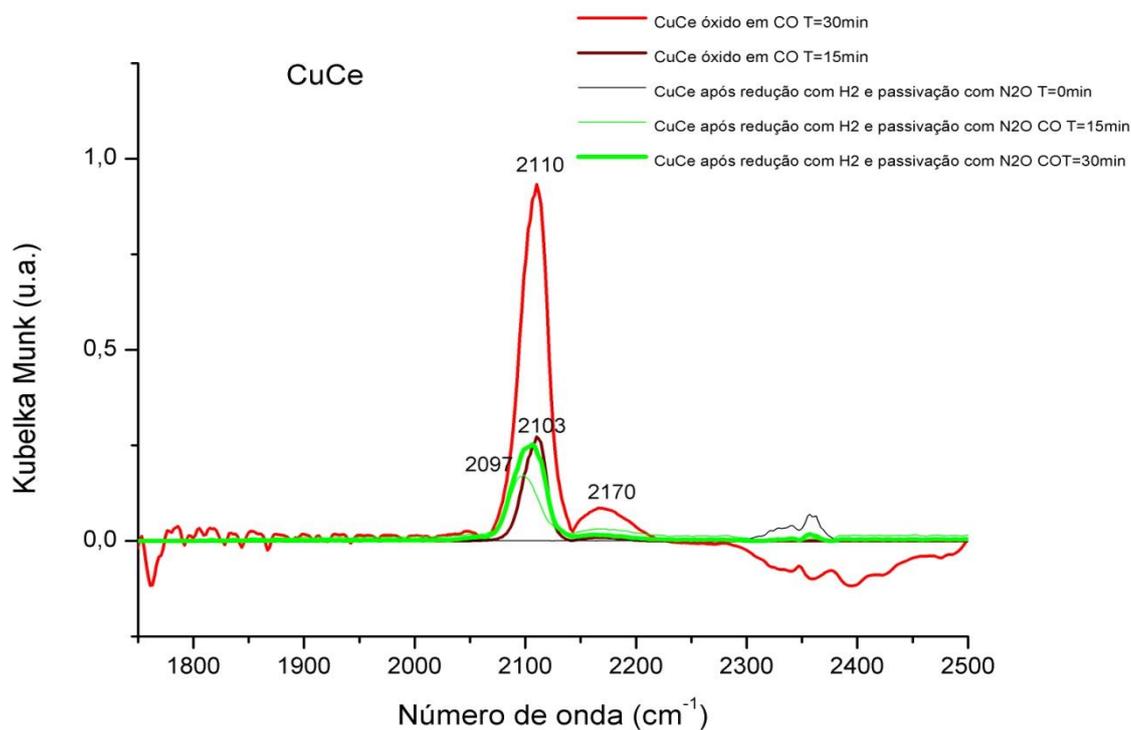
A Figura 5.22 apresenta o perfil do catalisador Pt-CuO/CeO<sub>2</sub> em etapas, onde podemos observar que a intensidade aumenta com o tempo de exposição ao  $O_2$  através da passivação com  $N_2O$  e foi observado o surgimento da banda em  $2075\text{ cm}^{-1}$ . Como observado para o catalisador de Pt, a baixa variação na intensidade das bandas na região de alta frequência, principalmente na banda na região de  $2075\text{ cm}^{-1}$  e esta observação no perfil de dessorção destas bandas é relevante, pois estas caracterizam a presença de sítios de Pt de menor número de coordenação e maior densidade eletrônica.

**Figura 5.22** - Espectro de DRIFTS - CO adsorvido no catalisador  $_{1,0}Pt_{3,0}CuO/CeO_2$  na forma de óxido e passivada com  $N_2O$  em diferentes tempos de exposição.



Na Figura 5.23 é apresentado o perfil do catalisador  $CuO/CeO_2$  também em etapas e foi observado o surgimento da banda em  $2170\text{ cm}^{-1}$ , referente ao  $Cu^{2+}$ .

**Figura 5.23** - Espectro de DRIFTS – CO de adsorção no catalisador  $3,0\text{CuO/CeO}_2$  na forma de óxido e passivada com  $\text{N}_2\text{O}$  em diferentes tempos de exposição.

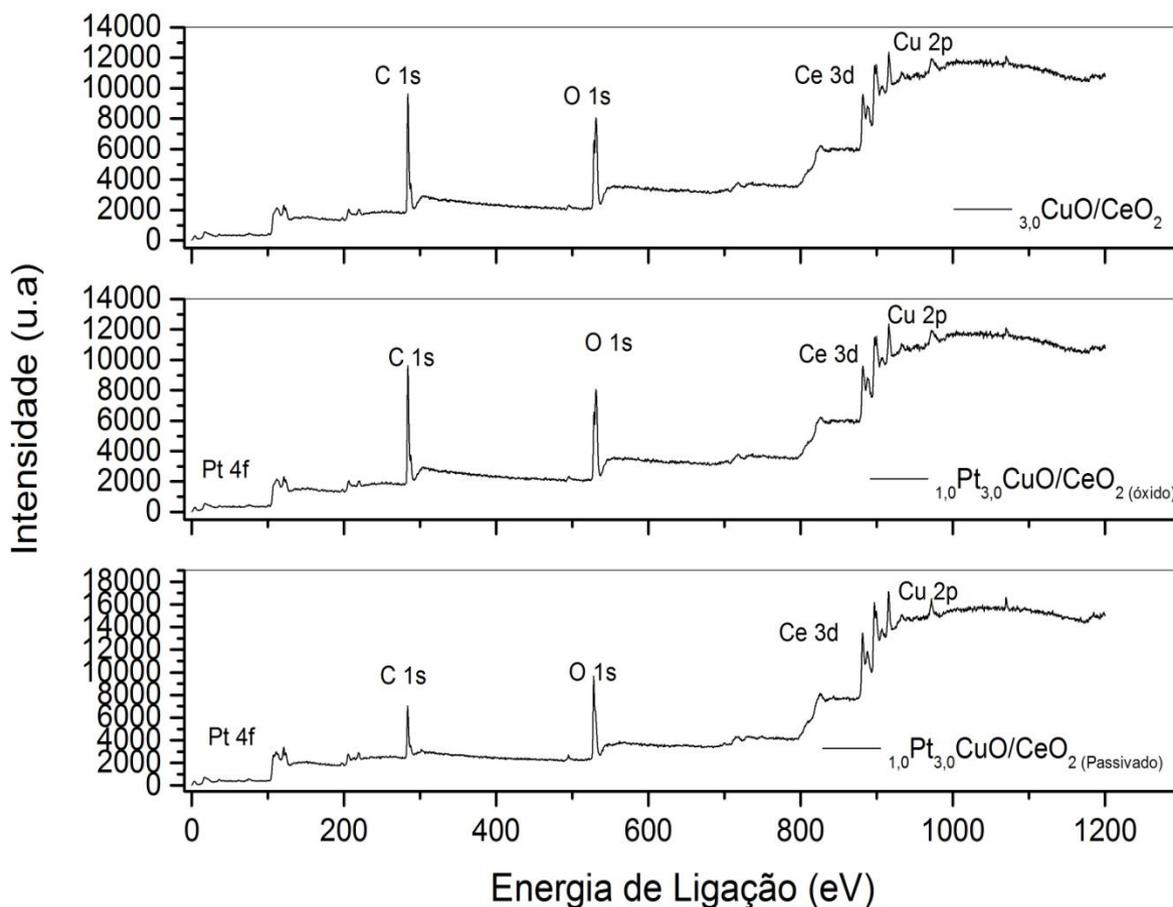


### 5.1.10 – Análise por Espectroscopia de fotoelétrons – XPS

Através desta análise pode-se obter informações como a composição química e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície do catalisador (LIAO *et al*, 2013). Informações complementares para interpretar os resultados de DTP- $\text{N}_2\text{O}$  foram obtidas utilizando o espectro de XPS da região de Cu ( $2p_{3/2}$ ).

A Figura 5.24 ilustra um espectro exploratório (chamado *Survey*) de XPS. Este espectro mostra picos provenientes de uma amostra contendo vários componentes como Pt e Cu suportados em óxido de cério.

Figura 5.24 - Espectro exploratório de XPS para os catalisadores.

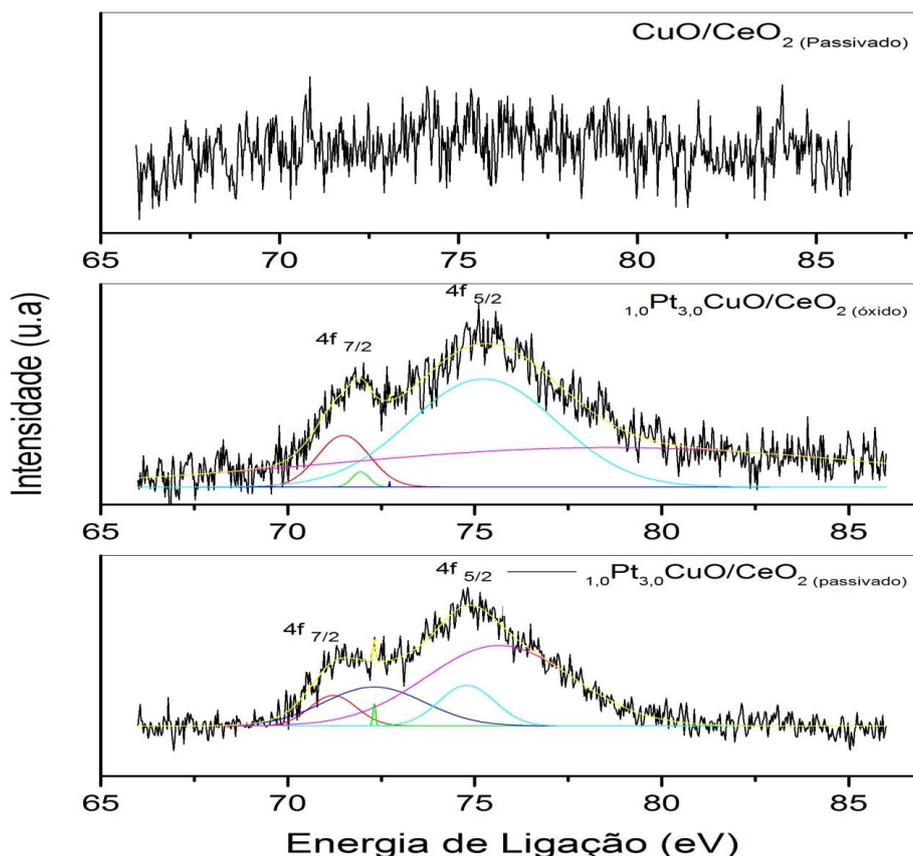


Os espectros de alta resolução referentes aos níveis Pt 4f, Ce 3d, Cu 2p, e O 1s para os catalisadores  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (óxido e passivado) e  $_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (passivado) estão apresentados nas Figuras 5.25 a 5.28. Foi utilizado na calibração, como referência, o pico C 1s que possui energia de ligação de 284,5 eV (Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1992).

Os espectros de XPS na região de Pt 4f para as amostras  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (óxido e passivado) e  $_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (passivado) estão apresentadas na Figura 5.25. Como esperado, o catalisador  $_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (passivado) não apresentou pico de Pt 4f. Para os catalisadores  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (óxido e passivado) o espectro de alta resolução de Pt 4f aparece como o de picos largos que correspondem aos níveis Pt 4f  $_{7/2}$  (em energia de ligação mais baixa) e 4f  $_{5/2}$  (em energia de ligação mais alta) (JARDIM *et al*, 2015). Para a amostra  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (passivada), o espectro Pt 4f  $_{7/2}$  foi deconvoluído em dois componentes, que correspondem a Pt (II) (WANG *et al*, 2012) (aproximadamente em 71,5 eV) e Pt (0) (~70,6 eV).

Para a amostra  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  (óxido), o espectro Pt 4f  $7/2$  foi deconvoluído em dois componentes, o que correspondem a Pt (II) ( $\sim 71,7$  eV) e Pt (0) ( $\sim 70,9$  eV). As espécies presentes como Pt (II) e Pt (0), possivelmente foram formadas durante o processo de impregnação do precursor de Pt (IV) ao suporte coprecipitado CuO/CeO<sub>2</sub> e subsequente calcinação (WANG *et al*, 2012; JARDIM *et al*, 2015).

Figura 5.25 - Espectro de XPS para os catalisadores referente ao nível Pt 4f.

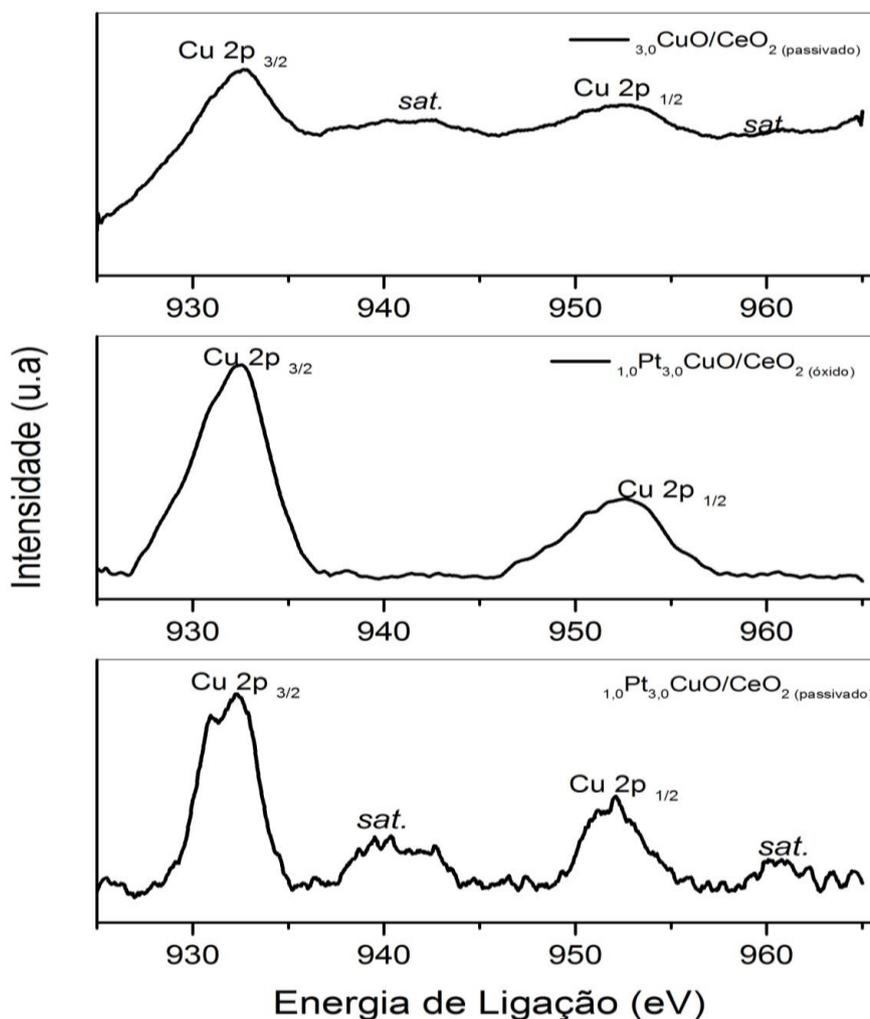


Os espectros de XPS dos catalisadores na região do Cu 2p são apresentados na Figura 5.26. Os estados de oxidação das espécies de cobre depositadas sobre o suporte podem ser diferenciados por sua energia de ligação características (ARANGO-DÍAZ *et al*, 2015). Para diferenciar os estados de oxidação do cobre, o pico principal do nível do Cu 2p<sub>3/2</sub> foi fitado como um dublete simples. Essa componente corresponde às espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Uma grande fração do cobre está presente na forma Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> após a ativação e passivação com N<sub>2</sub>O.

A curva deconvoluída do espectro ajustada mostra que a região Cu 2p possui dois picos referentes ao Cu<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente com dois picos satélites. Os picos mais intensos correspondem aos íons Cu<sup>2+</sup>. Entretanto, segundo Moretti *et*

al, 2008, Arango-Díaz *et al*, 2014, o cobre pode sofrer redução na câmara do vácuo devido à interação com raios X, e conseqüentemente apresentar um aumento na área  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  devido à esta fotorredução da espécie  $\text{Cu}^{2+}$ .

Figura 5.26 - Espectro de XPS para Cu 2p para os catalisadores



De acordo com a literatura (WANG *et al*, 2015; MORETTI *et al*, 2008), as energias de ligação do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  para as espécies de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}$  são 933,5; 933,4 e 932,8 eV, respectivamente. Vale ressaltar que é difícil diferenciar as espécies  $\text{Cu}^+$  das  $\text{Cu}^0$  por XPS. Portanto, os resultados de XPS aqui apresentados permitem somente evidenciar que o cobre com estado de oxidação  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  e/ou  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície do catalisador.

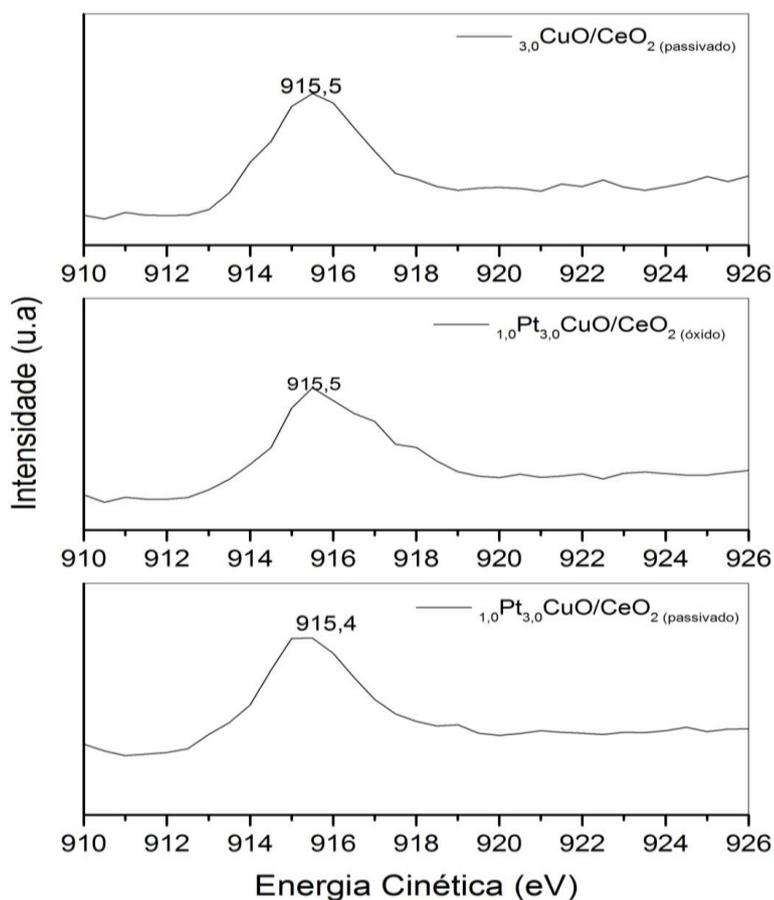
Como apresentado na Figura 5.26, o sinal dos picos satélites do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  desapareceram após a redução e passivação com  $\text{N}_2\text{O}$  do catalisador e o sinal Cu

$2p^{2/3}$  se desloca para regiões de menor energia de ligação próximas de 933,2 eV para 932,2 eV, indicando que nestes catalisadores observa-se a presença de espécies de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ .

Na Figura 5.27, apresenta-se os espectros de XPS na região Auger LMM do Cu para os catalisadores  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $3,0\text{CuO}/\text{CeO}_2$  para verificar que os catalisadores apresentam as espécies  $\text{Cu}^+$ , ou seja a redução e a passivação por  $\text{N}_2\text{O}$  foi completa na condição empregada.

Para colaborar com esse resultado, foi realizado o estudo na região do pico Auger LMM do Cu. Neste espectro é possível distinguir as espécies de cobre presentes, que apresentam valores de energia cinética (Cu LMM) iguais a 915,4 eV e 915,5 eV, respectivamente, que correspondem ao  $\text{Cu}^+$  (KUGAI *et al*, 2013; (ARANGO-DÌAZ *et al*, 2014).

Figura 5.27 - Espectro de Cu LMM na região de Auger

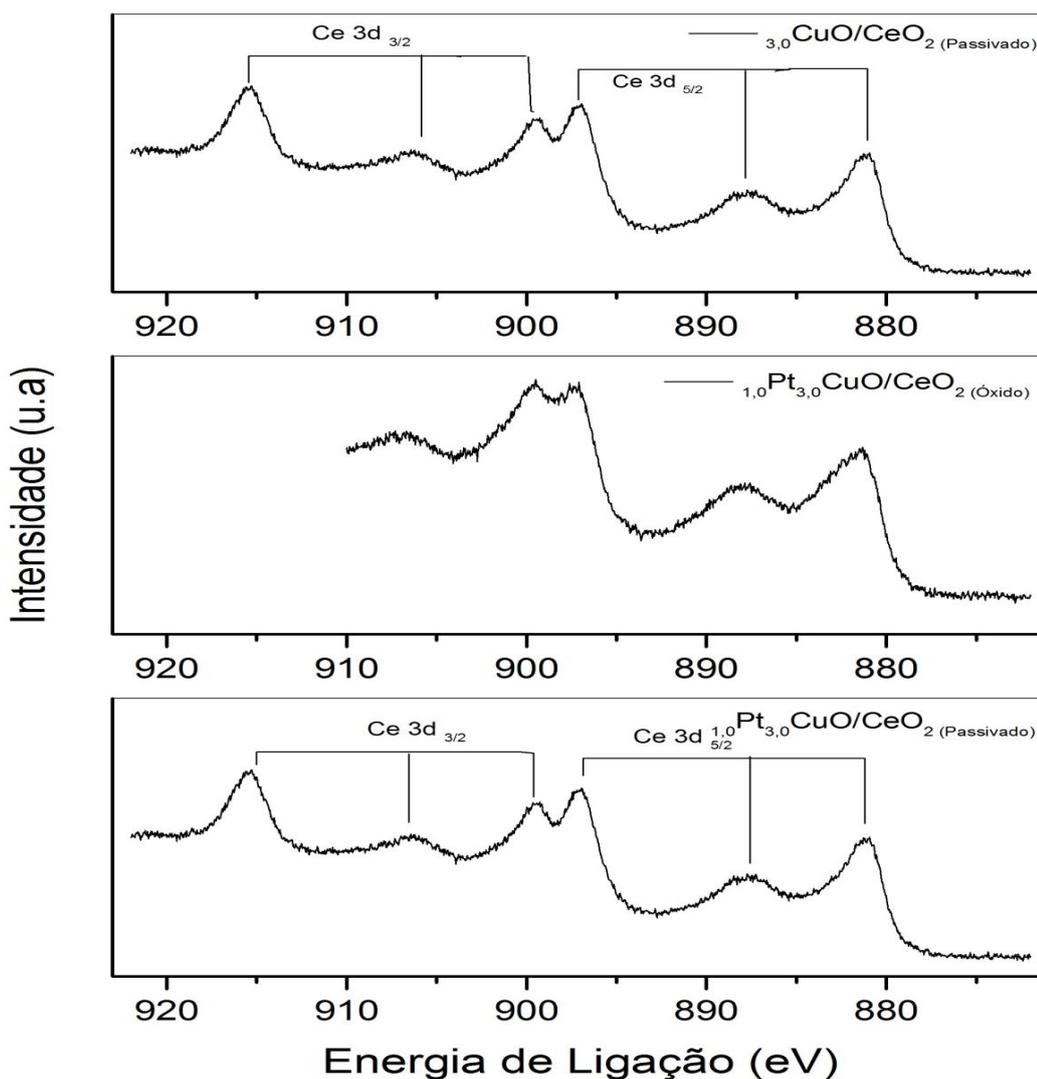


Os espectros dos catalisadores de XPS na região do Ce 3d são apresentados na Figura 5.28. O espectro do nível Ce 3d tem sido estudado por vários autores e sua

interpretação não é considerada simples (JARDIM *et al*, 2015; MORETTI *et al*, 2008; JACOBS *et al*, 2006; ZHANG *et al*, 2006).

Os dois conjuntos de multipletos de spin-orbital, correspondem às contribuições  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$  e são denominados de  $u$  e  $v$ , respectivamente. Picos identificados na Figura 5.27 por  $v_0$  (881,3 eV),  $v'$  (888,1 eV),  $v''$  (897,2 eV),  $u_0$  (899,4 eV) e  $u'$  (906,9 eV), correspondem a Ce (III) (MORETTI *et al*, 2008; JACOBS *et al*, 2006 ARANGO-DÌAZ *et al*, 2014) e estes picos são característicos no catalisador  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  (óxido). Para os catalisadores passivados  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $3,0\text{CuO}/\text{CeO}_2$  observou-se o mesmo comportamento e estes apresentaram os picos que correspondem a Ce (IV) em  $v_0$  (881,0 eV),  $v'$  (887,8 eV),  $v''$  (896,8 eV),  $u_0$  (899,4 eV),  $u'$  (906,2 eV) e  $u''$  (915,5 eV) (MORETTI *et al*, 2008; JACOBS *et al*, 2006 ARANGO-DÌAZ *et al*, 2014).

Figura 5.28 - Espectros XPS do Ce3d para os catalisadores

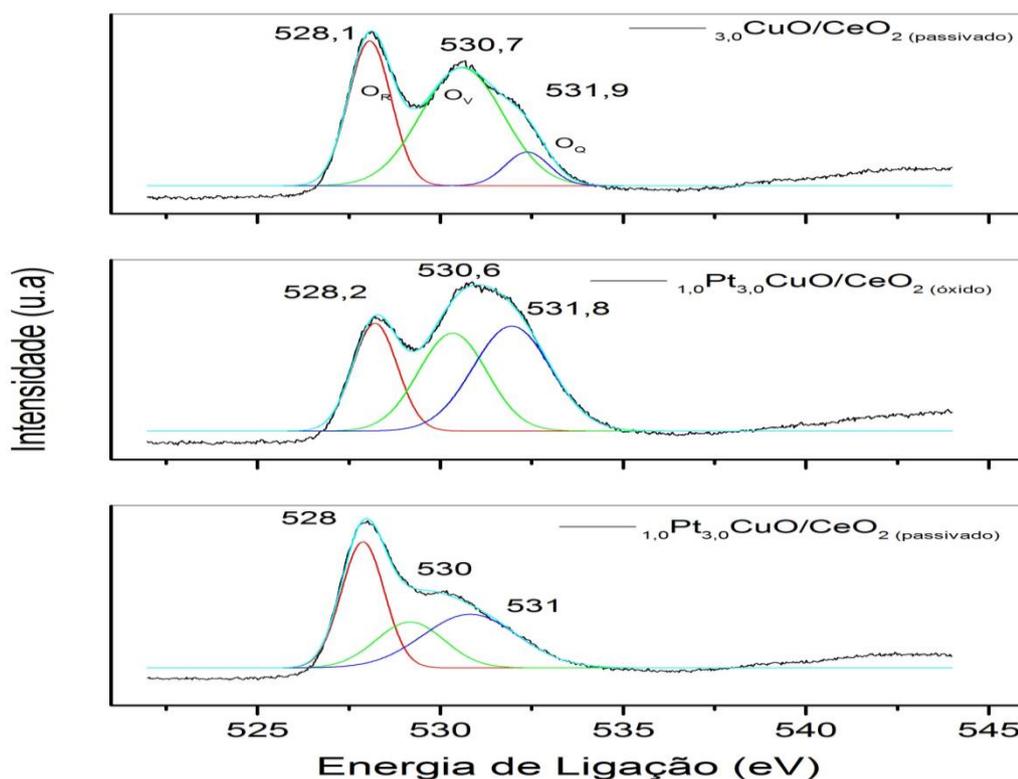


A complexidade dos espectros é uma consequência da hibridização entre os níveis de estados Ce 4f e o O 2p. O espectro pode ser decomposto em 10 contribuições:  $v, u$  (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>0</sup> O 2p<sup>4</sup>) e  $v'', u''$  (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>5</sup>);  $v''', u'''$  (*estado final de Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>0</sup> O 2p<sup>6</sup>*) atribuído a Ce (IV);  $v_0, u_0$  (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>2</sup> O 2p<sup>5</sup>) e  $v', u'$  (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup>) atribuído a Ce (III) (JARDIM *et al*, 2015; ARANGO-DÍAZ *et al*, 2014).

Esta diferença entre os níveis de estados observada nos espectros foi atribuída à concentração de vacâncias de oxigênio e a capacidade de difusão dos átomos de oxigênio entre elas. É bem conhecido que em óxidos de metais com uma estrutura do tipo fluorita, tais como óxido de cério, a difusão aniônica ocorre através da sua estrutura, se possuem vacâncias de ânions presentes (QIU *et al*, 2006).

Os espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores estão apresentados na Figura 5.29, sendo que os picos foram deconvoluídos em três regiões. Os valores de energia de ligação 528 eV, 530 eV e 531 eV foram observados em todas as amostras. Estes estão associados a diferentes tipos de oxigênio, oxigênios de rede (O<sub>R</sub>), oxigênio de vacâncias ou com defeitos (O<sub>V</sub>) e espécies de oxigênio quimissorvido (O<sub>Q</sub>), respectivamente (ZHANG *et al*, 2014; CECÍLIA *et al*, 2015).

Figura 5. 29 - Espectros de XPS para os catalisadores de O 1s



Os valores de energia de ligação e a largura à meia altura (FWHM) de O 1s, Cu 2p, Ce 3d, Pt 4f dos catalisadores  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  e  $3,0\text{CuO/CeO}_2$  obtidos estão apresentados na Tabela 5.10.

Observaram-se na Tabela 5.10 as diferenças em posições de picos e de largura à meia altura (FWHM) entre os catalisadores. Essas diferenças são geralmente associadas a um aumento da densidade de elétrons ou a redução do estado de oxidação (FOX *et al*, 2008).

Para a platina esse alargamento dos picos (FWHM) indica que as espécies estão altamente dispersas no CuO/CeO<sub>2</sub>. Como relatado na literatura, (FOX *et al*, 2008; KONSOLAKIS, 2016) os resultados observados indicam a existência de uma forte interação eletrônica, sugerindo que há uma modificação na densidade dos elétrons na distribuição eletrônica, tais como a mudança na transferência de elétrons de Pt para Cu. Esse efeito já observado em catalisadores de Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> é semelhante ao observado nos catalisadores de Pd-Cu/CeO<sub>2</sub> relatados na literatura (VENEZIA *et al*, 1999; FOX *et al*, 2008).

**Tabela 5.10** - Energia de ligação para os catalisadores  $1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  e  $3,0\text{CuO/CeO}_2$  obtidas por XPS

Amostra	Valores de Energia de Ligação (eV)-(FWHM)			
	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	Ce 3d <sub>5/2</sub>
$1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$ (óxido)	75,2 (2,3)	933,1 (3,3)	530,6 (4,7)	882,7 (3,8)
$1,0\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$ (Passivada)	74,7 (4,5)	931,5 (3,3)	528,8 (3,6)	881,7 (3,2)
$3,0\text{CuO/CeO}_2$ (Passivada)	--	931,9 (3,7)	529,6(3,0)	881,9 (3,2)

## 5.2 – Ensaio Catalíticos

Testes catalíticos nas condições ideais (sem a presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) com ativação em tempos de duração diferentes foram realizados para verificar a diferença de comportamento dos catalisadores. Neste trabalho duas situações foram abordadas, nas temperaturas de 100 a 300°C.

### 5.2.1 – Atividade e seletividade catalítica

#### 5.2.1.1 – Reação ideal da PROX-CO com 1 hora de Redução

Como apresentado na seção 4.2, os testes catalíticos foram alimentados ao reator nas vazões molares de CO ( $1,78 \cdot 10^{-4}$  mol.min<sup>-1</sup>), O<sub>2</sub> ( $8,93 \cdot 10^{-5}$  mol.min<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub> ( $2,23 \cdot 10^{-3}$  mol.min<sup>-1</sup>) e utilizando balanço em N<sub>2</sub>.

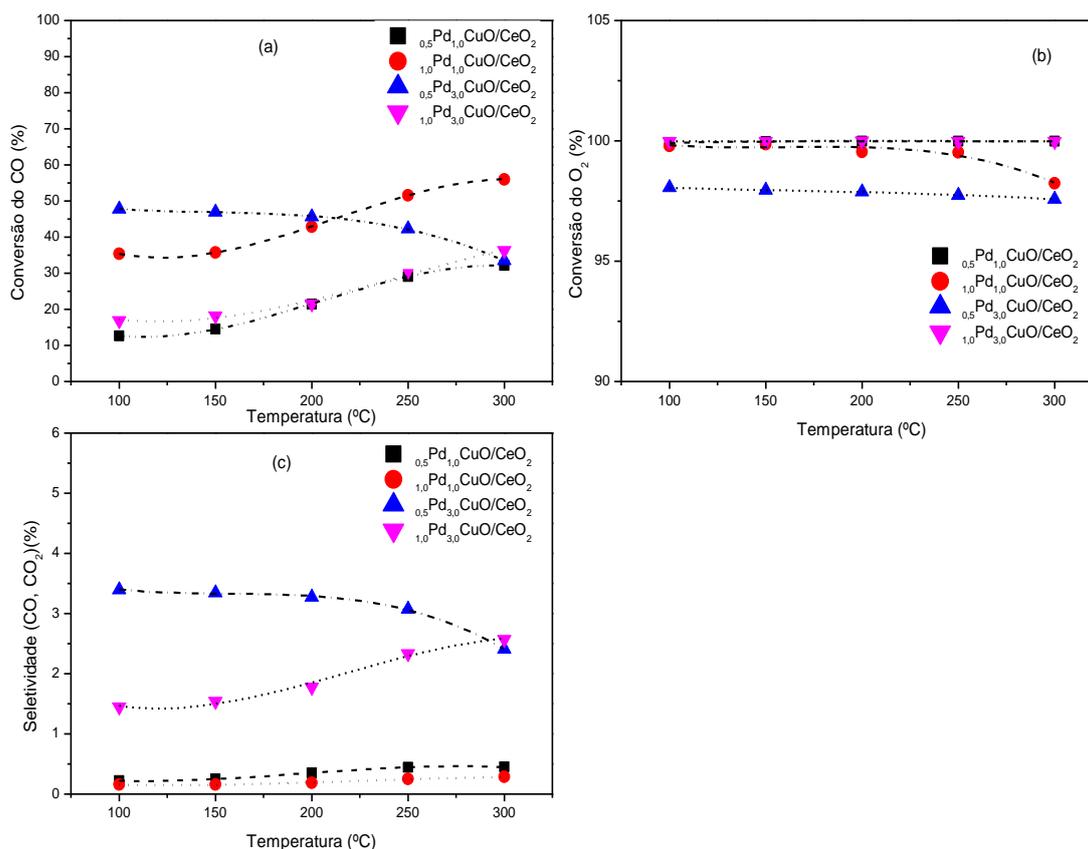
A Figura 5.30 mostra os resultados de avaliação dos catalisadores de xPd-yCuO/CeO<sub>2</sub> para a conversão de CO e a seletividade a CO<sub>2</sub>, respectivamente, incluindo as conversões de O<sub>2</sub>. Percebeu-se que todos os catalisadores foram ativos e apresentam um pico de conversão máxima de CO, o qual está relacionado à reação seletiva onde o O<sub>2</sub> disponível é usado para converter o CO da corrente de alimentação em CO<sub>2</sub>.

A conversão de oxigênio na presença de hidrogênio foi muito elevada, que pode estar relacionado ao efeito promotor da céria, devida a sua capacidade de mudança do estado de oxidação (MACIEL e ASSAF, 2008). Durante esse processo, o oxigênio entra na rede da céria, em suas vacâncias que estão parcialmente reduzidas, para ocorrer a mudança no estado de oxidação. Posteriormente, o CO adsorvido no cobre reage com o oxigênio que foi doado pela céria, gerando uma nova vacância. Se repetindo continuamente esse processo (MACIEL e ASSAF, 2010; MORETTI *et al*, 2009; ZHU *et al*, 2008).

A conversão de CO, no geral, foi baixa para os catalisadores de xPd-yCuO/CeO<sub>2</sub>, quando comparamos ao outro grupo de catalisadores testados sob as mesmas condições.

A conversão do CO para o catalisador com 0,5% teor de paládio e 3%CuO foi o mais ativo a 100 °C. Entretanto, nessa temperatura e acima dessa, todos os catalisadores foram ativos. À temperatura de 300 °C, o catalisador  $_{1,0}\text{Pd}_{1,0}\text{CuO/CeO}_2$  foi o que mostrou ser mais ativo nesse conjunto de catalisadores.

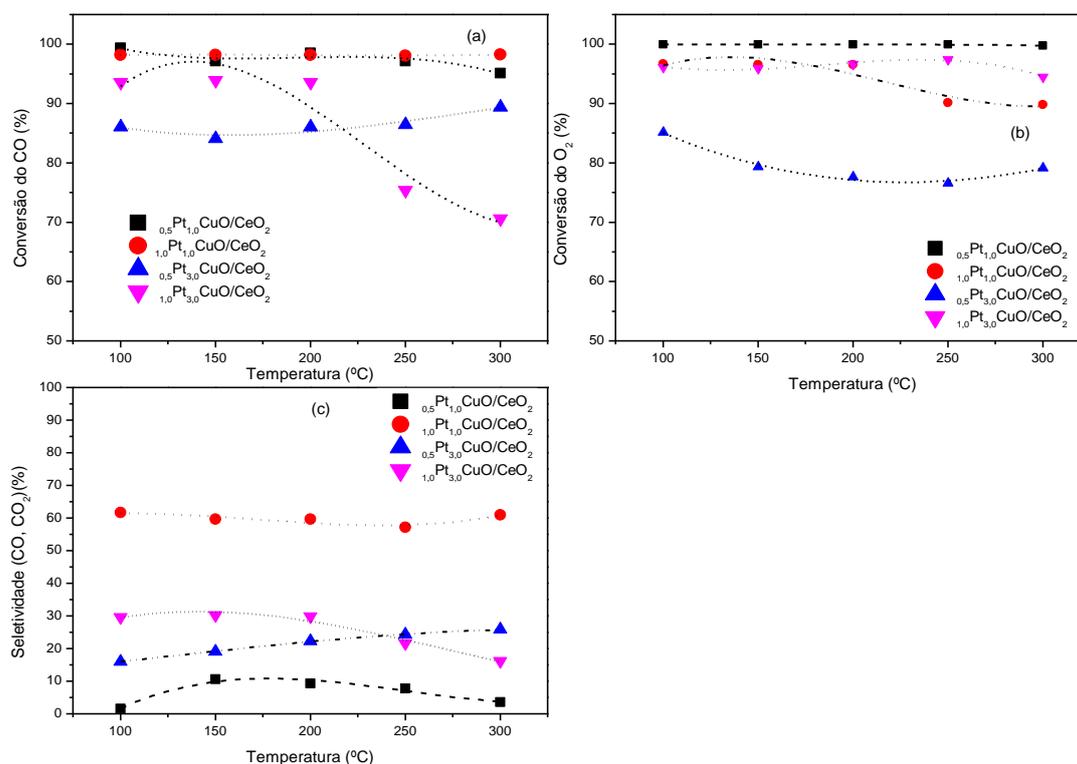
**Figura 5.30** – Conversão de CO (a) para os catalisadores  $x\text{Pd}_y\text{CuO/CeO}_2$ , (b) conversão  $\text{O}_2$  e (c) Seletividade para a reação a temperaturas programadas.  $W=400\text{ mg}$  e  $F=100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Pozdnyakova e colaboradores (2006) realizaram seu estudo para reação de oxidação do monóxido de carbono com catalisadores de Pd/CeO<sub>2</sub> e observaram baixa atividade em oxidação de CO, mas catalisadores muito ativos em oxidação do H<sub>2</sub>. Sugerem que, assim como outros metais nobres (Au ou Pt), não podem ser oxidados tão facilmente como o Pd e que a taxa de oxidação de CO quando os catalisadores estão na forma metálica é maior que a oxidação de H<sub>2</sub>.

As Figuras 5.31 (a), (b) e (c) observa-se os resultados de conversão de CO, a conversão a O<sub>2</sub> e a seletividade a CO<sub>2</sub>, respectivamente, em função da temperatura para os catalisadores de platina. Pode-se confirmar a atividade de todos estes catalisadores.

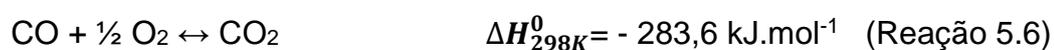
**Figura 5.31** - Conversão de CO (a) para os catalisadores  $x\text{Pt}-y\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b) conversão do  $\text{O}_2$  e (c) Seletividade  $\text{CO}_2$  para a reação a temperaturas programadas.



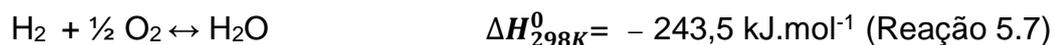
Na temperatura de 100 °C, onde verifica-se a conversão máxima, uma parte de oxigênio disponível foi usado para oxidar o CO, enquanto a outra foi usada na oxidação do  $\text{H}_2$ .

O catalisador  $0.5\text{Pt}_{3.0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresentou uma conversão máxima a 300°C de 75,5% e sua conversão a  $\text{O}_2$  cerca de 80%. Em trabalhos com Pt-CuO/CeO<sub>2</sub> aplicados a reação de PROX-CO, Kugai *et al* (2012) observaram que o Cu altera essencialmente a estrutura geométrica/eletrônica de Pt para suprimir tanto o  $\text{H}_2$  quimissorvido quanto a oxidação do CO e desempenha um papel importante na adsorção seletiva de CO.

Neste sentido, a seletividade na reação de oxidação do CO é muito importante, visto que o CO e o  $\text{H}_2$  competem pelo  $\text{O}_2$  disponível na mistura reacional, e segundo as variáveis termodinâmicas ambas as reações de oxidação são espontâneas, como visto nas equações (14) e (3) (MACIEL, 2010):

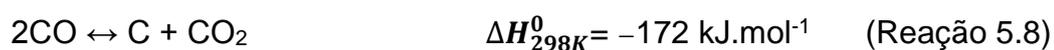


$$\Delta G_{298K}^0 = - 257,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

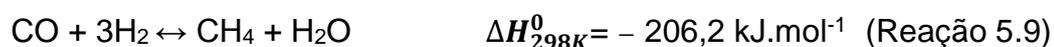


$$\Delta G_{298K}^0 = -228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ao considerarmos que a reação de oxidação preferencial do CO ocorre à temperatura baixa, pode-se estabelecer um número de equações possíveis que podem ocorrer paralelamente à PROX-CO. As equações apresentadas abaixo são representadas pelos respectivos valores de entalpia e energia livre de Gibbs para as reações que podem ocorrer (MACIEL, 2010):



$$\Delta G_{298K}^0 = -120,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{298K}^0 = -115,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A Reação 5.8 é totalmente indesejável (reação de Boudouard), por reduzir a atividade catalítica devido à formação de coque. No caso deste trabalho, não houve a formação de coque em nenhuma das reações realizadas a temperatura programada. As reações que também são indesejáveis por reduzirem a seletividade catalítica são as 5.7 e 5.8. Portanto, um catalisador para levar a uma boa seletividade, deverá promover a reação 1 (MACIEL e ASSAF, 2010).

Na literatura os trabalhos referentes à aplicação do óxido de cério na reação de oxidação preferencial do CO foram realizados por Caputo *et al* (2008) e MOURA, (2012) os quais estudaram o efeito da temperatura sobre as catalisadores de CuO/CeO<sub>2</sub>, e foi observado que a conversão do CO em altas temperaturas é diminuída e o consumo de O<sub>2</sub> é maior. O mesmo efeito foi observado para os catalisadores estudados nesse trabalho.

Jardim e colaboradores (2015) em seu trabalho com Pt suportado em CeO<sub>2</sub>, fez a análise da influência da temperatura na atividade catalítica e os catalisadores obtiveram que em ambos catalisadores exibem uma diferença importante na conversão de CO com o aumento da temperatura. Relatam que esse comportamento pode estar associado a um lugar diferente no mecanismo para cada um dos catalisadores.

De um modo geral, os catalisadores de platina são os que continuam a apresentar os melhores resultados de conversão. Em todos os testes catalíticos não

houve a formação do metano, indicando que todo o CO reagido converteu-se a CO<sub>2</sub> (KUGAI *et al*, 2013).

A curva de seletividade dos catalisadores de fato diminui acentuadamente ao longo da temperatura. Estes resultados mostram que a Pt é ativa para oxidação de CO a baixas temperatura, mas falta-lhe seletividade. Entretanto, a interação entre a Pt-CuO contribui para aumentar a adsorção do oxigênio exercendo a mesma função do suporte CeO<sub>2</sub> (KUGAI *et al*, 2012; ARANGO-DÍAZ *et al*, 2014).

O catalisador  $_{1,0}Pt_{1,0}CuO/CeO_2$  foi o que apresentou melhor resultado e isso pode ser explicado pelo fato deste catalisador apresentar o menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, uma melhor dispersão do CuO sobre a céria, como mostrado pelos resultados de caracterização do catalisador, como a dessorção a temperatura programada com N<sub>2</sub>O – DTP-N<sub>2</sub>O, revelando que o tamanho de partícula do CuO depende do teor metálico.

De acordo com os resultados de H<sub>2</sub>-RTP, este catalisador apresentou maior redução que os outros. Liu *et al*. (2009) sugeriram que o pico de redução a baixa temperatura é atribuído às espécies de CuO que são bem dispersas e podem facilmente adsorver CO, enquanto as espécies de CuO que são reduzidas a temperatura mais elevadas e estão associadas ao CuO *bulk*, não adsorvem o CO. Assim, o CuO que se encontra mais disperso na superfície da céria pode ser considerado o sítio ativo responsável pela oxidação do CO a baixas temperaturas, enquanto o CuO *bulk* tem pouca influência na atividade catalítica (MOURA, 2008).

Segundo o trabalho de Lang *et al* (2012), o papel da platina é o de um facilitador durante o processo catalítico para permitir que a espécie de cobre seja altamente dispersa e, por sua vez, elevar a atividade catalítica. Jung *et al* (2007) realizaram um estudo do efeito de metais nobres (Pt, Pd e Ru) em catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub>, onde a atividade catalítica mostrou diferentes tendências.

O catalisador com Pt mostrou uma atividade mais elevada. Indicando que pode haver realmente uma forte interação da Pt adicionada ao catalisador de CuO-CeO<sub>2</sub>. A forte interação entre Pt e CuO-CeO<sub>2</sub> pode ser semelhante à interação eletrônica metal-suporte (KONSOLAKIS, 2016). Porém, a informação não é muito clara, já que não é possível saber o estado da platina no catalisador por toda a análise.

Através dos resultados das atividades catalíticas pode-se observar que o comportamento dos catalisadores na reação ideal (sem a presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) de PROX-CO está de acordo com os resultados das análises de dessorção à temperatura

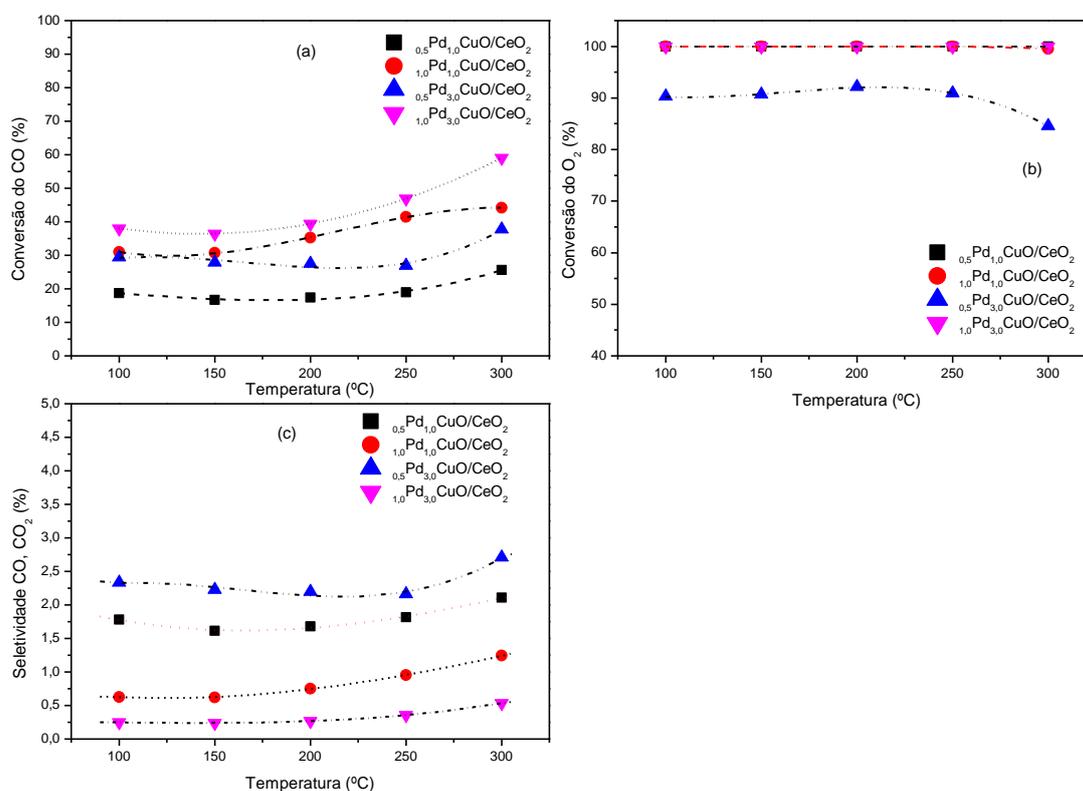
programada em N<sub>2</sub>O indicando que a atividade catalítica pode ser relacionada à área metálica e a dispersão. Nota-se que em baixas temperaturas, os catalisadores mais ativos foram  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e o  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$ .

Para verificar se houve alguma modificação nos resultados da conversão e da seletividade nas temperaturas estudadas, aumentou-se o tempo de redução para 2 horas. Os resultados são apresentados a seguir.

### 5.2.1.2 – Reação ideal da PROX-CO com 2 horas de Redução

As Figuras 5.32 (a), (b) e (c) mostram os resultados de avaliação dos catalisadores de Pd-CuO/CeO<sub>2</sub> para a conversão de CO e a Seletividade a CO<sub>2</sub>, respectivamente, incluindo as conversões de O<sub>2</sub>. Nota-se que todos os catalisadores foram ativos e apresentam um pico de conversão máxima de CO, o qual está relacionado à reação seletiva onde o O<sub>2</sub> disponível é usado para converter o CO da corrente de alimentação em CO<sub>2</sub>.

**Figura 5.32** - Conversão de CO (a) para os catalisadores  $x\text{Pd}-y\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , (b) conversão a O<sub>2</sub> e (c) Seletividade CO<sub>2</sub> para a reação à temperatura programada com 2 horas de ativação.

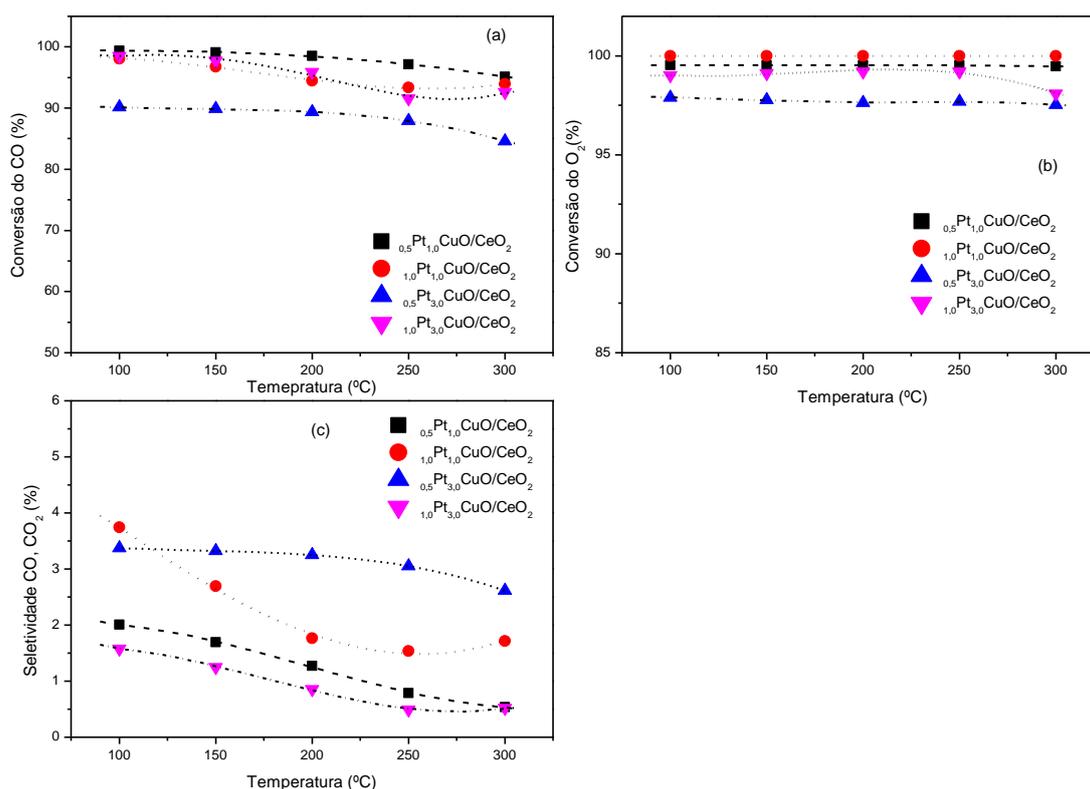


A temperatura de conversão máxima de O<sub>2</sub>, coincide com a temperatura onde ocorre a conversão máxima de CO, confirmado que após essa temperatura uma parte do oxigênio disponível foi usada para oxidar o CO (SCHEUNEMANN, 2009) e a outra usada na oxidação do H<sub>2</sub>.

Estes resultados estão de acordo com trabalhos da literatura (AVGAROPOULOS *et al*, 2006; LEE e KIM, 2008; MOURA, 2012) e mostram que em temperaturas mais altas que 150<sup>o</sup>-200<sup>o</sup>C, favorecem a reação de oxidação de hidrogênio, diminuindo a seletividade a dióxido de carbono.

Os perfis dos catalisadores de xPt-yCuO/CeO<sub>2</sub> estão dispostos nas Figuras 5.33 com suas respectivas conversões de CO, O<sub>2</sub> e seletividade.

**Figura 5.33** - Conversão de CO (a) para os catalisadores xPt-yCuO/CeO<sub>2</sub>, (b) conversão a O<sub>2</sub> e (c) Seletividade CO<sub>2</sub> para a reação à temperatura programada. Em 2 horas de ativação.



Os valores mais elevados de atividade e seletividade foram observados com os catalisadores 1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> e 1,0Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> em baixa temperatura. Estes resultados podem ser associados à redutibilidade mais alta do óxido de cério superficial nas amostras, como mostrado nos experimentos de redução à temperatura programada. Dessa forma, a transição entre as espécies Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup> é facilitada,

favorecendo a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (KUGAI *et al*, 2013; JARDIM, 2015).

Essa reação ocorre na interface entre o metal, óxido de cobre e o óxido de cério e tem a redução do óxido de cério como uma das etapas de seu mecanismo (LEE e KIM, 2008; POLSTER *et al*, 2009; MOURA, 2012; KUGAI *et al*, 2012).

O mecanismo para a oxidação de CO sobre os catalisadores de óxidos metálicos foi proposto por Mars e Van Krevelen, (POLSTER *et al*, 2009; JARDIM, 2015). Neste mecanismo, o CO é adsorvido na superfície do metal e é ativado pelo oxigênio proveniente do suporte. O CO e H<sub>2</sub> são competitivos no mesmo sítio, em baixa temperatura, porém a adsorção de CO é favorecida.

O mecanismo completo está descrito na seção de revisão bibliográfica 2.3, que representa um fator determinante para a atividade intrínseca dos catalisadores. A presença de uma quantidade elevada de hidrogênio na carga reacional e de monóxido de carbono podem também levar à redução do catalisador durante o processo de oxidação preferencial (JARDIM *et al*, 2015).

Neste sentido, os aspectos mais relevantes da oxidação preferencial do CO indicam que elevadas áreas específicas são um dos fatores para conseguir um bom desempenho catalítico. Está bem estabelecido que a competição entre o CO e a oxidação de H<sub>2</sub> que determina a seletividade para o processo mais relevante da atividade da PROX-CO.

No presente estudo, nos catalisadores Pt-CuO/CeO<sub>2</sub> e Pd-CuO/CeO<sub>2</sub>, que têm CuO sob a forma de liga com o metal nobre (Pt ou Pd), os óxidos que estão na superfície (Pd-CuO e/ou Pt-CuO) também são reduzidos em H<sub>2</sub>, como observados nos resultados de RTP-H<sub>2</sub> na seção 5.5, sugerindo que o cobre altera a estrutura geométrica ou eletrônica de Pt para suprimir tanto a quimissorção e oxidação de H<sub>2</sub>. De acordo com Kugai, *et al* (2012), o cobre desempenha um papel importante na adsorção seletiva de CO. O cobre em liga com o Pt pode impedir a dissociação homogênea do H<sub>2</sub>.

A seletividade dos catalisadores está relacionada ao fato do oxigênio reagir seletivamente com o CO durante a competição com o H<sub>2</sub>. Tem sido proposto que a seletividade pode ser originada a partir do fato que os sítios ativos dos catalisadores para a oxidação de CO podem ser diferentes dos de oxidação de H<sub>2</sub>; este último pode estar ligado aos sítios de cobre reduzidos, formados na superfície das partículas de

CuO dispersos e de interação do metal com o suporte (KUGAI, *et al*, 2013; ARANGO-DÌAZ, *et al*, 2014).

Isso sugere que a cinética da oxidação de CO não parece ser muito afetada pela presença de H<sub>2</sub>. No entanto, a origem da seletividade pode ser relacionada com a força de adsorção de CO (formação de espécies de carbonila quimissorvidas) (KONSOLAKIS, 2016) A oxidação de H<sub>2</sub> inicia-se quando sítios de cobre reduzido se tornam livres como consequência de dessorção de CO. Em ambas as reações (oxidação do CO e H<sub>2</sub>), ocorre quando compartilham os mesmos sítios ativos (ARANGO-DÌAZ, *et al*, 2015).

Neste sentido, os catalisadores  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO/CeO}_2$  e  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  foram os que mais favoreceram a oxidação do CO em temperaturas mais baixas e com conversões significativas.

Esses resultados no geral, pode-se sugerir que os catalisadores de platina obtidos neste trabalho são promissores para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Eles têm a vantagem de possuírem áreas específicas que são capazes de promover a dispersão metálica, uma característica importante para favorecer a estabilidade do catalisador.

Os catalisadores mais promissores em ambas situações de redução ( $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO/CeO}_2$  e  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$ ) com conversão e seletividade a dióxido de carbono a 100 °C, são promissores para aplicações em células a combustíveis do tipo PEMFC operando a baixas temperaturas (100 °C).

### 5.2.2 – DRX - Após a redução com H<sub>2</sub> por 1 hora

Todos os catalisadores foram reduzidos e submetidos a difratometria de raios X. Os tamanhos de cristalito foram determinados pela equação de Scherrer e estão apresentados na Tabela 5.11. Nenhuma modificação significativa foi observada, com exceção dos catalisadores  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO/CeO}_2$  e  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  que apresentaram um menor tamanho de cristalito.

Tabela 5.11 – Tamanho do cristalito antes e após a redução dos catalisadores

Catalisador	Fase	Sistema Cristalino	Tamanho do cristalito (nm) óxido	Tamanho do cristalito (nm) Reduzido*
0,5Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	10	9
1,0Pd <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	11	9
0,5Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	11	10
1,0Pd <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	10	10
0,5Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	12	11
1,0Pt <sub>1,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	10	6
0,5Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	10	8
1,0Pt <sub>3,0</sub> CuO/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	10	7

\* Fluxo de Hidrogênio à 300°C

Para avaliar melhor a atividade desses dois catalisadores (1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> e 1,0Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub>) foram realizados testes de estabilidade, cujos resultados são apresentados na secção a seguir (5.2.3).

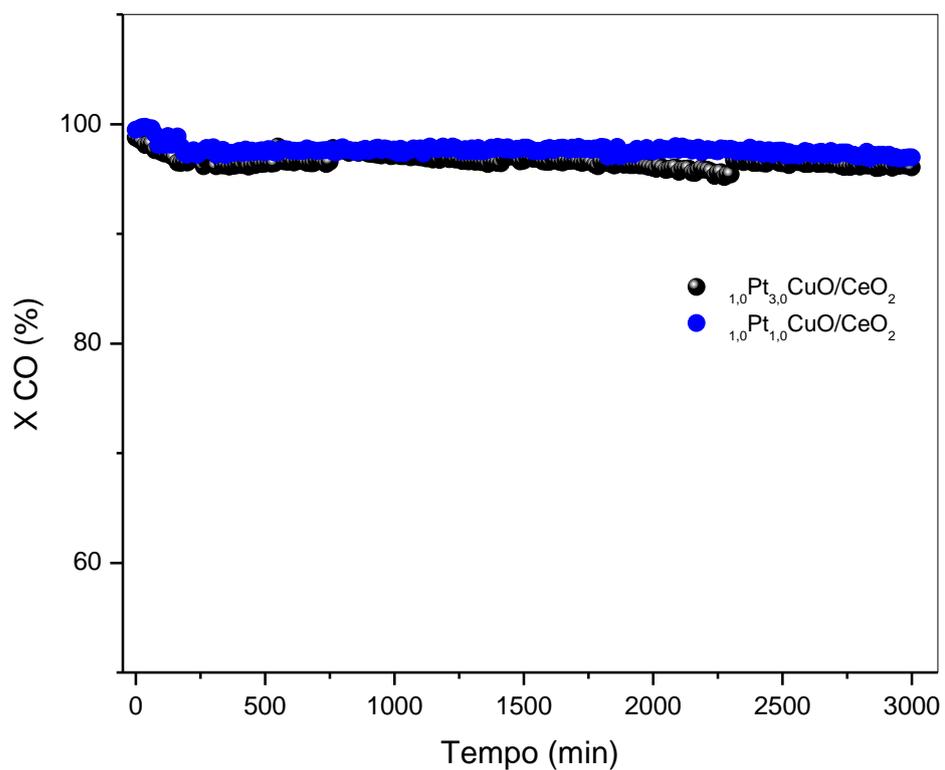
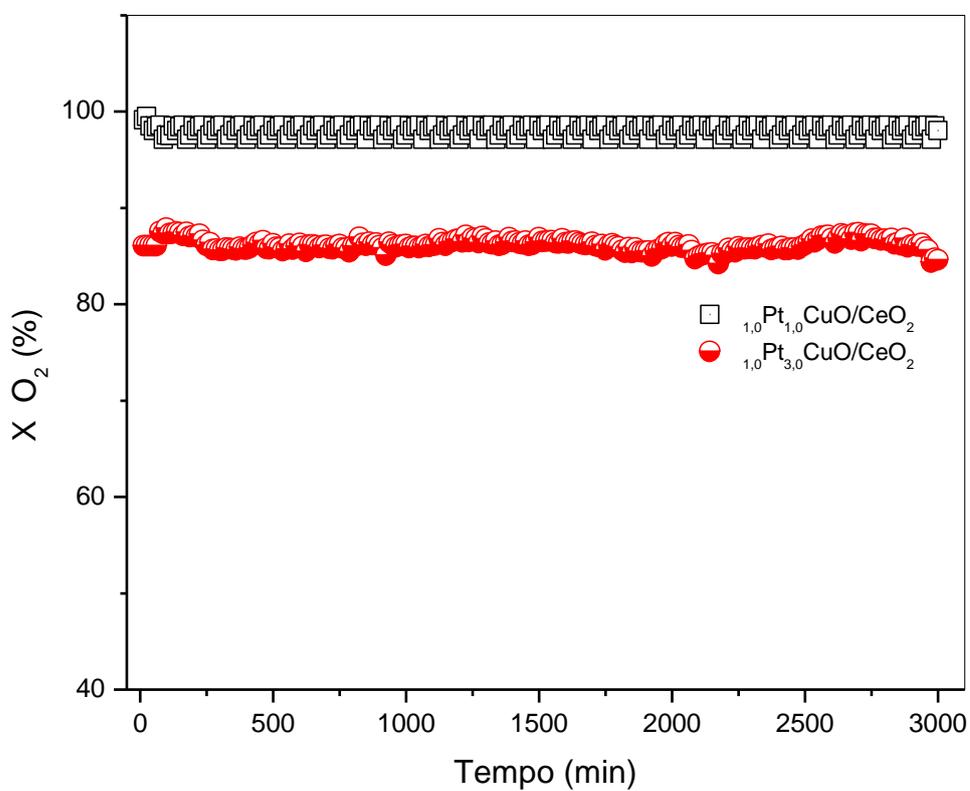
### 5.2.3 – Testes de Estabilidade de 50 horas

Na Figura 5.34 são apresentados os resultados de conversão de CO com catalisadores 1,0Pt<sub>1,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub> e 1,0Pt<sub>3,0</sub>CuO/CeO<sub>2</sub>, obtidos nos testes de estabilidade de 50 horas (3000 min). Pode-se observar que não houve perdas significativas de atividade durante o período.

Em relação à conversão de oxigênio (Figura 5.35), observou-se que não houve mudanças significativas durante a reação, permanecendo praticamente estável durante as 50 h do teste.

A seletividade dos catalisadores a dióxido de carbono (não mostrada em Figura) não apresentou variação significativa com o passar do tempo. Possivelmente, este desempenho foi beneficiado pela temperatura utilizada. Temperaturas mais altas, ou seja, acima de 150 °C, favorecem a oxidação do hidrogênio (MOURA, 2012). Contudo, a 100 °C, comparando esses resultados com os da primeira etapa de avaliação catalítica no qual as amostras foram reduzidas a 300 °C sob fluxo de hidrogênio (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 1 hora, pode-se observar que as amostras permaneceram ativas durante todo o tempo de teste.

Figura 5.34 - Conversão de CO para os catalisadores em teste de estabilidade.

Figura 5.35 - Conversão de  $O_2$  para os catalisadores em teste de estabilidade.

Em ambos os experimentos isotérmicos não houve desativação durante o tempo de exposição dos catalisadores à mistura reacional.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 – Conclusões finais

Com base nos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, as principais conclusões deste trabalho são:

Observou-se através da análise termogravimétrica a confirmação da temperatura de calcinação para 500°C, suficiente para obter um catalisador com características desejadas, onde pode-se verificar a eliminação de nitratos e outros resíduos que poderiam continuar no catalisador favorecendo a sinterização.

A composição química foi verificada pela análise de fluorescência de raios X confirmando a eficácia do método de preparação.

Verificou-se a presença da estrutura cristalina cúbica de face centrada com picos referentes a cerianita. Não foi observado nessa análise de difração a presença de cobre ou do metal nobre (platina/paládio), sendo coerente com a literatura que mostram uma boa dispersão do metal no suporte.

Quanto à medida de área específica, o catalisador  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO}/\text{CeO}_2$  apresentou a maior área e pode estar relacionado a interação do metal com o suporte e as isotermas do tipo IV, característica de um material mesoporoso com poros em formato de fenda.

Nos ensaios de RTP-H<sub>2</sub>, os picos de redução observados em temperaturas elevadas (acima de 500 °C) são devidos à redução da céria bulk, enquanto os de baixas temperaturas são devidos ao cobre. Nos catalisadores  $_{x}\text{Pd}_y\text{Cu}/\text{CeO}_2$  encontrou-se um pico referente à redução de Pd juntamente com a redução de parte do cobre superficial ( $\approx 110\text{-}350^\circ\text{C}$ ). Para os catalisadores com Pt, verificou-se que o pico de redução de CuO deslocou-se para temperatura menor que 300 °C, sugerindo que há uma forte interação metal/suporte.

Nas medidas de área metálica e dispersão do cobre observa-se a presença de espécies com interações eletrônica entre Pt-CuO e/ou Pd-CuO onde a presença do metal nobre pode facilitar a dispersão do cobre sobre o suporte.

Na análise de MET pode-se observar a estrutura e a morfologia das partículas visivelmente em aglomeração.

O TPD de CO mostrou que os catalisadores PtCuO/CeO<sub>2</sub> liberaram CO<sub>2</sub> causados pela reação de CO com as hidroxilas da superfície do suporte, a decomposição do CO e a interação do CO com o oxigênio do CeO<sub>2</sub> formando CO<sub>2</sub> e vacâncias de oxigênio. Verificou-se também que no catalisador de  $_{1,0}\text{Pt}_{3,0}\text{CuO/CeO}_2$  apresentou um pico de dessorção de CO<sub>2</sub> em temperatura inferior ao do catalisador de Pd-CuO/CeO<sub>2</sub>, mostrando o efeito catalítico do metal sobre a adsorção de CO na superfície.

Através da análise de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância difusa verificou-se a força de adsorção para distinguir as espécies metálicas e o estado de oxidação do cobre e sugerindo a presença de sítios de cobre e platina nos catalisadores analisados.

Verificou-se por espectroscopia de fotoelétrons o estado de oxidação das partículas metálicas na superfície do catalisador confirmando a interação eletrônica dos metais Pt-Cu com o suporte, sugerindo que há uma modificação na densidade dos elétrons ocorrendo uma transferência de elétrons de Pt e Cu.

Os resultados de reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono evidenciaram que os catalisadores de platina são mais ativos (99%) que os com paládio, esse fenômeno devido ao efeito EMSI. Dessa forma, o catalisador mais ativo foi o  $_{1,0}\text{Pt}_{1,0}\text{CuO/CeO}_2$  uma vez que possui a maior quantidade de sítios ativos para a reação de PROX-CO.

## 6.2 – Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se propor:

- Utilizar outros métodos de sínteses como: hidrotérmico convencional, hidrotérmico assistido por micro-ondas etc, a fim de encontrar novas rotas de síntese que possa otimizar a eficiência como catalisadores destes materiais;
- Realização do DRX *in situ* para entender as possíveis mudanças de estrutura que ocorrem no decorrer da reação de oxidação preferencial do CO;
- Verificar a conversão de CO, O<sub>2</sub> e seletividade do catalisador em reações com presença de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O;
- Realizar oxidação no tratamento da amostra ao invés da redução;

Realizar experimentos que permitam calcular a capacidade de estocagem de oxigênio.

# REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANEGGI, E. BOARO M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G., TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 408–412, P. 1096-1102, 2006.

ARANGO-DÍAZ A., E. MORETTI, A. TALON, L. STORARO, M. LENARDA, P. NÚÑEZ, J. MARRERO-JEREZ, J. JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, A. JIMÉNEZ-LÓPEZ, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub> prepared by a freeze-drying method, *Applied Catalysis A: General*, V. 477, Pages 54-63, 2014.

AVGOUROPOLUS, I.G. IOANNIDES, T. AND MATRALIS, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO. *Appl. Catal. B: Environ.*, V.56 , 87. 2005.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; MATRALIS, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO. *Appl. Catal. B: environ* V. 56, 87-93. 2003.

AYASTUY, J. L; GIL-RODRIGUEZ, A. GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A, Effect of process variables on Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst behaviour for the PROX reaction. *Hydrogen Energy*, v. 31, p-2231-2242, 2006.

AYASTUY, J.L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Promotion effect of Sn in alumina-supported Pt catalysts for CO-PROX. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 895–900, 2011.

AYSTUY J. L.; GURBANI, A.; GONZALEZ-MARCOS, M. P.; GUTIERREZ-ORTIZ, M. A.; Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 35, 1232-1244., 2010.

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

BENVENUTTI E.V e DAVANZO, C. U. *Estudo por espectroscopia no infravermelho da interação metal-suporte em Pt/TiO<sub>2</sub>. A influência da adsorção de hidrogênio. Quím. Nova* v.22 n.5 São Paulo Set./Out. 1999.

BOND, A.M., MARTIN, R.L. Electrochemistry and redox behaviour of transition metal dithiocarbamates, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 54, 1984, p. 23-98. 1984.

CAMPBELL C. Electronic perturbations. *Nature Chemistry*, v. 4 p. 597 - 598. 2012.

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science*, v. 309, p.713-714, 2005.

CAPUTO, T.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G. On the role of redox properties of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts in the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 42–53, 2008.

CATALUÑA, R.; BAIBICH, I.; M.; DALLAGO, R. M.; Caracterização de Catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Redução a Temperatura Programada e Atividade para Oxidação de CO. *Quim. Nova*, v. 24, p.55-59, 2001.

CECILIA, J.A. ARANGO-DÍAZ, A. FRANCO, F. J. JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, L. STORARO, E. MORETTI, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, CuO-CeO<sub>2</sub> supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream, *Catalysis Today*, v. 253, 15, p. 126-136, 2015.

CHEN, J., ZHU, J.; ZHAN, Y., LIN, X., CAI, G., WEI, K., ZHENG, Q. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO<sub>2</sub> and Cu/MgO-CeO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction by CO. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, p. 208- 215, 2009.

CHIN, S. Y.; ALEXEEV, O. S.; AMIRIDIS, M. D.; Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over Ru catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 286, p.157-166. 2005.

DANDEKAR, A. & VANNICE, M. A. *Determination of the dispersion and surface oxidation states of Supported Cu catalyst.* *J. Catal.*, v.178: p. 621, 1998.

DONG G., CHUN-JIANG J., HANS B., BERND S., WEIDENTHALER, C., WOLFGANG S. , FERDI S. Ordered mesoporous Cu–Ce–O catalysts for CO preferential oxidation

in H<sub>2</sub>-rich gases: Influence of copper content and pretreatment conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153, 11–18, 2014.

FONSECA, J.S.L.; FERREIRA, H.S.; BION, N.; PIRAULT-ROY, L.; RANGEL, M.C.; DUPREZ, D.; EPON, F. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction. *Catalysis Today*, v. 180, p. 34-41, 2012.

FOX E. B. FOX, S. VELU, M. H. ENGELHARD, YA-HUEI CHIN, J. T. MILLER, J. KROPF, C. SONG, Characterization of CeO<sub>2</sub>-supported Cu–Pd bimetallic catalyst for the oxygen-assisted water–gas shift reaction, *Journal of Catalysis*, v.260, Issue 2, 10, p. 358-370, 2008.

GAIOTO C. C. Oxidação Seletiva de CO em corrente rica de H<sub>2</sub> utilizando óxidos mistos promovidos com platina. Dissertação de mestrado, 2012.

GAMARRA D., A.L. CÁMARA, M. MONTE, S.B. RASMUSSEN, L.E. CHINCHILLA, A.B. HUNGRÍA, G. MUNUERA, N. GYORFFY, Z. SCHAY, V.C. CORBERÁN, J.C. CONESA, A. MARTÍNEZ-ARIAS, Preferential oxidation of CO in excess H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO<sub>2</sub> support. *Appl. Catal. B*, 130–131. 224–238. 2013.

GUARIDO, C. E. M. Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etano. Tese de doutorado. 2007.

HAN Y.-F., M.J. KAHLICH, M. KINNE, R.J. BEHM, CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation—performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, Issue 4, p. 209-218. 2004.

HONES, A.; HUNGRÍA, A.B.; BERA, P.; LÓPEZ CÁMARA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; BARRIO, L. ESTRELLA, M.; ZHOU, G.; FONSECA, J.J.; HANSON, J.C.; RODRIGUEZ,; Inverse CeO<sub>2</sub>/CuO Catalyst as an alternative to classical direct configurations for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen-Rich Stream. *J. Am Chem. Soc.*, v. 132, p. 34-35. 2010.

HU P. HUANG, Z. Z. AMGHOUS, MICHIEL MAKKEE, FEI XU, FREEK KAPTEIJN, ALLA DIKHTIARENKO, YAXIN CHEN, XIAO GU, AND XINGFU TANG, *Electronic*

Metal–Support Interactions in Single-Atom Catalysts, *Angew. Chem. Int.* v. 53, 3418 – 3421, 2014.

HURTADO-JUAN, M. A.; YEUNG, C. M.Y.; TSANG, S. C.A study of co-precipitated bimetallic gold catalysts for water–gas shift reaction. *Catalysis Communications*, v.9, p.1551-1557, 2008.

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

JARDIM,E. RICO-FRANCÉS, S. COLOMA F., J. A. ANDERSON, JOAQUÍN SILVESTRE-ALBERO, SEPÚLVEDA-ESCRIBANO,A. Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt/Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> (PROX), *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 443, p. 45-55. 2015.

JUNG, C.R. KUNDU, A. NAM, S.W. LEE, H.I. Doping effect of precious metal on the activity of CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst for selective oxidation of CO, *Appl. Catal. A – Gen.* v. 331, p. 112–120. 2007.

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

KIM, M. H; EBNER, J. R; FRIEDMAN, R.M; VANNICE, M. A. Determination of Metal Dispersion and Surface Composition in Supported Cu–Pt Catalysts. *Journal of Catalysis* v. 208, p. 381–392. 2002.

KONOVA, P., NAYDE NOV, A., VENKOV, C. V., MEHANDJIEV, D., ANDREEVA, D., e TABAKOVA, T., Activity and deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 213, p. 235-240, 2004.

KONSOLAKIS, M. The Role of Copper–Ceria Interactions in Catalysis Science: Recent Theoretical and Experimental Advances, *Applied Catalysis B*, v. 198, p. 49-66, 2016.

KUGAI J, MORIYA T., SEINO S., TAKASHI NAKAGAWA, YUJI OHKUBO, HIROAKI NITANI, TAKAO A. YAMAMOTO, Comparison of structure and catalytic performance of Pt–Co and Pt–Cu bimetallic catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 4456-4465, 2013.

KUGAI, J.; MILLER, J. T.; GUO, N.; SONG, C.; *Role of metal components in Pd–Cu bimetallic catalysts supported on CeO<sub>2</sub> for the oxygen-enhanced water gas shift* . *Applied Catalysis B: Environmental* 105, 306–316. 2011.

KYDD, R.; FERRI, D.; HUG, P.; SCOTT, J.; TEOH, W.Y.; AMAL, R. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO. *Journal of Catalysis*, v. 277, p. 64–71, 2011.

LAGUNA O.H., HERNÁNDEZ, W.Y. G. ARZAMENDI, L.M. GANDÍA, M.A. CENTENO, ODRIOZOLA, J.A. Gold supported on CuOx/CeO<sub>2</sub> catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX), *Fuel*, v. 118, p. 176-185, 2014.

LANG. S, TÜRK.M, KRAUSHAAR-CZARNETZKI. B. Novel Pt-CuO/CeO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD). *Journal of Catalysis*. v. 286, 78–87. 2012.

LARESE, C.; LÓPEZ GRANADOS, M; MARISCAL, R.; FIERRO, J.L.G.; LAMBROU, P.S.; EFSTATHIOU, A.M., The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO<sub>2</sub> and Ce–Zr–O metal oxides modified by phosphorus incorporation. *Appl. Catal. B: Env.*, v. 59, p-13-35, 2005.

LI, W; GRACIA, F.J.; WOLF, E.E. Selective combinatorial catalysis; challenges and opportunities: the preferential oxidation of carbon monoxide. *Catal. Today*, v. 81, p. 437-447, 2003.

LI,Y. FU. Q ,STEPHANOPOULOS F. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Li-loaded cerium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27. n. 3, p. 179-197. 2004.

LIAO X, CHU W., DAI, X. PITCHON, V., Bimetallic Au–Cu supported on ceria for PROX reaction: Effects of Cu/Au atomic ratios and thermal pretreatments, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, p. 25-37, 2013.

LUO, M.F., ZHONG, Y-J., YUAN, X-X., ZHENG, X-M. TPR and TPD studies of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation. *Applied catalysis A: General*, v. 162, p. 121-131, 1997.

MA, X.; FENG, X.; HE, X.; GUO, H.; LV, L.; GUO, J.; CAO, H.; ZHOU, T. Mesoporous CuO/CeO<sub>2</sub> bimetal oxides: One-pot synthesis, characterization and their application in catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 158, p. 214 – 218, 2012.

MACIEL, C. G.; ASSAF, J. M. Estudo da reação de oxidação preferencial do CO sobre o sistema CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Quím. Nova, São Paulo*, v. 33, n. 9, p. 1910-1914, 2010.

MACIEL. C.G.; ASSAF. J.M; Estudo de catalisadores de cobre suportados para a reação de oxidação preferencial do CO. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

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

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

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; GAMARRA, D.; FERNANDEZ-GARCÍA, M.; HORNÉS, A.; BERA, P.; KOPPÁNY, Z.; SCHAY, Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts. *Catalysis Today*, v. 143, p. 211–217, 2009.

MARTINEZ-ARIAS, A.; HUNGRIA, A. B.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; CONESA, J. C.; MUNUERA, G.; Preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream over CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/(Ce,M)O<sub>x</sub> (M=Zr, Tb) catalysts. *J. Power Sources*, v. 151, 32-42. 2005.

MARQUES, P.; SOUZA, M. M. V.; RIBEIRO, N.F.P., MACEDO NETO, O. R.; FERRO, F. R.P., Estudo de catalisadores suportados em nióbia para oxidação seletiva de CO

em baixas temperaturas. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (2005), Salvador.

MENDES, F. M. T. *Hidrogenação do CO em catalisadores cobalto/nióbia/alumina*, Tese de Doutorado. 1997.

MONTINI T. MELCHIONNA, M. *et al*, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical reviews*. V.116, p.5987-6041, 2016.

MONYANON, S.; PONGSTABODEE, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst, and Pt–Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformat. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v.38, p.435-441, 2007.

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

MOSCU A, VEYRE, L. THIEULEUX, C. MEUNIER, F. SCHUURMAN, Y. CO PROX over Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A combined kinetic and in situ DRIFTS study, *Catalysis Today*, v. 258, p. 241-246, 2015.

MOZER, T. S. PASSOS, F. B. Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 13369-13378, 2011.

NASCIMENTO JR., J. V. Oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX sobre catalisadores de Cu e Fe suportados em diferentes matrizes. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia. 2011.

NJAGI, E.C, HUANG, H, STAFFORD, L, GENUINO, H, GALINDO, H.M, COLLINS, J.B, HOA, G.E, SUIB, S.L. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous Sorghum bran extracts. *Langmuir*. 27(1):264-271. 2011.

PARK E. D.; LEE D.; LEE H. C. Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream. *Catalysis Today* 139, p.280-290, 2008.

PERRY, R.H.,CHILTON, C. H. Chemical Engineers' Handbook, 5<sup>th</sup>Edition, New York, USA:McGraw -Hill, 1973.

POKROVSKI, K.A.; BELL, A.T. An investigation of the factors influencing the activity of Cu/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> for methanol synthesis via CO hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 241, p. 276–286, 2006.

POLSTER, C.S.; ZHANG, R.; CYB, M.T.; MILLER, J.T.; BAERTSCH, C.D. Selectivity loss of Pt/CeO<sub>2</sub> PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. *Journal of Catalysis*, v. 273, p. 50–58, 2010.

QIU, J., YANG, R. LI, M., e JIANG, N., Preparation and characterization of porous ultrafine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Materia Is Research Bulletin*, v. 40, p. 1968-1975, 2006.

QUERINO, P. S. Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos baseados em cobre, cério e zircônio para a reação de CO-PROX. Tese de doutorado. 2011.

REINA, T.R., S. IVANOVA, M.A. CENTENO, J.A. ODRIOZOLA, Catalytic screening of Au/CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (M = La, Ni, Cu, Fe, Cr, Y) in the CO-PROX reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, Issue 4, 30, p. 1782-1788, 2015.

RIBEIRO, N.F.P; MENDES, F.M.T.; PEREZ, C.A.C.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHAMAL, M. Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A: General.*, v. 347. P. 62-71, 2008.

SANTOS, A. C. S. F. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos. 2005.

SCHEUNEMANN, R. Oxidação Seletiva do CO com catalisadores de Pt suportado em óxidos mistos de ferro-zirconia. Tese de doutorado. 2009.

SCIRÈ S, CARMELO CRISAFULLI, PAOLO MARIA RICCOBENE, GIACOMO PATANÈ, ALESSANDRO PISTONE, Selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream over Au/CeO<sub>2</sub> and Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment, *Applied Catalysis A: General*, v. 417–418, 29, p. 66-75, 2012.

SHE Y., QI ZHENG, LEI LI, YINGYING ZHAN, CHONGQI CHEN, YUANHUI ZHENG, XINGYI LIN, Rare earth oxide modified CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the water–gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, Issue 21, p. 8929-8936, 2009.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 3 ed., 2003, 816p.

SILVA T. F. Catalisadores de Cu/CeO<sub>2</sub> modificado com La aplicados à reação deslocamento gás-água. Tese de Doutorado. 2013.

TAUSTER S. J. FUNG, S. C., AND R. L. GARTEN, Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 100, no. 1, p. 170–175, 1978.

TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; POZDANYAKOVA-TELLINGER, O.; KRÖHNERT, J. VASS, E.M.; HÄVECKER, M.; ZAFEIRATOS, S. ;SCHNÖRCH, P.; JENTOFT, P.C.; KNOP-GERICKE, A. ;SCHLÖGL, R. Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts. *J. Catal.* v. 249, p. 318-327, 2007.

TROVARELLI, A. LEITENBURG, C. DOLCETTI, G. L. LORCA, J. *CO<sub>2</sub> Methanation under Transient and Steady-State conditions over Rh/CeO<sub>2</sub>-promoted Rh/SiO<sub>2</sub>: the role of surface and bulk ceria.* *Journal of Catalysis* 151, 111-124, 1996.

VENEZIA A. M.; PANTALEO, G.; LONGO, A.; DI CARLO, G.; CASALETTO, M. P.; LIOTTA, F. L.; DEGANELLO, G. Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p. 2821–2827, 2005.

WOODS, M. P.; GAWADE, P.; TAN, B.; OZKAN, U.S. *Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO<sub>2</sub> nanoparticles.* *Appl Catal B: Environ.* 97: 28- 35. 2010.

ZHANG, D.; QIAN, Y.; SHI, L.; MAI, H.; GAO, R.; ZHANG, J.; YU, W.; CAO, W. Cu-Doped CeO<sub>2</sub> Spheres: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. *Catal. Commun.* v. 26, p. 164–168, 2014.

ZHANG, W., WANG, A., LI, L., WANG, X. ZHANG, T. Design of a novel bifunctional catalyst IrFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for preferential CO oxidation. *Catalysis Today.* v. 131: p. 457-463. 2009.