

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

ALINE RODRIGUES MIRANDA CRUZ

**CATALISADORES DE CuO/CeO₂ PROMOVIDOS COM Au E Pt -
ESTUDO DO IMPACTO DA INTERFACE E DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DO Cu NO DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE CO-PROX**

SÃO CARLOS - SP

2020

ALINE RODRIGUES MIRANDA CRUZ

CATALISADORES DE CuO/CeO₂ PROMOVIDOS COM Au E Pt -
ESTUDO DO IMPACTO DA INTERFACE E DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO
Cu NO DESEMPENHO CATALÍTICO NA REAÇÃO DE CO-PROX

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título de doutora em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

Co-orientador: Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes

São Carlos

2020

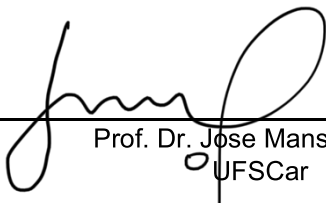


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

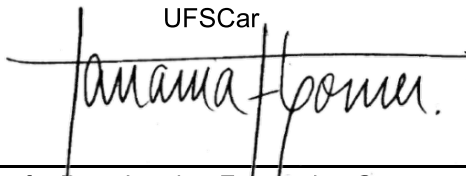
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Aline Rodrigues Miranda Cruz, realizada em 06/05/2020:



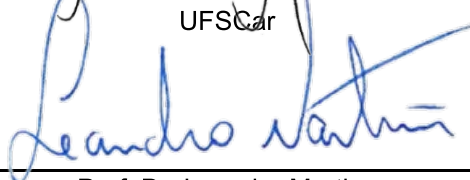
Prof. Dr. Jose Mansur Assaf
UFSCar



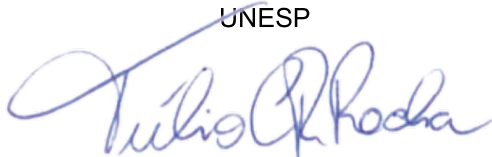
Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno
UFSCar



Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes
UFSCar

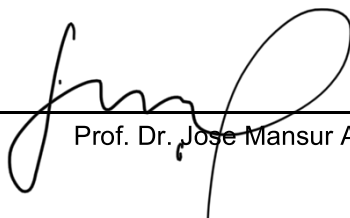


Prof. Dr. Leandro Martins
UNESP



Prof. Dr. Tulio Costa Rizuti da Rocha
LNLS

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Jose Mansur Assaf Jose Maria Correa Bueno, Janaina Fernandes Gomes, Leandro Martins, Tulio Costa Rizuti da Rocha e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.



Prof. Dr. Jose Mansur Assaf

*Ao meu marido, **Higor Cruz**,
grande parceiro e incentivador desta caminhada.*

*Aos meus pais, **Joel e Ilza**, e a minha irmã, **Liala**,
por me ensinarem o que há de mais precioso na vida.*

*Com muito amor,
Dedico.*

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à Deus por ter me guiado nesta caminhada com serenidade para concluir este trabalho. Obrigada por me dar força, mesmo nas vezes em que o caminho foi tão sinuoso, e por, acima de tudo, se fazer presente no olhar e nas palavras de tantas pessoas que cruzaram o meu caminho.

Aos meus orientadores, Prof. Mansur e Profa. Janaina, por todos os ensinamentos, pela orientação e por acreditarem na minha capacidade. Com vocês aprendi muito além do que está presente neste texto. À Profa. Elisabete Assaf por me abrir as portas do seu laboratório e pela colaboração nos resultados deste trabalho.

Ao meu amado marido Higor Cruz por ter sido meu alicerce nessa caminhada. Que nunca mediu esforços para me fazer companhia. Você sempre me fortaleceu com seu carinho e amor. À minha mãe Ilza que me mostrou a força e a capacidade de uma mulher. Que nunca fraquejou diante dos desafios da vida, sendo o maior exemplo que a vida poderia me dar. Ao meu pai Joel por me enviar amor em forma de quitutes. Que me ensinou que o comprometimento com o trabalho é a maior nobreza de um ser humano. À minha alma gêmea, minha irmã Liala, que me ensinou que o precedente de um bom trabalho é a dedicação e o amor. Obrigada pelos aconselhamentos, amizade, companheirismo e pelo apoio nessa caminhada. O carinho e amor de vocês me motiva.

À minha família Cruz, meu grande presente de casamento. Obrigada Conceição, Cruz e Lalá por me mostrarem que família vai muito além de um laço sanguíneo. À minha querida família, em especial a minha Vó Mila, por terem transmitido tanto amor e carinho a cada chegada e a cada partida ao longo desses anos de doutorado. Aos meus amigos de vida, o Clan, que me mostraram que a distância é só um contratempo em uma amizade verdadeira. Aos meus amigos de Ipatinga, BH e Ouro Branco, por tanto carinho e diversão a cada conversa e/ou encontro.

À excelente companhia da Fran e da Alê durante os longos experimentos realizados na USP-São Carlos, aos amigos do Labcat e às pessoas queridas que a tese me apresentou nessa jornada: Hérica, Chay, Adri, Chacha, Marília, Letícia, Alisson, Cassinha, Ananda, Isa, Ju, Duda, Alan, Iago, Pri, Thiago, Tássia, Thaís, Duda. Ao Arnaldo, que me mostrou que ensinar é muito mais aprender que transmitir, agradeço por toda ajuda e colaboração para a conclusão desta tese. Vocês fizeram com que os experimentos no laboratório se tornassem menos cansativos e mais

divertidos! Aos funcionários do departamento, em especial ao Rômulo, Oscar, Alexandra e Eudoro, que ajudaram neste processo.

Aos pesquisadores e funcionários do LNLS e LNNano pelo suporte em tantas semanas de experimentos durante estes anos de doutorado. Em especial à Cristiane Rodella, Fábio Zambello, Luiz Balbin, Santiago Figueroa, Junior Cintra, Carlos Ospina e Vishnu.

Ao CNPq pela concessão da minha bolsa de estudos no Departamento de Engenharia Química. Ao RCGI pela oportunidade de participar de um projeto tão relevante e o crescimento proporcionado com essa experiência.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e por dedicarem o tempo tão corrido de vocês para a conclusão deste trabalho.

Às pessoas que São Carlos me apresentou nesses anos, em especial a minha família de corrida IgorNicolauTeam. À minha parceira e irmã, Jéssica, e às companhias de aventura Geandra, Anderson, TDM e TDN, meu muito obrigada.

À todos que de alguma forma colaboraram para este trabalho, esta tese é o resultado do apoio de todos vocês!

Muito obrigada!

RESUMO

O sistema cobre-céria tem sido extensivamente investigado para ser usado como catalisador na reação de oxidação preferencial de CO (CO-PROX), que visa a purificação de correntes de H₂ provenientes de combustíveis reformados, devido à sua capacidade de armazenamento de oxigênio e propriedades redox. No entanto, muitos aspectos desses catalisadores devem ser mais bem compreendidos, como o impacto de sucessivos ciclos redox na interação cobre-céria, o papel desempenhado pelas espécies de cobre no mecanismo da reação CO-PROX e o efeito da adição de metais nobres aos catalisadores CuO/CeO₂ nas propriedades e desempenho na reação. Essas questões foram abordadas nesta tese. Catalisadores de CuO/CeO₂ com 1 a 3% de cobre promovidos ou não com Au e Pt foram sintetizados por diferentes métodos, caracterizados por técnicas físico-químicas e aplicados na reação de CO-PROX. Os resultados mostraram que a estabilidade da interface CuO/CeO₂, submetida a ciclos redox sucessivos, é importante para a reação de CO-PROX e que essa estabilidade depende do método de síntese empregado. Para os materiais co-precipitados, verificou-se que a reação de CO-PROX é impactada pela natureza das espécies de Cu, que podem variar com a temperatura reacional, dependendo da quantidade de metal no material. A partir desses resultados, foi proposto um novo mecanismo de reação de CO-PROX para esses materiais. Além disso, os nossos resultados indicaram que os materiais sintetizados por impregnação e co-precipitação seguem diferentes caminhos preferenciais na reação de CO-PROX. Após a compreensão desses aspectos, foi avaliado o efeito da adição de Au e Pt a catalisadores de Cu/céria. O aumento no teor de ouro de 0% para 0,75% piorou o desempenho na reação de CO-PROX, o que pode estar associado ao tamanho de partícula de ouro, maior que 10 nm, e a um possível bloqueio de sítios de Cu pela deposição de Au, resultando em menor interação entre Au-Cu-Ce. A promoção do catalisador de CuO/CeO₂ com platina também não ocasionou benefícios à reação de CO-PROX ideal, o que pode ser explicado pela estabilidade da ligação Pt⁰-CO até 120 °C durante a reação. Por outro lado, com a adição de CO₂ e água à corrente reacional, ou seja, sob condições de CO-PROX real, o material bimetálico de PtCu apresentou resultado promissor até 120 °C, com maior resistência à presença desses reagentes. Portanto, esta tese fornece uma nova perspectiva sobre a propriedade redox, o mecanismo da reação de CO-PROX e a adição de metais nobres a catalisadores de CuO/CeO₂, embasada por resultados consistentes de caracterizações *in situ* e *ex situ*.

Palavras-chave: Reação de CO-PROX. Catalisadores de CuO/CeO₂. Nanopartículas de ouro. Nanopartículas de platina. DRIFTS *in situ*. XANES *in situ*.

ABSTRACT

The copper-ceria system has been extensively investigated to be used as a catalyst in the preferential oxidation of CO reaction (CO-PROX), aiming the purification of H₂ streams from reformed fuels, due to its oxygen storage capacity and redox properties. However, many aspects of these catalysts must be better understood, such as the impact of successive redox cycles on the copper-ceria interaction, the role played by copper species in the CO-PROX reaction mechanism and the effect of adding noble metals to CuO/CeO₂ catalysts in the properties and performance in the reaction. These issues were addressed in this thesis. CuO/CeO₂ catalysts with 1 to 3% of copper promoted or not with Au and Pt were synthesized by different methods, characterized by physical-chemical techniques, and applied in the PROX reaction. The results showed that the stability of the CuO/CeO₂ interface, submitted to successive redox cycles, is important to the CO-PROX reaction and that this stability depends on the employed synthesis method. For co-precipitated materials, it was verified that the CO-PROX reaction is impacted by the nature of the Cu species, which may vary with the reaction temperature, depending on the amount of metal in the material. From these results, it was proposed a new PROX reaction mechanism for these materials. In addition, our results indicated that the materials synthesized by impregnation and co-precipitation follow different preferential pathways in the PROX reaction. After understanding these aspects, the effect of adding Au and Pt to Cu/ceria catalysts was evaluated. The increase in gold content from 0% to 0.75% worsened the performance in the CO-PROX reaction, which may be associated with the gold particle size, higher than 10 nm, and the possible blocking of Cu sites by deposition of Au, resulting in less interaction between Au-Cu-Ce. The promotion of the CuO/CeO₂ catalyst with platinum also did not bring benefits in the ideal CO-PROX reaction, which can be explained by the stability of the Pt⁰-CO bond up to 120 °C during the reaction. On the other hand, with the addition of CO₂ and water in the reaction stream, i.e. under real CO-PROX conditions, the PtCu bimetallic material showed a promising result up to 120 °C, with greater resistance to the presence of these reactants. Therefore, this thesis provides a new perspective on the redox property, on the CO-PROX reaction mechanism and on the addition of noble metals on CuO/CeO₂ catalysts, based on consistent results of in situ and ex situ characterizations.

Keyword: CO-PROX reaction. CuO/CeO₂ catalysts. Gold nanoparticles. Platinum nanoparticles. DRIFTS in situ. XANES in situ.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do procedimento realizado no experimento redox.....	29
Figura 2 - Fluxograma da linha reacional.....	34
Figura 3 - Análise termogravimétrica do hidróxido de cério e dos catalisadores de 2% CuO/CeO ₂	37
Figura 4 - Difratoformas de raios X das amostras de CeO ₂ e CuO/CeO ₂ com 2% de cobre...39	
Figura 5 - Perfil de redução do (a) suporte de CeO ₂ e dos (b) catalisadores de 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP.	40
Figura 6 - Ciclos redox dos catalisadores 2CPA (a), 2DPA (b), 2DPU (c) e 2IMP (d).....	42
Figura 7 - Conversão de CO (a) e O ₂ (b) e a seletividade a CO ₂ (c) do suporte de CeO ₂ e dos catalisadores de 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /N ₂	45
Figura 8 - Difratoformas de raios X das amostras de CuO/CeO ₂ com 1 a 3% de cobre sintetizadas pelo método de co-precipitação (a) e impregnação (b).....	50
Figura 9 - DRX do catalisador de 2CPA a temperatura ambiente antes (calcinação) e após (reduzida) o tratamento de redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 300 °C por uma hora.	52
Figura 10 - Imagens de HAADF-STEM das amostras de 1CPA (a e b), 2CPA (c e d) e 3CPA (e e f).....	53
Figura 11 - Imagens de HAADF-STEM das amostras de 1IMP (a e b) e 2IMP (c e d).	54
Figura 12 - Imagens de STEM e mapa EDS representativo dos elementos de Cu, Ce e O das amostras de 1CPA (a), 2CPA (b), 3CPA (c), 1IMP (d) e 2IMP (e).	55
Figura 13 - Perfil de redução das amostras contendo de 1 a 3% de cobre suportados em CeO ₂ sintetizadas pelo método de (a) co-precipitação e (b) impregnação.....	57
Figura 14 – (a) Espectros de XANES na borda K do Cu referentes aos catalisadores 1-2CPA e 1-2IMP e aos padrões de Cu metálico, Cu ₂ O e CuO analisados à temperatura ambiente. (b) Espectros de XANES dos catalisadores investigados e o padrão CuO, e detalhe do pico na pré-borda do Cu para os materiais.	59
Figura 15 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1CPA (a) e 2CPA (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com	

aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 1CPA (b) e 2CPA (d).....	60
Figura 16 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1IMP (a) e 2IMP (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 1IMP (b) e 2IMP (d).	61
Figura 17 – (a) Espectros de XANES na borda K do Cu do catalisador 2CPA durante o primeiro ciclo redox. Os espectros foram registrados a T_{amb} , após redução sob H_2 até 300 °C por 1 h (reduzida 1), após oxidação sob atmosfera de ar sintético a 50 °C por 20 min (oxidada) e após redução sob H_2 até 300 °C (reduzida 2). (b) LCF das espécies de cobre correspondente ao primeiro ciclo redox in situ.....	63
Figura 18 – Conversão de CO (a) e O_2 (b) e seletividade a CO_2 (c) dos catalisadores de 1-3% CPA aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de $H_2/CO/O_2/N_2$	64
Figura 19 - Conversão de CO (a) e O_2 (b) e seletividade a CO_2 (c) dos catalisadores de 1-3% IMP aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25:2:1:22 mL/min de $H_2/CO/O_2/N_2$	65
Figura 20 – Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1CPA (a) e 2CPA (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta), após a etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas LCF das espécies de Cu para 1CPA (b) e 2CPA (d).	68
Figura 21 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 2IMP à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).	70
Figura 22 - Espectros de DRIFTS in situ referentes à adsorção de CO nos catalisadores de 2CPA (a) e 2IMP (b) obtidos sob vazão de 30 mL/min de 10% CO/N_2 a 30 °C por 30 min. Os espectros foram computados a partir da média de 256 interferogramas, adquiridos em um intervalo de tempo de cerca de 2 min. O espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio à temperatura de 30 °C.	71
Figura 23 - Espectros de DRIFTS in situ obtidos sob vazão de 30 mL/min de 10% CO/N_2 a temperatura ambiente na ausência de amostra (branco) e na presença do catalisador 2CPA após	

redução sob vazão de hidrogênio a 300 °C por 1 h. Os espectros foram computados a partir da média de 256 interferogramas. Em ambas situações, o espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio a temperatura de 30 °C.	72
Figura 24 - Imagens de TEM e os correspondentes histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de ouro das amostras 1 a 9, cujos detalhes de síntese e caracterização são apresentados na Tabela 13.	79
Figura 25 - Difratomogramas de raios X das amostras bimetálicas de AuCu com 0,50 e 0,75% de Au e do 2Cu.	83
Figura 26 - Difratomogramas de DRX das amostras 2Cu antes e após a etapa de síntese com HCl.	84
Figura 27 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador de 2Cu, em baixa (a) e alta (b) magnificação.	85
Figura 28 - Imagens de HAADF-STEM e mapeamento químico de EDS para o catalisador 2Cu (a e b) e 0.5AuCu (c e d) em baixa e alta magnificação, respectivamente.	87
Figura 29 - Perfil de redução das amostras de Cu e AuCu suportados em CeO ₂	88
Figura 30 - Perfil de redução do material 2Cu antes (curva preta) e após (curva vermelha) exposição a uma solução ácida de HCl.	91
Figura 31 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 2Cu (a) e 0.5AuCu (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 2Cu (b) e 0.5AuCu (d).	92
Figura 32 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO ₂ (b) dos catalisadores de AuCu com teores mássicos nominais de ouro de 0,50 e 0,75% e o monometálico 2Cu aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /N ₂ . .	93
Figura 33 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 0.5AuCu à temperatura ambiente (RT, curva preta), após a etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).	95
Figura 34 - Difratomogramas de raios X do suporte de CeO ₂ , dos catalisadores monometálicos de 2Cu e 0.5PtA e das amostras bimetálicas de 0,5% de PtCu.	99

Figura 35 - Difratoformas de DRX de amostras de 2Cu antes (2Cu) e após (2Cu-A) a exposição a uma solução de composição próxima à empregada no procedimento de síntese por redução alcóolica.....	101
Figura 36 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador de 0.5PtCuA, em baixa (a) e alta (b) magnificação.....	101
Figura 37 - Imagem de HAADF-STEM e mapeamento químico por EDS das amostras 0.5PtCu sintetizadas por impregnação (a) e por redução alcóolica (b e c), em baixa e alta magnificação, respectivamente.	102
Figura 38 - Perfil de redução dos catalisadores monometálicos de Cu e Pt e bimetálicos PtCu suportados em CeO ₂	105
Figura 39 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 0.5PtCuA (a) e 0.5PtCuI (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de Cu para 0.5PtCuA (b) e 0.5PtCuI (d).	106
Figura 40 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO ₂ (b) referentes à reação de CO-PROX sobre os catalisadores monometálicos de 2% Cu e 0,5% Pt e dos bimetálicos de PtCu com teor mássico nominal de 0,5% de platina. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /N ₂	108
Figura 41 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 0.5PtCuA à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).....	109
Figura 42 - Espectros de DRIFTS in situ dos catalisadores de 2Cu (a) e 0.5PtCuA (b) durante a reação de CO-PROX entre 50 °C e 120 °C. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /N ₂ . Os espectros foram computados com a junção de 126 interferogramas, que correspondem a um intervalo de cerca de 5 °C. O espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio à temperatura de 120 °C.....	111
Figura 43 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO ₂ (b) na reação de CO-PROX real nos catalisadores de 2Cu e 0.5AuCu. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/7,5/5/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂	115

Figura 44 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO ₂ (b) referentes à reação de CO-PROX real nos catalisadores de 2Cu, 0.5PtA, 0.5PtCuI e 0.5PtCuA. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/7,5/5/22 mL/min de H ₂ /CO/O ₂ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂	116
Figura 45 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu das amostras de 2Cu (a), 0.5AuCu (c) e 0.5PtCuA (e) à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX real a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas LCF das espécies de cobre (b), (d) e (f).	118
Figura 46 - Esquema ilustrativo do mecanismo de reação de CO-PROX sobre catalisadores CuO/CeO ₂ sintetizados pelo método de co-precipitação.....	122
Figura 47 – Esquema ilustrativo do mecanismo de reação de CO-PROX sobre catalisadores CuO/CeO ₂ sintetizados pelo método de impregnação.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de trabalhos publicados na literatura utilizando diferentes métodos de síntese de catalisadores de CuO/CeO ₂	12
Tabela 2 - Métodos de síntese e nomenclaturas dos catalisadores investigados no presente trabalho.	22
Tabela 3 - Relação da vazão de gases na alimentação para a reação de CO-PROX.	35
Tabela 4 - Teor mássico médio de cobre, área superficial específica (S _g) e tamanho médio de cristalito de óxido de cério (θ _{CeO₂}), como investigado por EDS, BET e DRX, respectivamente.	37
Tabela 5 - Consumo de hidrogênio no pré-tratamento (1), segundo (2) e quinto (5) ciclos redox para os catalisadores de cobre, como investigado por TPR-H ₂ na faixa de temperatura ambiente até 300 °C.	41
Tabela 6 - Taxa de reação específica em relação a conversão de CO dos materiais de 2CuO/CeO ₂ na reação de CO-PROX a 120 °C.....	46
Tabela 7 – Teor médio de Cu, área superficial (S _g) e tamanho médio de poros (ØP) do suporte e dos catalisadores com 1 a 3% de Cu suportados em CeO ₂	48
Tabela 8 - Tamanho médio de cristalito (Ø _{CeO₂}) e média do parâmetro de rede (a) da céria obtidos a partir dos dados de DRX.....	51
Tabela 9 - Consumo de H ₂ no experimento de TPR-H ₂ da temperatura ambiente até 300 °C nos catalisadores de 1 a 3% em massa de CuO/CeO ₂	57
Tabela 10 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores à temperatura ambiente e após uma hora de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C.	60
Tabela 11 - Taxa de reação normalizada em função da massa de cobre nos catalisadores de 1-3CPA e 1-3IMP na reação de CO-PROX a 120 °C.....	66
Tabela 12 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES dos catalisadores 1CPA, 2CPA e 2IMP sob condições de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C.	69
Tabela 13 - Concentração dos reagentes HCl, NaOH e NaBH ₄ na síntese de coloides de ouro e dados relativos à análise das nanopartículas de ouro por TEM.....	78
Tabela 14 - Teor mássico experimental de Cu e de Au, diâmetro médio de cristalito e média do parâmetro de rede da céria dos catalisadores 2Cu e 0,50 e 0,75% de AuCu.....	82

Tabela 15 - Consumo de H ₂ no experimento de TPR da temperatura ambiente até 400 °C e temperatura dos picos de redução dos catalisadores de 0,50 e 0,75% em massa de Au suportado em 2Cu e 2Cu puro.....	88
Tabela 16 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores de 2Cu e 0.5AuCu à temperatura ambiente e após 1 h de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C.....	92
Tabela 17 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES da amostra 0.5AuCu sob condição de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C. Também são apresentados os dados do catalisador 2CPA, da seção 4.2, para efeito comparativo.....	95
Tabela 18 - Teor mássico experimental de Cu e de Pt, diâmetro de cristalito e média do parâmetro de rede da céria para o suporte de CeO ₂ , os catalisadores monometálicos de 2Cu e 0.5PtA e os catalisadores bimetálicos de 0.5PtCuA e 0.5PtCuI.....	98
Tabela 19 - Consumo de H ₂ no experimento de TPR-H ₂ da temperatura ambiente até 400 °C para o conjunto de catalisadores de Cu e Pt.	105
Tabela 20 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores bimetálicos à temperatura ambiente e após 1 h de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C. Também são rerepresentados os dados do catalisador 2Cu, reproduzidos da seção 4.3.....	107
Tabela 21 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES da amostra 0.5PtCuA sob condições de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C. Também são apresentados os dados do catalisador 2CPA, da seção 4.2, para efeito comparativo.....	110
Tabela 22 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir dos dados de XANES das amostras 2Cu, 0.5AuCu e 0.5PtCuA sob condições de reação de CO-PROX real a 200 °C e a 120 °C e as respectivas conversões de CO.....	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Parâmetro de rede
ATG	Análise termogravimétrica
AuCu	Catalisador bimetálico de Au-CuO/CeO ₂
BF	Campo claro, do inglês bright field
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CO-PROX	Oxidação preferencial de CO, do inglês CO preferential oxidation
CuCe	Catalisadores de CuO/CeO ₂
$\varnothing_{\text{CeO}_2}$	Diâmetro médio de cristalito de óxido de cério
\varnothing_P	Tamanho médio de poros
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva, do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy
EXAFS	Espectroscopia da estrutura fina estendida de absorção de raios X, do inglês extended X-ray absorption fine structure
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier transform infrared
FWHM	Largura do pico a meia altura, do inglês full width at half maximum
DRIFTS	Espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier, do inglês Diffuse reflectance for infrared Fourier transform spectroscopy
HAADF	Campo escuro de alto ângulo, do inglês High-angle annular dark field
LCF	Ajuste de combinação linear, do inglês linear combination fitting
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Brasileiro Nacional de Nanotecnologia
NP	Nanopartícula
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca de prótons, do inglês proton exchange membrane fuel cell
PtCu	Catalisador bimetálico de Pt-CuO/CeO ₂
S _{CO2}	Seletividade a CO ₂
Sg	Área superficial específica de BET

STEM	Microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura, do inglês Scanning transmission electron microscopy
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês transmission electron microscopy
TCD	Detector de condutividade térmica, do inglês thermal conductivity detector
TPR	Redução a temperatura programada, do inglês temperature programmed reduction
XANES	Espectroscopia da estrutura de borda próxima de absorção de raios X, do inglês X-ray absorption near edge structure
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X, do inglês X-ray absorption spectroscopy
X _{CO}	Conversão de CO
X _{O₂}	Conversão de O ₂
WGS	Reação de deslocamento gás-água, do inglês water-gas shift

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
1.1. Motivação	6
1.2. Oxidação Preferencial de CO	8
1.3. Catalisadores de CuO/CeO ₂	9
1.4. Catalisadores de CuO/CeO ₂ promovidos com metais nobres.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. METODOLOGIA	18
3.1. Preparação dos catalisadores	18
3.1.1. Preparação do suporte de CeO ₂	18
3.1.2. Preparação dos catalisadores de CuO/CeO ₂	18
3.1.3. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO ₂ promovido com ouro	20
3.1.4. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO ₂ promovidos com platina	21
3.2. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores.....	22
3.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)	22
3.2.2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	23
3.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	23
3.2.4. Difração de Raios X (DRX)	24
3.2.5. Área de superfície determinada pelo modelo de BET.....	25
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	27
3.2.7. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR).....	28
3.2.8. Experimentos Redox	29
3.2.9. Absorção de raios X perto da estrutura da borda (XANES)	30

3.2.10.	Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	31
3.3.	Avaliação Catalítica.....	33
3.3.1.	Aparato Experimental.....	33
3.3.2.	Procedimento experimental.....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1.	Catalisadores com 2% de CuO suportados em CeO ₂	36
4.1.1.	Análise termogravimétrica.....	36
4.1.2.	Propriedades Químicas e Estruturais.....	37
4.1.3.	Ensaio de Redução dos Catalisadores.....	39
4.1.4.	Avaliação Catalítica.....	44
4.2.	Catalisadores com 1 – 3% de CuO suportado em CeO ₂	48
4.2.1.	Propriedades Químicas e Estruturais.....	48
4.2.2.	Ensaio de Redução dos Catalisadores.....	56
4.2.3.	Avaliação Catalítica.....	63
4.2.4.	Estudo por XANES in situ dos catalisadores sob condições de CO-PROX.....	67
4.2.5.	Estudo por DRIFTS in situ dos catalisadores sob condições de adsorção de CO	71
4.3.	Catalisadores de CuO/CeO ₂ promovidos com Au.....	77
4.3.1.	Impacto da variação de concentração dos reagentes nas propriedades dos coloides de Au	77
4.3.2.	Propriedades Químicas e Estruturais.....	81
4.3.3.	Ensaio de Redução dos Catalisadores.....	88
4.3.4.	Avaliação Catalítica.....	93
4.4.	Catalisadores de Cu/CeO ₂ promovidos com Pt.....	97
4.4.1.	Propriedades Químicas e Estruturais.....	97

4.4.2.	Ensaio de Redução dos Catalisadores	103
4.4.3.	Avaliação Catalítica.....	107
4.5.	Reação de CO-PROX real	114
4.5.1.	Avaliação Catalítica.....	114
5.	DISCUSSÕES GLOBAIS	121
6.	CONCLUSÕES.....	124
7.	PUBLICAÇÕES	126
8.	PERSPECTIVAS	129
	REFERÊNCIAS	130

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

A crescente demanda de energia, aliada à rigidez nas regulamentações ambientais e ao contínuo esgotamento da matéria-prima fóssil, tem atraído crescente interesse no uso de energia alternativa e renovável (SUN; WANG, 2014). Portanto, substituir o atual sistema de energia por um sistema sustentável é uma necessidade para a sociedade atual. Entre as diversas fontes de energia, o hidrogênio destaca-se por ser um portador de energia sustentável e possuir emissões ambientalmente viáveis (TURNER, 2004). Como a eletricidade, o hidrogênio é considerado um “portador de energia”, podendo ser usado em uma ampla gama de aplicações em todos os setores da economia: transporte, energia, indústria e edifícios.

A utilização do H₂ como fonte de energia vem sendo abordada desde a década XVI, quando Francis Bacon sugeriu o uso do hidrogênio como um sistema de armazenamento de energia. Em 1874 Jules Verne reconheceu que o carvão é um suprimento finito e viu no hidrogênio, derivado da eletrólise da água, a possibilidade de “a água ser o carvão do futuro”. Posteriormente, em 1930 Rudolf Erren sugeriu reduzir as emissões automotivas e as importações de petróleo através do uso de hidrogênio como combustível de transporte. Em 2003, o presidente Jorge W. Bush propôs um financiamento de US\$ 1,2 bilhão em pesquisa para que os Estados Unidos pudessem liderar o mundo no desenvolvimento de automóveis limpos e movidos a hidrogênio (TURNER, 2004).

Segundo pesquisa da Hydrogen Generation Market, a estimativa para a geração de hidrogênio no mercado global era de US\$ 135,5 bilhões em 2018, com prospecção de atingir US\$ 199,1 bilhões até 2023, estimando uma taxa de crescimento anual composta de 8,0%. Esse crescimento pode ser atribuído à crescente demanda por hidrogênio em refinarias de petróleo e gás e ao aumento no interesse da utilização de células de combustível nos setores de transporte e geração de energia (MARKETSANDMARKETS, 2018).

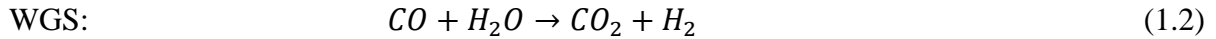
O hidrogênio é o elemento químico mais abundante e mais leve existente. A sua combustão gera apenas água e calor (AHMED; KRUMPELT, 2001). Além disso, possui um teor energético em peso cerca de três vezes superior ao da gasolina, sendo o maior entre os

combustíveis comuns. Ele é comumente utilizado em processos importantes, como o refino de petróleo, a síntese de amônia e de metanol, e outras reações de hidrogenação (SAAVEDRA et al., 2016). Entretanto, esse gás não é encontrado livre na natureza, mas pode ser produzido através de diversas matérias-primas, incluindo combustíveis fósseis, energia nuclear, eletrólise da água e biocombustíveis (SUN; WANG, 2014). De forma geral, para suprir a demanda de hidrogênio, a indústria química produziu em 2015 mais de 50 milhões de toneladas deste gás, predominantemente a partir da energia fóssil usando reforma a vapor do metano proveniente do gás natural (reação 1.1) (SAAVEDRA et al., 2016). Porém, a substituição dos combustíveis fósseis na geração de H₂ por matérias-primas renováveis é muito atraente do ponto de vista ambiental.



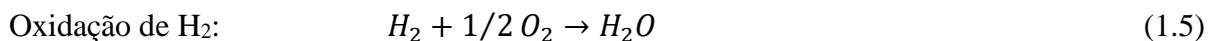
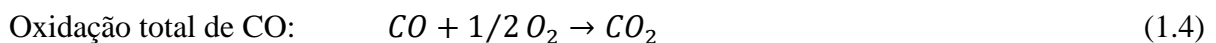
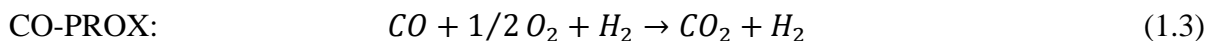
O H₂ pode ser convertido em eletricidade por um dispositivo eletroquímico conhecido como célula à combustível. As células podem ser usadas em pequena ou grande escala e operam continuamente na presença de hidrogênio e oxigênio. Neste sentido, gases ricos em H₂ podem ser empregados como combustível em células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs, do inglês proton exchange membrane fuel cells) (GUTIERREZ et al., 2011), que possui alta eficiência, ampla gama de aplicações e seus únicos subprodutos são a energia e a água. No entanto, o monóxido de carbono, que inevitavelmente se apresenta nas misturas de gás de reforma, é um forte veneno para o sistema de PEMFC em baixas temperaturas (KONSOLAKIS, 2016). Visando diminuir a concentração de CO e aumentar a de H₂, as reações de reforma de combustíveis fósseis ou biocombustíveis tem sido realizadas em combinação com a reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês water-gas shift) (reação 1.2) (AYASTUY et al., 2010). Na corrente gasosa resultante da reação de reforma seguida da reação de WGS a concentração de CO é de cerca de 1% (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2006). Para determinados fins, como a aplicação em PEMFC, essa concentração de CO ainda é elevada. Na faixa de temperatura de operação da PEMFC, mais especificamente entre 80 °C e 200 °C, o CO pode se adsorver fortemente sobre a superfície de catalisadores à base de platina, empregados como ânodos destas células, bloqueando seus sítios ativos e impedindo, assim, que a reação de interesse se processe (LAGUNA et al., 2010). Por esta razão, busca-se diminuir a concentração de CO em correntes ricas de hidrogênio a níveis toleráveis. Em

particular, para catalisadores de PtRu, a concentração de CO não deve ultrapassar 50 ppm (SAAVEDRA et al., 2016).



1.2. Oxidação Preferencial de CO

A reação de oxidação preferencial de CO (CO-PROX, do inglês preferential oxidation of CO) (reação 1.3) tem sido considerada um dos métodos mais simples e de baixo custo para alcançar concentrações aceitáveis de CO em correntes ricas em hidrogênio (BION et al., 2008; KONSOLAKIS, 2016; MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2006). A reação de CO-PROX consiste na oxidação de CO a CO₂ (reação 1.4), sem que ocorra a simultânea oxidação do H₂ a H₂O (reação 1.5) (BION et al., 2008). Os catalisadores utilizados nesta etapa devem satisfazer uma série de requisitos, tais como temperatura de operação entre 80 °C e 200 °C, alta atividade e seletividade para a oxidação de CO a CO₂, mesmo na presença de altas concentrações de H₂, e tolerância a CO₂ e H₂O presentes na corrente de alimentação. Além disso, os catalisadores devem ser estáveis ao longo do tempo de reação (GURBANI et al., 2009; MACIEL; BELGACEM; ASSAF, 2011).



A reação de CO-PROX tem sido extensivamente estudada em catalisadores à base de metais nobres (Pt, Rh, Ru, Pd, Ir) suportados em óxidos inorgânicos. O catalisador convencional é Pt/ γ -Al₂O₃, embora diferentes tipos de compostos se mostrem eficientes para a reação. Em particular, alguns autores têm demonstrado que materiais à base de Au são capazes de oxidar seletivamente CO a CO₂ em baixa temperatura (CARGNELLO et al., 2010; CHANG; CHEN; SASIREKHA, 2008; SCHUBERT et al., 2001). No entanto, o elevado custo dos metais

nobres tem estimulado a busca por catalisadores alternativos (MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2005). Catalisadores à base de metais não-nobres, especialmente Cu, têm recebido muita atenção por exibirem elevada atividade e seletividade na oxidação de CO (AVGOUROPOULOS et al., 2001; GURBANI et al., 2010; LIU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 1995; LUO et al., 1997; MACIEL; BELGACEM; ASSAF, 2011). Mariño, Descorme e Duprez (2005) investigaram o efeito da natureza de metais de transição na reação de CO-PROX sobre 1% M/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ (M = Co, Cr, Cu, Ni, Zn). O catalisador à base de Cu mostrou um comportamento muito superior aos demais, com conversão máxima de CO em temperaturas em torno de 150 °C. Esses autores também estudaram o desempenho de catalisadores contendo 3% de Cu dispersos em diferentes suportes (CeO₂, SiO₂-Al₂O₃, La₂O₃ e MgO). Baixas conversões de CO foram obtidas em suportes somente ácidos (SiO₂-Al₂O₃) ou somente básicos (La₂O₃, MgO), enquanto altas conversões de CO foram atingidas empregando-se óxido de cério (CeO₂), que é um suporte básico e redutível (MARIÑO; DESCORME; DUPREZ, 2005).

1.3. Catalisadores de CuO/CeO₂

Os catalisadores de CuO/CeO₂ começaram a ser investigados em 1993 por Soria e colaboradores (SORIA et al., 1993). Os autores relataram interações significativas entre o CeO₂ e os íons metálicos depositados em sua superfície, e propuseram que a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de cério facilitou a incorporação de íons Cu²⁺ ao suporte. Posteriormente, em 1995, Liu e Flytzani-Stephanopoulos (LIU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 1995) introduziram o sistema CuO/CeO₂ para a oxidação catalítica de CO e CH₄. Foi observada uma atividade catalítica extraordinária, atribuída à forte interação entre o cobre e o óxido de cério do tipo fluorita. Seguindo estes estudos pioneiros, até o ano de 2015 mais de 1500 artigos foram publicados relacionando as propriedades de catalisadores de CuO/CeO₂ ao seu desempenho catalítico (KONSOLAKIS, 2016).

Os materiais constituídos de cobre e céria são empregados em uma ampla variedade de aplicações energéticas e ambientais, devido às suas características catalíticas singulares e ao menor custo quando comparados com os catalisadores baseados em metais nobres. Em particular, catalisadores de CuO/CeO₂ têm se mostrado como alternativas com

grande potencial para os catalisadores de metais nobres em muitas aplicações catalíticas, envolvendo reações como: oxidação de compostos orgânicos voláteis, reação de deslocamento gás-água, oxidação de CO em baixa temperatura, hidrogenação de CO₂ para síntese de metanol, reforma a vapor de álcoois e/ou hidrocarbonetos, redução catalítica seletiva de NO_x, oxidação de fuligem e decomposição de óxido nitroso (KONSOLAKIS, 2016).

Reporta-se que o CeO₂ é um suporte ativo em catalisadores aplicados a reações de oxidação e esta atividade se deve às suas propriedades estruturais. Este óxido apresenta um comportamento redox, permitindo alta mobilidade de oxigênio e aumentando, dessa forma, a troca de oxigênio com o meio (AYASTUY et al., 2006; LAGUNA et al., 2010). Na última década, catalisadores de CuO suportados em CeO₂ têm sido propostos como candidatos promissores para a reação de CO-PROX (AVGOUROPOULOS et al., 2001; AYASTUY et al., 2010; MACIEL et al., 2011, 2012a, 2012b; MACIEL; BELGACEM; ASSAF, 2011; MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2006). A combinação de céria e cobre estabelece um sistema único de propriedades responsáveis pelo bom desempenho de catalisadores de CuO/CeO₂ na reação de oxidação de CO. A excelente performance do sistema binário CuO/céria, envolve os seguintes fatores (KONSOLAKIS, 2016):

- (i) a interação entre os pares redox Cu²⁺/ Cu¹⁺ e Ce³⁺/Ce⁴⁺;
- (ii) a presença de defeitos no óxido de cério, como as vacâncias de oxigênio;
- (iii) a redutibilidade superior dos compostos de CuO-céria em comparação com os de contrapartes individuais;
- (iv) os efeitos geométricos ou de ligação induzida pela interação do metal com o suporte;
- (v) a reatividade interfacial, ou seja, a atividade única que é aumentada na interface entre o metal e o suporte.

A compreensão comum do comportamento redox na oxidação de CO, reportada por Wang e colaboradores (WANG et al., 2016), está representada nas equações 1.6 a 1.10:





Segundo esses autores, o mecanismo redox sobre catalisadores CuO-CeO₂ consiste em: (1) o CO abstrai um O²⁻ do CuO e é oxidado a CO₂. Simultaneamente, esta reação resulta na formação de 2Cu¹⁺ (equação 1.6) e/ou Cu⁰ (equação 1.7); (2) o Cu¹⁺ ou Cu⁰ recém formados são reoxidados pelo Ce⁴⁺ do CeO₂, formando Cu²⁺ e Ce³⁺ (equações 1.8 e 1.9) e, por fim, (3) o ânion Ce³⁺ é reoxidado a Ce⁴⁺ pelo oxigênio da alimentação dos gases reacionais (equação 1.10). Assim, completa-se o ciclo redox e o catalisador volta ao seu estado inicial (CuO-CeO₂). Dessa forma, ambos os pares redox, Cu²⁺/Cu¹⁺ e/ou Cu²⁺/Cu⁰ e Ce⁴⁺/Ce³⁺, participam diretamente do mecanismo reacional e ambos metais, Cu e Ce, trabalham de forma cooperativa (WANG et al., 2016). A propriedade redox desses materiais resulta, portanto, da interação entre CuO e CeO₂ na região de fronteira ou interface entre eles e é altamente dependente do método de síntese empregado. Modificações estruturais e morfológicas significativas são induzidas pela rota de síntese. Em geral, a formação de nanomateriais com grande área superficial e alta concentração de vacâncias de oxigênio promovem a interação entre o Cu e a céria, o que, por sua vez, facilita a formação de espécies oxidadas de cobre, altamente ativas, resultantes dos ciclos redox (KONSOLAKIS, 2016). Diferentes métodos de síntese podem levar a distintas dispersões de CuO sobre CeO₂ (GURBANI et al., 2010), impactando diretamente na interface entre CuO e CeO₂ e, conseqüentemente, no desempenho catalítico destes materiais na oxidação de CO. Diante da promissora aplicação desses catalisadores, diversos autores tem investigado diferentes métodos de síntese a fim de se obter catalisadores com elevada interface entre CuO e CeO₂ (AYASTUY et al., 2010; SCIRÈ et al., 2012; WANG et al., 2016). A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; CECILIA et al., 2017; GURBANI et al., 2009, 2010; LIU; ã; ZHENG, 2008; LIU; ZHOU; ZHENG, 2007; MACIEL et al., 2012b) em que os autores avaliaram o impacto do método de síntese na performance de catalisadores CuO/CeO₂ aplicados na reação de CO-PROX. Analisando os dados, observa-se que, no geral, os materiais pesquisados apresentaram percentual de cobre superiores a 5%. Nesses trabalhos, explorou-se,

além dos métodos de síntese, distintos agentes precipitantes e condições reacionais, como a razão de gases na alimentação reacional e a razão de massa por vazão (W/F, do inglês weight per flow). Foram obtidos diferentes resultados de performance catalítica. Em dois trabalhos (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; MACIEL et al., 2012b) avaliou-se, além do método de síntese, variadas quantidades de cobre nas amostras. Nesses trabalhos os catalisadores contendo 1,25% e 2,5% exibiram performances superiores em relação àquelas dos materiais com 5% e 4%, respectivamente. Comparando-se os estudos apresentados na Tabela 1, torna-se evidente a dificuldade em identificar um método adequado de síntese de materiais de cobre e a necessidade de explorar e comparar diferentes métodos de síntese, empregando-se teores de Cu abaixo de 5%.

Tabela 1 - Comparação de trabalhos publicados na literatura utilizando diferentes métodos de síntese de catalisadores de CuO/CeO₂.

Artigo	Cu (%)	Métodos de Síntese Utilizados	Razão de H₂/CO/O₂ na reação	Razão W/F (g·s/cm³)	Melhor catalisador
(AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005)	2,5 a 4%	CNU, CP-Na ₂ CO ₃ , citrato hidrotérmico e IMP	50/1/1,25	0,03	2,5% CNU
(LIU; ZHOU; ZHENG, 2007)	5%	CP-KOH, quelante, ácido cítrico e secagem com etanol	50/1/1	0,03	Quelante
(LIU; ã; ZHENG, 2008)	5%	CP-KOH, CP-KOH inversa e IMP	50/1/1	0,03	CP-KOH
(GURBANI et al., 2009, 2010)	7%	CNU, CP-Na ₂ CO ₃ , DP-Na ₂ CO ₃ , IMP e sol-gel	60/1/1	0,03	IMP
(MACIEL et al., 2012b)	1,25 e 5%	CP-NH ₄ OH e DP-ureia	60/4/2	0,17	1,25% CP-NH ₄ OH
(CECILIA et al., 2017)	6%	CNU, calcinação dos nitratos, resfriamento-desidratação, PMMA, DP-NaOH, DP-ureia	50/1,25/1,25	0,18	PMMA

Onde CNU: Combustão nitrato-ureia; CP: Co-precipitação; DP: Deposição-Precipitação; IMP: Impregnação; PMMA: Template de microesferas de polimetilmetacrilato.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na reação de CO-PROX sobre catalisadores de CuO/CeO₂, a oxidação de CO é, provavelmente, governada pelas características da superfície de contato entre o suporte e o CuO, ou seja, as propriedades interfaciais. Em contraste, a oxidação de H₂ possivelmente ocorre quando a redução é propagada para as nanopartículas de óxido de cobre, localizadas, eventualmente, longe da interface entre os dois óxidos. Dessa forma, a oxidação de H₂ pode ser mais dependente das propriedades específicas (como tamanho e forma) das nanopartículas de óxido de cobre dispersas. Esse caminho reacional possibilita a separação entre dois tipos de sítios ativos, que podem estar envolvidos durante as reações de oxidação de CO e de H₂ sobre esse tipo de sistema sob condições de CO-PROX. Essa diferença de sítios pode levar ao controle das propriedades catalíticas e a projeção de sistemas para esta aplicação. No entanto, outros autores têm argumentado sobre a possibilidade de uma competição entre o H₂ e o CO pelos mesmos sítios (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2013).

Adicionalmente, o estado de oxidação do cobre tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos desde 1995, quando Liu e Stephanopoulos (LIU; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 1995) propuseram que as espécies de Cu¹⁺, estabilizadas pela interação redox entre o CuO e CeO₂, fornecem sítios superficiais para a quimissorção de CO. Neste contexto, Cecília e colaboradores (CECILIA et al., 2017) estudaram as especiações químicas desse sistema de catalisadores e observaram que um aumento da temperatura de reação provoca uma transformação gradual das espécies de cobre (Cu²⁺ para Cu¹⁺ e Cu⁰). Ou seja, em baixas temperaturas, o Cu²⁺ é a espécie predominante, por outro lado, na faixa de 95 °C a 165 °C, ocorre uma redução parcial das espécies de Cu²⁺ para Cu¹⁺, acima dessa temperatura, as espécies de cobre foram reduzidas a Cu⁰, o que segundo os autores favorece a oxidação do hidrogênio (CECILIA et al., 2017).

Dessa forma, a determinação da estrutura superficial de sítios ativos ainda consiste em uma tarefa desafiadora, devido à formação de diferentes espécies interagentes, defeitos superficiais (por exemplo, vacâncias de oxigênio) e perturbações eletrônicas, que poderiam coexistir em sistemas metálicos complexos suportados sob condições reais de trabalho. Adicionalmente, existem pontos de vista diferentes sobre o estado do óxido de cobre no sistema CuO/CeO₂. Alguns pesquisadores acreditam que o óxido de cobre é altamente disperso na superfície do suporte de CeO₂, por outro lado, outros pensam que existe uma solução sólida Cu-Ce-O ou uma combinação desses dois últimos (JUNG et al., 2007). Além disso, as partículas de cobre de vários tamanhos e formas podem estar em contato com o suporte

óxido sob condições de reação. Portanto, devem ser esperadas interações metal-suporte de diferentes extensão e natureza (geométricas ou eletrônicas), resultando assim em uma grande dificuldade para elucidar a origem dos efeitos catalíticos e estabelecer uma correlação definitiva entre estrutura e atividade (KONSOLAKIS, 2016).

1.4. Catalisadores de CuO/CeO₂ promovidos com metais nobres

Materiais de CuO/CeO₂ apresentam baixo custo e são em geral mais ativos e mais seletivos em relação aos constituídos por metais nobres (KONSOLAKIS, 2016) e, especificamente em comparação com catalisadores de Pt, são ativos em temperaturas significativamente mais baixas (AYASTUY et al., 2010). Catalisadores de Pt são considerados robustos para reações de oxidação porque operam em temperaturas elevadas e promovem reações paralelas, sendo pouco seletivos à formação de um determinado produto. No entanto, eles são resistentes à água, que, juntamente com CO₂, pode estar presente em correntes de alimentação ricas em H₂ (AYASTUY et al., 2006). De acordo com a literatura, a existência de CO₂ e H₂O afeta a atividade catalítica de CuO/CeO₂ na reação de CO-PROX (KO et al., 2006). Em particular, estes materiais são gradualmente desativados durante a reação, o que limitaria a sua utilização sob condições reais de operação da reação de CO-PROX (FONSECA et al., 2012). Ainda, esse catalisador também é altamente sensível à temperatura e é ativo apenas em uma faixa de temperatura estreita (JUNG et al., 2007). Uma possibilidade para contornar esses problemas seria a adição de um metal nobre ao catalisador de CuO/CeO₂ para obtenção de um catalisador bimetálico à base de cobre suportado em CeO₂, visto que catalisadores bimetálicos têm mostrado melhores desempenhos em reações de CO-PROX em comparação com os respectivos homólogos monometálicos. Os catalisadores bimetálicos podem apresentar melhor atividade, seletividade e/ou estabilidade, decorrentes de mudanças nas propriedades eletrônicas e/ou geométricas do material (MOSCU; SCHUURMAN; MEUNIER, 2016; MOZER et al., 2009).

O impacto da adição de 0,05% de metais nobres (Pt, Pd e Ru) ao catalisador de 5% CuO/CeO₂ foi estudado por Jung e colaboradores. O catalisador promovido com Pt apresentou a melhor atividade na reação de oxidação seletiva de CO, sendo essa melhora atribuída à forte interação existente entre Pt e CuO/CeO₂. Por outro lado, a adição de Pd e Ru

ao CuO/CeO₂ desfavoreceu a conversão de CO e levou à formação preferencial de água (JUNG et al., 2007). Kugai e colaboradores observaram que a adição de Cu a Pt modificou a estrutura eletrônica e/ou geométrica da Pt, o que enfraqueceu a quimissorção de CO e forneceu sítios de quimissorção de O₂. Os resultados mostraram que a estrutura de Pt-Cu é crítica para o desempenho catalítico (KUGAI et al., 2013a).

Complementarmente, catalisadores à base de Au e Cu vêm sendo investigados em reações de oxidação (FONSECA et al., 2012; GAMBOA-ROSALES et al., 2011; LEE; CHEN, 2016; MALECKA; RAJSKA, 2010; MOZER et al., 2009). Lee e Chen estudaram a influência da adição de CuO em catalisadores de 1% Au/CeO₂ na reação de CO-PROX e observaram um aumento da conversão de CO e da seletividade à formação de CO₂ em baixas temperaturas (LEE; CHEN, 2016), em concordância com o que havia sido publicado na literatura anteriormente por Fonseca e colaboradores (FONSECA et al., 2012). Em outro estudo, Mozer e colaboradores exploraram o efeito da adição de diferentes quantidades de Cu (0,5, 1 e 2,5%) ao catalisador de 2,5% Au/Al₂O₃ na reação de CO-PROX. De maneira geral, a adição de Cu resultou em aumento da seletividade para a oxidação de CO e diminuição no consumo de H₂. Entretanto, um excesso de cobre levou ao bloqueio dos sítios ativos de ouro. O catalisador de 2,5% Au–0,5% Cu/Al₂O₃ apresentou o melhor desempenho frente aos demais materiais (MOZER et al., 2009). A superioridade dos materiais contendo Au e Cu tem sido interpretada em termos de efeitos sinérgicos resultantes da interação entre esses dois metais. Liu e colaboradores atribuiu o efeito sinérgico a mudanças nos estados eletrônicos de ouro e cobre e a existência de um mecanismo bifuncional em baixas temperaturas, onde o oxigênio é ativado no Cu e o CO é ativado e adsorvido nas partículas de Au. Como resultado, a reação ocorre na interface entre o Au e o Cu. Portanto, o contato próximo entre os átomos de Au e Cu é necessário para alta atividade e seletividade em um catalisador bimetálico de Au-Cu (LIU et al., 2011). Entretanto, ainda existem muitas questões em aberto envolvendo a relação entre o desempenho catalítico destes materiais na reação de CO-PROX e suas propriedades (POTEMKIN et al., 2014). Além disso, segundo Haruta e colaboradores, apesar do número de trabalhos sobre Au que investigam a correlação entre a sua estrutura e as propriedades eletrônicas superficiais, falta ainda compreender claramente a relação entre o tamanho de partículas e a interação metal-suporte na atividade catalítica das nanopartículas de Au (ISHIDA et al., 2016).

O contínuo desenvolvimento de catalisadores à base de Cu promovidos com metais nobres dispersos em óxido de cério e a aplicação destes materiais na oxidação preferencial do CO, como meio de purificação de correntes de hidrogênio para posterior emprego em células a combustível, são de grande interesse e relevância em função do considerável potencial de aplicação industrial destes materiais. Para que isso seja viabilizado técnica e economicamente, vários aspectos da reação de CO-PROX sobre catalisadores à base de CuO/CeO₂ precisam ser investigados e o emprego de metais nobres precisa ser otimizado.

Em estudos desenvolvidos anteriormente no nosso grupo, Assaf e colaboradores (MACIEL et al., 2011, 2012a, 2012b; MACIEL; BELGACEM; ASSAF, 2011) investigaram a influência do percentual de Cu, o efeito do suporte e do método de síntese de catalisadores de CuO/CeO₂ na reação de CO-PROX. Embora muitos progressos tenham sido alcançados nestes estudos, as propriedades redox de catalisadores de CuO/CeO₂, a interação dos reagentes, especialmente o CO, com a superfície desses materiais e o desempenho destes catalisadores na reação de CO-PROX em condições reais de operação (na presença de CO₂ e H₂O na corrente de alimentação) ainda não foram explorados. A investigação destes aspectos é muito importante, podendo impactar na viabilização da aplicação industrial de catalisadores de CuO/CeO₂ à reação de CO-PROX. Isso justifica a continuidade dos trabalhos nesta área de pesquisa do grupo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral dessa tese de doutorado foi o estudo da reação de CO-PROX sobre catalisadores de CuO/CeO₂ e CuO/CeO₂ promovidos com Au e Pt com o objetivo de identificar o catalisador mais promissor para ser aplicado na reação e estudar o impacto da interação cobre-céria e da composição da fase metálica no desempenho desses materiais.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Avaliar o impacto do método de síntese na interação cobre/céria através da síntese de catalisadores com cerca de 2% de CuO suportados em CeO₂ por quatro diferentes métodos: co-precipitação com hidróxido de amônio, deposição-precipitação utilizando hidróxido de amônio ou ureia como agentes precipitantes e impregnação;
- b) Estudar a influência da composição da fase metálica, com teor de Cu variando entre 1% e 3%, nas propriedades estruturais, na especiação química e na atividade de materiais de CuO/CeO₂ sintetizados por dois métodos de síntese distintos: co-precipitação e impregnação;
- c) Avaliar o efeito da adição de 0,5-1% de Au e Pt nas propriedades e desempenho de catalisadores de CuO/CeO₂;
- d) A partir dos materiais de Pt-CuO/CeO₂ e Au-CuO/CeO₂ mais promissores à reação de CO-PROX ideal, investigar o efeito da adição de CO₂ e H₂O na corrente de alimentação no desempenho catalítico e nas propriedades dos materiais;
- e) Ao longo de todo o trabalho, caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas, com o propósito de correlacionar suas propriedades com o desempenho na reação de oxidação preferencial de CO.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Preparação do suporte de CeO₂

O suporte de óxido de cério (IV) (CeO₂) foi preparado pelo método de precipitação. 5,8 mL de uma solução de nitrato de cério (III) (Ce(NO₃)₃.6H₂O, 99,999%, Sigma-Aldrich) 1,0 mol/L foi adicionada lentamente a 10,0 mL de uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH, 27%, Synth) 0,5 mol/L, sob agitação vigorosa e aquecimento de 60 °C. A mistura resultante permaneceu sob agitação, a 60 °C por 4 h. Após esse período, o hidróxido de cério precipitado foi centrifugado a 6000 rpm durante 4 min e lavado com água deionizada sucessivas vezes, até atingir pH neutro. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 80 °C por 12 h e calcinada durante 4 h sob vazão de 100 mL/min de ar medicinal, resultando na formação de óxido de cério. Nesta etapa, a temperatura foi aumentada gradualmente desde a temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 3 °C/min.

3.1.2. Preparação dos catalisadores de CuO/CeO₂

Os catalisadores de cobre com teor mássico entre 1 e 3% foram sintetizados pelos métodos de co-precipitação com hidróxido de amônio (CPA), deposição-precipitação (DP) utilizando hidróxido de amônio (DPA) ou ureia (DPU) como agentes precipitantes, e impregnação (IMP). Na seção 4, os materiais com 1, 2 e 3% de cobre disperso em CeO₂ são chamados de XCPA e XIMP, sendo X o teor mássico nominal de cobre.

3.1.2.1. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO₂ pelo método de co-precipitação

Neste método, para o catalisador com teor nominal de cobre de 2%, adicionou-se 4,8 mL de uma solução de nitrato de cobre (II) (Cu(NO₃)₂.2,5H₂O, 99,7%, J.T.Baker) 0,065 mol/L a 2,9 mL de uma solução de Ce(NO₃)₃ 2,0 mol/L. A quantidade de solução de Cu(NO₃)₂ empregada na síntese variou entre 2,4 mL e 7,2 mL, de acordo com a porcentagem

em massa nominal de cobre no catalisador de CuO/CeO₂, que, por sua vez, variou de 1 a 3%. A solução de nitrato de cobre e nitrato de cério foi gotejada em 10,0 mL de uma solução de NH₄OH 0,5 mol/L, sob agitação vigorosa e aquecimento de 60 °C. A mistura resultante permaneceu sob agitação, a 60 °C por 4 h. Após esse período, as espécies precipitadas foram centrifugadas a 9000 rpm por 5 min e lavadas com água deionizada sucessivas vezes, até atingir pH neutro. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 80 °C por 12 h e calcinada durante 4 h sob vazão de 100 mL/min de ar medicinal, gerando CuO/CeO₂. Nesta etapa, a temperatura foi aumentada gradualmente desde a temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de 3 °C/min.

3.1.2.2. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO₂ pelo método de deposição-precipitação

Adicionou-se 5,0 mL de uma solução de nitrato de cobre 0,065 mol/L a 1 g de CeO₂. A mistura foi aquecida a 80 °C sob agitação vigorosa. Após 20 min de homogeneização da mistura, adicionou-se 0,3 mL de uma solução de NH₄OH 0,26 mol/L para a amostra DPA ou 31,0 mL de uma solução de ureia ((NH₂)₂CO, 99,0 – 100,5 %, Synth) 1,0 mol/L para a amostra DPU. Após 4 h de envelhecimento, a suspensão foi centrifugada a 9000 rpm por 5 min e lavada com água deionizada sucessivas vezes, até que o sobrenadante se tornou límpido. O sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 12 h e então calcinado durante 4 h sob vazão de 100 mL/min de ar medicinal. Nesta etapa, a temperatura foi aumentada gradualmente desde a temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de 3 °C/min.

3.1.2.3. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO₂ pelo método de impregnação

Neste método, para o catalisador com teor nominal de cobre de 2%, agitou-se 9,0 mL de uma solução de nitrato de cobre 0,034 mol/L por 30 min em um evaporador rotativo a 60 rpm para homogeneização. A quantidade de solução de Cu(NO₃)₂ empregada na síntese variou entre 5,0 mL e 14,0 mL, de acordo com a porcentagem em massa nominal de cobre no catalisador de CuO/CeO₂, que, por sua vez, variou de 1 a 3%. Depois da etapa inicial de homogeneização, adicionou-se 1 g de CeO₂ à solução de nitrato de cobre, ainda sob agitação de 60 rpm. Após 1 h de homogeneização, a mistura resultante foi colocada em um banho de aquecimento a 60 °C, mantendo-se a agitação de 60 rpm, e permaneceu nestas condições até que grande parte da umidade deixou a amostra. Então, o material foi transferido para uma estufa

a 80 °C, onde permaneceu por 12 h para a sua secagem completa. Na sequência, ele foi submetido à calcinação durante 4 h sob vazão de 100 mL/min de ar medicinal. Nesta etapa, a temperatura foi aumentada gradualmente desde a temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de 3 °C/min.

3.1.3. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO₂ promovido com ouro

O catalisador bimetálico Au-CuO/CeO₂ foi sintetizado por um método de síntese livre de surfactante baseado no método utilizado por Martin e colaboradores (MARTIN et al., 2010). Os materiais com teor nominal de 0,50 e 0,75% em massa de ouro disperso em CuO/CeO₂ são chamados de XAuCu, onde X corresponde a quantidade teórica em massa de ouro utilizada.

Neste método, uma suspensão coloidal de nanopartículas (NP) de ouro sem surfactante é depositada na superfície do material Cu/céria. Em um procedimento típico para preparar a suspensão coloidal de nanopartículas de ouro, 200 µL de uma solução aquosa de 50 mmol/L de cloreto de ouro (III) (AuCl₃, 99,9%, Strem Chemicals Int.) e 50 mmol/L de ácido clorídrico (HCl, JT Baker) foi adicionada a um frasco de vidro com 19,2 mL de água. Então, adicionou-se de uma vez 600 µL de uma solução aquosa contendo 50 mmol/L de boro-hidreto de sódio (NaBH₄, Sigma-Aldrich) e 50 mmol/L de hidróxido de sódio (NaOH, Sigma-Aldrich), sob agitação para uniformidade da mistura por um minuto em um agitador mecânico. O volume total da solução aquosa foi controlado para ser 20 mL. O número de moles de HCl, NaOH e NaBH₄ foi alterado no método de síntese com o objetivo de encontrar uma condição adequada para ter nanopartículas de ouro menores e mais homogêneas.

Para obter o material de Au-CuO/CeO₂, o catalisador 2CPA foi sintetizado novamente para essa etapa e denominado aqui de 2Cu. Então, esse material foi adicionado a uma solução de HCl 0,5 mmol/L (100 mg de catalisador para 10 mL de solução de HCl) sob agitação vigorosa durante 3 h. Em seguida, a suspensão coloidal de nanopartículas de ouro foi acrescentada à mistura, ainda sob agitação vigorosa. O pH foi mantido constante em 7. Após 1 h nesta condição, a mistura resultante foi centrifugada a 20000 rpm durante 15 min e lavada com água deionizada. O sólido foi seco a 80 °C durante a noite.

3.1.4. Síntese dos catalisadores de CuO/CeO₂ promovidos com platina

Os catalisadores bimetálicos de Pt-CuO/CeO₂ foram sintetizados por dois métodos diferentes: um método usando álcool como agente redutor (PtCuA), baseado em Spinacé e colaboradores (ANTONIASSI et al., 2017), e um método comumente empregado de impregnação (PtCuI) (HONG; SUN, 2016). Para essa etapa, o catalisador 2CPA foi re-sintetizado e chamado de 2Cu. Os materiais com teor nominal de 0,50% em massa de platina dispersa em CuO/CeO₂ são chamados 0.5PtCuX, onde X corresponde ao método de síntese, sendo A para o método de redução alcoólica e I para impregnação. Além disso, foi sintetizado o catalisador contendo 0,50% em massa de Pt suportado em CeO₂ pelo método de redução com álcool, que foi nomeado de 0.5PtA.

3.1.4.1. Síntese dos catalisadores de Pt-CuO/CeO₂ pelo método de redução com álcool

O método *PtCuA* foi executado utilizando uma solução de precursor de Pt, o catalisador de Cu/céria como suporte, o etilenoglicol como solvente e agente redutor e o KBr como agente estabilizante na formação de nanopartículas de Pt. Em um procedimento típico, adicionou-se 200 mg de catalisador 2Cu a 60 mL de uma solução contendo EG/água (3/1, v/v). A mistura foi aquecida até 120 °C sob agitação vigorosa. Quando esta temperatura foi atingida, adicionou-se 30% em peso de 0,05 mL de uma solução de ácido cloroplatínico 61 mmol/L (H₂PtCl₆.6H₂O, Sigma-Aldrich). A mistura resultante foi mantida sob refluxo durante 20 min. Em seguida, adicionou-se rapidamente 0,366 g de KBr (razão molar Br⁻: Pt de 300: 1) e a mistura foi mantida sob refluxo durante mais 20 min. Na sequência, os 70% em peso restante da solução precursora de Pt foram rapidamente adicionados e a reação prosseguiu por mais 150 min sob refluxo. Finalmente, a mistura foi centrifugada e o sólido obtido foi lavado com água deionizada para remover as impurezas e seco a 80 °C durante 2 h. Para o catalisador 0.5PtA foi adicionado 200 mg de CeO₂ à solução de EG e água ao invés de 2Cu.

3.1.4.2. Síntese do catalisador de Pt-CuO/CeO₂ pelo método de impregnação

O catalisador *PtCuI* foi sintetizado em um evaporador rotativo. A síntese consistiu em adicionar 1 g do catalisador 2Cu conforme preparado a 10 mL de solução de

2,6 mmol/L de H_2PtCl_6 sob agitação a 50 rpm e em um banho de água a 70 °C. A mistura foi mantida nestas condições até a amostra estar parcialmente seca. Depois disso, a amostra foi seca a 100 °C durante a noite.

Os métodos de síntese e as nomenclaturas dos catalisadores investigados neste trabalho estão organizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Métodos de síntese e nomenclaturas dos catalisadores investigados no presente trabalho.

Catalisador	Método de Síntese	Nomenclatura
CuO/CeO ₂	Co-precipitação com hidróxido de amônio	CPA
	Deposição-precipitação com hidróxido de amônio	DPA
	Deposição-precipitação com ureia	DPU
	Impregnação	IMP
CuO/CeO ₂	Co-precipitação com hidróxido de amônio - bimetálicos	2Cu
Au-CuO/CeO ₂	Livre de surfactante	AuCu
Pt-CuO/CeO ₂	Impregnação	PtCuI
	Redução com álcool	PtCuA
Pt/CeO ₂	Redução com álcool	PtA

Fonte: Arquivo pessoal.

3.2. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

3.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é utilizada para estudar o perfil de perda de massa durante o tratamento térmico dos hidróxidos precursores dos catalisadores sob atmosfera de ar sintético. Através da análise das zonas de perda de massa evidenciadas no gráfico de ATG, é possível definir a temperatura necessária para a degradação de nitratos e outros compostos utilizados em síntese, possibilitando assim determinar a temperatura de calcinação das amostras.

Esta análise foi realizada utilizando um equipamento Simultaneous TG-DTA Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, Shimadzu. Em um experimento típico, aproximadamente 10 mg de amostra foram colocados em um cadinho e aquecidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de 10 °C/min, sob uma vazão de ar sintético de 50 mL/min (20% O₂/N₂). Com o aumento da temperatura, a perda de massa resultante foi aferida com o auxílio de uma micro balança, localizada no interior do equipamento.

3.2.2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

A análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS, do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy) é uma técnica analítica que consiste em investigar a energia dos fótons, característica de cada elemento, transmitida pela amostra.

Esse método foi empregado para estimar a quantidade de cobre presente nos catalisadores de cobre suportado em CeO₂ investigados aqui. A análise de EDS foi realizada no equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) FEI Magellan 400 L acoplado ao espectrômetro de raios X, usando 25 kV de tensão de aceleração em 5 regiões distintas de cada amostra, com um aumento de cerca de 500 vezes de magnificação.

3.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica que permite a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes numa amostra. Neste método, o material é atingido com um feixe de raios X que interage com os átomos da amostra provocando transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos. Essas transições resultam na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada.

A análise de FRX foi realizada para o conjunto de catalisadores bimetálicos em um espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720, que permite a análise qualitativa e quantitativa de elementos com pesos atômicos entre o Na e o Urânio. Este equipamento possui um tubo de raios X com ânodo de Rh que opera entre 5-50 kV e 1-1.000 µA.

3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada para identificar a estrutura cristalina de um material através de efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X.

O fenômeno pode ser representado pela Lei de Bragg (equação 3.1).

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \text{sen} (\theta) \quad (3.1)$$

Em que:

n = número natural;

λ = comprimento de onda da radiação de cobre (0,15406 nm);

θ = ângulo de incidência (ângulo de Bragg), em graus;

d = distância interplanar da família de planos especificada pelos Índices de Miller hkl , em nm.

Na análise de um difratograma de um material cristalino em pó, evidenciam-se picos, que são interpretados em termos das distâncias interplanares, composição, pureza e grau de cristalinidade. A largura dos picos a meia altura está associada ao diâmetro médio de cristalito. O tamanho médio dos cristalitos (\emptyset) pode ser calculado através da equação de Scherrer (equação 3.2) (SCHERRER, 1918).

$$\emptyset = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos (\theta)} \quad (3.2)$$

Em que:

k = constante que depende da forma das partículas (considerando-se partículas esféricas, $k = 0,89$);

θ = ângulo de incidência, em radianos;

β = largura do pico a meia altura (FWHM, do inglês full width at half maximum).

Os dados obtidos pela análise de DRX permitem ainda estimar o parâmetro de rede (a) das fases cristalinas do material. O parâmetro de rede de um elemento cristalino puro define o espaçamento de equilíbrio entre os átomos na ausência de energia de deformação da rede. Quando os átomos de um soluto são introduzidos na rede, a distância entre os átomos do

solvente é alterada em relação ao valor de espaçamento do elemento cristalino puro, ocasionando deformação da rede e formação de uma solução sólida (MACHLIN, 2007). A média do parâmetro de rede do óxido de cério foi calculado através da equação 3.3 (SUDARSANAM et al., 2018) para os planos (111), (200), (220).

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times \left(\frac{\lambda}{2\sin\theta} \right) \quad (3.3)$$

Onde:

(hkl) = Índices de Miller.

No presente trabalho, os catalisadores foram analisados pelo método de pó, através da radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 0,15406$ nm; 40 kV) em um difratômetro Rigaku MiniFlex 300/600 operando a 15 mA para os materiais de CuO/CeO₂ e em um Rigaku Multiflex operando a 30 mA, para os catalisadores bimetálicos de AuCu e PtCu. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 25° a 90°, com velocidade de varredura de 2°/s a 5°/s e passo de 0,02°. Adicionalmente, o material 2CPA foi estudado em um difratômetro Huber com monocromador de Si e detector Myhten na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas/SP. A análise foi realizada in situ durante a redução do material sob vazão de hidrogênio com aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 300 °C, permanecendo nessa temperatura por 1 h. Durante o experimento foi feita uma varredura em 2θ na faixa de 10° a 70°, com $\lambda = 0,16531$ nm e 7,5 keV. Os valores adquiridos foram corrigidos para energia de radiação do Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) através da lei de Bragg, equação 3.1. Os dados obtidos foram comparados com difratogramas de compostos de referência, do banco de dados do International Centre for Diffraction Data do programa Search Match.

3.2.5. Área de superfície determinada pelo modelo de BET

A área superficial específica de catalisadores pode ser determinada através do método de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido por método B.E.T.

Neste trabalho, o procedimento foi realizado em um equipamento Micrometics ASAP 2020. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 200 °C por 2 h. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a -196 °C sob vazão de N₂. Empregou-se um intervalo de pressão de 0 mmHg até 700 mmHg.

A partir da linearização da equação de B.E.T. (equação 3.4) e do volume de N₂ adsorvido nas multicamadas dos catalisadores a diversas pressões, determinou-se o volume de N₂ adsorvido por grama de sólido, necessário à formação de uma monocamada completa sobre o material adsorvente.

$$\frac{P_A}{V(P_0 - P_A)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \times \frac{P_A}{P_0} \quad (3.4)$$

Onde:

V = volume de N₂ adsorvido à pressão parcial P/P₀, em cm³;

V_m = volume de N₂ correspondente a uma monocamada, em cm³;

P_A = pressão do N₂ no sistema gás-sólido, em mmHg;

P₀ = pressão de vapor do N₂ à temperatura do sistema, em mmHg;

c = constante que relaciona a energia de adsorção na primeira camada e a de condensação do gás.

Conhecendo-se o volume da monocamada (V_m), calculou-se a área superficial específica (S_g), empregando-se a equação 3.5.

$$S_g = \frac{V_m \times \sigma \times N_A}{VM \times m_{cat}} \quad (3.5)$$

Onde:

S_g = área superficial específica, em m²/g;

V_m = volume de N₂ correspondente a uma monocamada, em m³;

σ = seção transversal de adsorção da espécie adsorvida, ou seja, a área ocupada por cada molécula, que, para o nitrogênio é igual a 16,2 x 10⁻²⁰ m²;

N_A = número de Avogadro, igual a 6,022 x 10²³/mol;

VM = o volume molar do adsorvato nas condições normais de temperatura e pressão, igual a 0,022414 m³/mol;

m_{cat} = massa de catalisador utilizada no procedimento, em g.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica é uma ferramenta importante na catálise heterogênea. As imagens por ela fornecidas permitem que o usuário avalie a forma do catalisador, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partículas. Para gerar as imagens, emprega-se um feixe de elétrons que interage com a amostra, alcançando assim elevado limite de resolução. Para microscópios eletrônicos de transmissão convencional e de alta resolução, o alcance pode chegar a cerca de 1 nm e 0,10-0,05 nm, respectivamente (SCHMAL, 2011).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês transmission electron microscopy) das amostras de CuO/CeO₂, AuCu e PtCu foram obtidas utilizando o equipamento TEM-FEG 2100F do Laboratório Brasileiro Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pertencente ao CNPEM em Campinas/SP. As análises foram realizadas com 200 kV de voltagem de aceleração com o detector Gatan de campo claro (BF, do inglês bright field). O mapeamento químico dos elementos foi obtido por EDS do TEM-FEG 2100F no modo varredura (STEM, do inglês scanning transmission electron microscopy) utilizando o detector X-MaxN 100TLE da Oxford Instruments. Para obter imagens com resolução nanométrica, foram analisadas as amostras 2Cu, 0.5AuCu e 0.5PtCuA com dupla correção de aberração em modo de feixe convergente em varredura no microscópio Titan Themis Cubed da FEI Company do LNNano. Para realizar essas análises, as amostras calcinadas foram dispersas em isopropanol. Essa mistura foi colocada em um banho ultrassônico por cerca de duas horas e, então, uma gota dessa solução foi pingada em uma grade de níquel ou cobre recobertas por um filme fino de carbono.

As imagens de TEM das nanopartículas de ouro foram obtidas em um microscópio JEOL 2100, operando a 200 kV. Para realizar a análise, as soluções coloidais de NPs de Au foram gotejadas sobre grades de Cu recobertas por uma camada de carbono. Para obter o histograma de distribuição de tamanho de partículas de ouro, as imagens de TEM foram tratadas no software ImageJ 1.50g, de domínio público. O programa ImageJ reconhece o número de pixels presente na escala da imagem, dada pelo equipamento. A escala possui comprimento de valor conhecido. Através desse comprimento, o software converte os comprimentos das partículas metálicas analisadas, medidos pelo operador, construindo uma

planilha com os valores encontrados. Após a contagem de cerca de 200 partículas, construiu-se os histogramas com a distribuição do tamanho de partícula para cada amostra.

3.2.7. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada (TPR, do inglês Temperature Programmed Reduction) sob vazão de H₂, como atmosfera redutora, é empregada para a obtenção dos perfis de redução de materiais. Esta análise permite identificar as fases redutíveis presentes nas amostras, bem como estabelecer as condições de redução a serem aplicadas durante a ativação *in situ* do catalisador.

A reação de redução do óxido de Cu com hidrogênio, gera cobre metálico e água, como evidenciado na equação 3.6. Sendo assim, calcula-se a quantidade de mols de H₂ consumida (n_{H_2}) empregando-se a equação 3.7.



$$n_{H_2} = \frac{n \times A_T}{A_R} \quad (3.7)$$

Onde:

n_{H_2} = número de mols de H₂ consumido para a redução do padrão CuO;

A_T = área total obtida a partir da deconvolução da curva de redução da amostra investigada;

A_R = área total obtida a partir da deconvolução da curva de redução do padrão CuO a Cu⁰ (curva de calibração do equipamento).

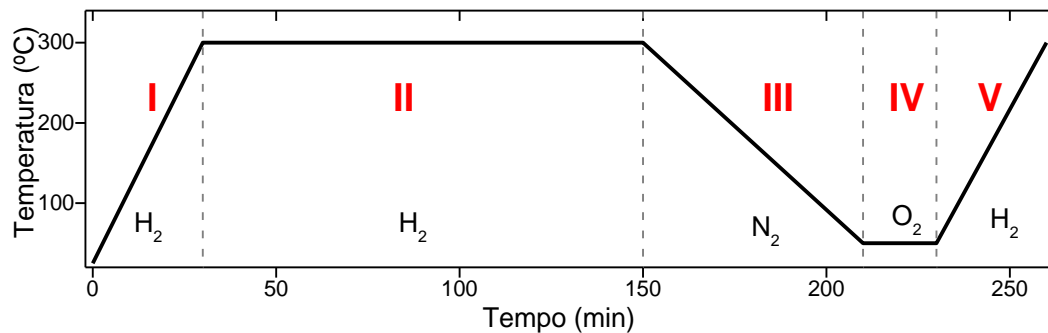
A partir da análise dos dados de TPR, foram obtidos gráficos de consumo de hidrogênio *versus* temperatura. A interpretação dos perfis de redução dos materiais forneceu faixas de temperatura associadas a processos de redução (de acordo com o número de picos evidenciados), as temperaturas dos picos de redução e o consumo de gás redutor. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, um ou mais picos podem ser gerados (SCHMAL, 2011).

No presente trabalho, o procedimento foi realizado em um equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer. Utilizou-se aproximadamente 50 mg de material por análise. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até cerca de 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob vazão de 30 mL/min de uma mistura de 10 % H₂/N₂. A taxa de redução foi avaliada continuamente por meio da composição do gás de saída do reator.

3.2.8. Experimentos Redox

Para avaliar a redutibilidade dos materiais, a capacidade deles de se reduzirem após serem oxidados, e a estabilidade dos mesmos nesse processo foram realizados cinco ciclos de redução, seguida de oxidação. O procedimento ocorreu em um equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer. Os materiais foram analisados conforme esquema de temperatura *versus* tempo de exposição representado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema do procedimento realizado no experimento redox.



Fonte: Arquivo pessoal.

Primeiramente, cerca de 50 mg de material foi reduzido sob vazão de hidrogênio, procedimento semelhante ao empregado na etapa de pré-tratamento dos materiais, realizada imediatamente antes da aplicação deles à reação de CO-PROX. Especificamente, o material foi aquecido da temperatura ambiente até 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob vazão de 30 mL/min de uma mistura de 10 % H₂/N₂ por duas horas (etapa I-II). A seguir, a 300 °C, substituiu-se a vazão de hidrogênio por uma vazão de 30 mL/min de N₂ e, sob essa atmosfera inerte, a amostra foi resfriada a temperatura de 50 °C (etapa III). Ainda a 50 °C, oxidou-se a amostra por meio da sua exposição a uma vazão de 30 mL/min de oxigênio

(20% O₂/N₂) por 20 min (etapa IV). Após esse procedimento, o catalisador foi novamente reduzido sob vazão de hidrogênio (etapa V) e iniciou-se um novo ciclo de oxidação/redução. Os consumos de hidrogênio em função da temperatura, medidos ao longo dos cinco ciclos de oxidação/redução das amostras, foram analisados e comparados.

3.2.9. Absorção de raios X perto da estrutura da borda (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-ray absorption spectroscopy) é uma das técnicas mais conhecidas para especiação dos elementos químicos. Nessa técnica, os espectros de absorção de raios X de espécies químicas bem definidas são usados como padrões para modelar o espectro da amostra. A XAS na borda K de um metal utiliza raios X de energia maiores que 4 keV, chamados de raios X duros, para excitar os elétrons da camada 1s (BAKER et al., 2017). O espectro da borda K é dividido em duas regiões de energia, a região de estrutura de borda próxima de absorção de raios X (XANES, do inglês X-ray absorption near edge structure) e a região de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS, do inglês extended X-ray absorption fine structure). A região de XANES compreende desde a borda de absorção até aproximadamente 40 eV acima dela, seus espectros podem fornecer informações qualitativas em termos de estados de oxidação de um átomo excitado (GAUR; SHRIVASTAVA, 2015).

O estado de oxidação do cobre dos catalisadores de CuO/CeO₂ promovidos ou não com ouro e platina foi avaliado pela técnica de XANES. Os espectros foram coletados in situ na linha de luz XAFS2 do LNLS no CNPEM em Campinas/SP. A XAFS2 é uma estação experimental dedicada a experimentos na região dos raios X duros, no intervalo de energia de 3,5 keV a 17 keV. Portanto, as transições eletrônicas entre as camadas 1s→3d e 1s→4p do cobre foram analisadas no modo de fluorescência com fótons na faixa de energia entre 8850 eV a 9200 eV, próximo à borda de absorção de Cu K (E₀ = 8979 eV). A energia foi calibrada para cada varredura usando a borda Cu K de uma folha de cobre metálico. Os dados coletados de XANES foram tratados usando o programa Athena.

Neste trabalho, a quantificação das espécies de cobre foi realizada por XANES in situ nas condições de ativação da amostra pela redução do catalisador sob atmosfera de H₂, e reações de CO-PROX ideal e real nas temperaturas de 120 °C e 200 °C. Analisou-se ainda a amostra 2CPA durante o primeiro ciclo do experimento redox. Realizou-se os experimentos

com amostras selecionadas em função de seu comportamento em análises ex situ anteriores. Normalmente, colocou-se cerca de 50 mg de amostra em pó no centro de um forno capilar, utilizando condições semelhantes às aplicadas nas experiências in situ. Especificamente, foram empregadas as seguintes condições:

(i) Ativação da amostra pela redução do catalisador sob atmosfera de H_2 : reduziu-se as amostras aquecendo-as desde a temperatura ambiente até $300\text{ }^\circ\text{C}$, com uma rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob vazão de $30\text{ mL}/\text{min}$ de uma mistura de 5% H_2/He durante uma hora;

(ii) Reação de CO-PROX ideal: após o processo de redução, resfriou-se os materiais até $200\text{ }^\circ\text{C}$ sob vazão da mistura gasosa empregada nos ensaios catalíticos da reação de CO-PROX, composto por $55\text{ mL}/\text{min}$ de 5% H_2/He , $40\text{ mL}/\text{min}$ de 5% CO/He e $5\text{ mL}/\text{min}$ de 20% O_2/N_2 . Em seguida, resfriou-se os materiais até $120\text{ }^\circ\text{C}$ sob a mesma vazão de gases. As amostras foram mantidas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 40 min;

(iii) Reação de CO-PROX real: após o processo de redução, a vazão gasosa de hidrogênio foi suprida pela mistura de gases da reação de CO-PROX real, composto por $55\text{ mL}/\text{min}$ de 5% H_2/He , $40\text{ mL}/\text{min}$ de 5% CO/He , $5\text{ mL}/\text{min}$ de 20% O_2/N_2 , $25\text{ mL}/\text{min}$ de 20% CO_2 e $5\text{ mL}/\text{min}$ de água. A adição de água ao sistema foi feita através do uso de um saturador operando a $48\text{ }^\circ\text{C}$ com vazão de $25\text{ mL}/\text{min}$ de He. Sob essa vazão reacional, os catalisadores foram resfriados até $200\text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, até $120\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo em cada temperatura por cerca de 40 min;

(iv) Primeiro ciclo do experimento redox: após o processo de redução, a $300\text{ }^\circ\text{C}$, a vazão de gás de H_2 foi substituído por uma vazão de $30\text{ mL}/\text{min}$ de He e as amostras resfriadas até $50\text{ }^\circ\text{C}$. A essa temperatura, oxidou-se os materiais por uma vazão de $10\text{ mL}/\text{min}$ de ar sintético (20% O_2/N_2) por 20 min. Em seguida, o oxigênio residual foi removido por uma vazão de He de $30\text{ mL}/\text{min}$ por 30 min, e reduziu-se as amostras sob atmosfera de hidrogênio;

3.2.10. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier Transform Infrared) é uma forma de espectroscopia vibracional. O alcance do infravermelho abrange a extremidade vermelha da região visível até a região de micro-ondas, nas frequências mais baixas. As interações moleculares que envolvem modos vibracionais

correspondem a essa região de energia. Resumidamente, quando a frequência da radiação incidente de uma vibração específica é igual à frequência de uma vibração molecular específica, a molécula absorve a radiação (CARRAHER, 2000). As vibrações moleculares podem estar relacionadas diretamente à simetria das moléculas e, portanto, é possível determinar como uma molécula está se ligando nas superfícies a partir do seu espectro no infravermelho. É possível utilizar a espectroscopia FTIR como método analítico quantitativo e também como ferramenta para determinar mecanismos de ligação em sólidos e superfícies (PEAK, 2005).

A espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS, do inglês Diffuse Reflectance for Infrared Fourier Transform Spectroscopy) é uma técnica de amostragem por espectroscopia no infravermelho usada em amostras em pó. A radiação no infravermelho incidente sobre uma amostra é refletida e transmitida em diferentes quantidades, dependendo das propriedades do material. A reflexão difusa da luz incidente produzida pela reflexão da superfície rugosa de uma amostra em todas as direções é coletada pelo uso de um espelho. Forma, compactação, índice de refração, refletividade e absorção das partículas são características do material que está sendo analisado. Um padrão de refletância é necessário para quantificar a refletância da amostra porque ela não pode ser determinada diretamente.

Os espectros de DRIFTS dos catalisadores CuO/CeO₂ foram coletados in situ durante o processo de adsorção de CO e reação de CO-PROX. Utilizou-se um espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR equipado com um detector MCT e uma célula de Harrick. Em uma etapa preliminar aos experimentos de DRIFTS, a amostra foi pré-tratada por aquecimento da temperatura ambiente até 300 °C sob vazão de 30 mL/min de hidrogênio puro, com uma rampa de 10 °C/min, por uma hora. Em seguida, o material foi resfriado até 30 °C sob 30 mL/min de N₂ puro. O espectro de referência, também conhecido como background, foi coletado a 30 °C ainda sob atmosfera de N₂. A seguir, para o experimento de adsorção de CO, manteve-se a temperatura em 30 °C e o catalisador foi exposto a uma vazão de 30 mL/min de 10% CO/N₂ por 30 min. Por outro lado, para a reação de CO-PROX, após aquisição do background, a vazão de N₂ foi trocada pela corrente da reação, com vazões de 25 mL/min, 2 mL/min, 1 mL/min e 22 mL/min de H₂, CO, O₂ e N₂, respectivamente. Nessas condições o catalisador foi aquecido de 50 °C a 120 °C. Espectros das amostras foram coletados continuamente nesse tempo. O espectro de referência e os dos materiais foram adquiridos na região de número de onda de 1950 cm⁻¹ até 2300 cm⁻¹ e computados pela média de

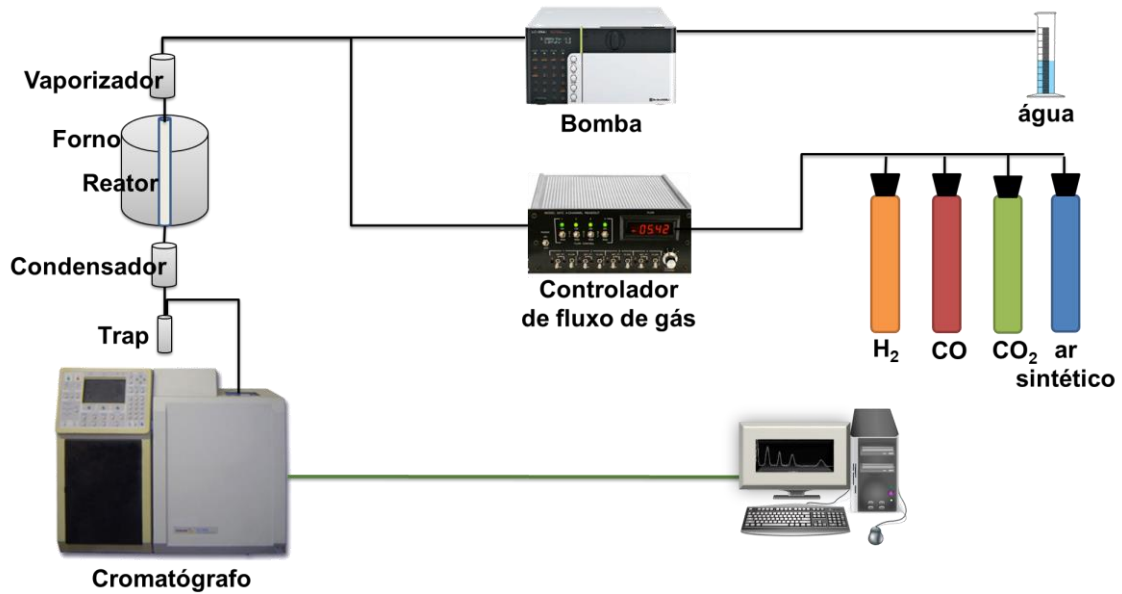
256 interferogramas para os experimentos de adsorção de CO e 128 interferogramas para os experimentos de CO-PROX. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} . Os espectros de absorvância foram calculados subtraindo-se o interferograma de referência (adquirido sob atmosfera de nitrogênio) dos interferogramas obtidos durante a exposição do catalisador à vazão de CO. As bandas positivas e negativas representam respectivamente a formação e consumo de espécies.

3.3. Avaliação Catalítica

3.3.1. Aparato Experimental

Nos ensaios catalíticos, empregou-se um reator tubular de leito fixo com 5 mm de diâmetro interno, operando sob pressão atmosférica. Além do reator tubular, o sistema operacional contou também com um forno para condicionamento térmico do reator, uma rede de tubos metálicos para a alimentação de gases e exaustão do reator, um condensador e um trap. Em particular, no estudo dos catalisadores contendo 2% em massa de Cu, sintetizados por quatro métodos diferentes, a avaliação da conversão dos reagentes e formação de produtos da reação foi realizada em um cromatógrafo em fase gasosa Varian 450-GC, equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD, do inglês thermal conductivity detector), duas colunas Porapak-N e uma peneira molecular 5A. Esse estudo foi desenvolvido na linha de reação da sala de reatores do DEQ-UFSCar. Diferentemente, nos estudos sobre o impacto do teor de cobre, o efeito da adição de Au ou Pt e da adição de CO₂ e água ao ambiente reacional no desempenho dos catalisadores de CuO/CeO₂ na PROX, a vazão de gás foi avaliada por um cromatógrafo a gás Varian GC CP 3800. Este cromatógrafo é equipado com dois TCDs, duas colunas Porapak-N e uma peneira molecular 13X. Nesse caso, os estudos foram realizados na linha de reação do IQSC-USP, conforme o esquema apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 2 - Fluxograma da linha reacional.



Fonte: Arquivo pessoal.

3.3.2. Procedimento experimental

Tipicamente, nos ensaios catalíticos, acomodou-se 50 mg de catalisador em pó (com granulometria entre 60-100 mesh) sobre lã de quartzo dentro do reator. A seguir, o reator foi colocado dentro do forno. Na sequência, os gases foram pressurizados, selecionou-se a vazão requerida no controlador de vazão de gases e o reator foi então exposto à alimentação contínua dos reagentes. Possíveis vazamentos de gases foram rotineiramente avaliados.

Antes do início da reação de CO-PROX, os catalisadores foram submetidos a um processo de redução sob vazão de H₂ (99,99 % H₂) de 30 mL/min, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, começando pela temperatura ambiente e aquecendo até 300 °C. Na sequência, os materiais foram aplicados à reação de CO-PROX. Estabeleceu-se a vazão de gases em 50 mL/min para a reação de CO-PROX ideal e 62,5 mL/min para a reação de PROX real. A relação da vazão de gases na alimentação de ambas as reações de PROX se encontra na Tabela 3. A corrente de gases não-reagidos e produtos da reação foi direcionada para um condensador seguido de um trap. Desta maneira, eventualmente, os produtos líquidos foram recolhidos no trap e os gases não-reagidos e produtos gasosos foram analisados continuamente e em linha pelo cromatógrafo em fase gasosa. Em particular, no estudo dos catalisadores com 2% em massa de Cu, sintetizados por diferentes métodos, o desempenho em relação à reação

de CO-PROX foi explorado entre 50 °C e 300 °C após duas horas de pré-tratamento do catalisador. Por outro lado, nos demais estudos da reação de CO-PROX, os materiais foram investigados entre 50 °C e 250 °C e submetidos a apenas uma hora de pré-tratamento de redução.

Tabela 3 - Relação da vazão de gases na alimentação para a reação de CO-PROX.

	Vazão de alimentação de gases (mL/min)					
	H ₂	CO	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
CO-PROX ideal	25	2	1	-	-	22
CO-PROX real	25	2	1	7,5	5	22

Fonte: Arquivo pessoal.

O desempenho catalítico dos materiais foi avaliado por meio da porcentagem de conversão dos reagentes (X_i) e seletividade à formação de CO₂ (S_{CO_2}), segundo as equações 3.8 e 3.9, respectivamente. Além disso, analisou-se a taxa específica de reação (TR), calculada pela equação 3.10.

$$X_i = \frac{F_{i_0} - F_i}{F_{i_0}} \times 100 (\%) \quad (3.8)$$

$$S_{CO_2} = 0,5 \times \frac{F_{CO_0} - F_{CO}}{F_{O_2_0} - F_{O_2}} \times 100 (\%) \quad (3.9)$$

Onde:

F_{i_0} = vazão molar de entrada do componente i, em mol/h;

F_i = vazão molar de saída do componente i, em mol/h.

$$TR = \frac{X_{CO} \times F_{CO}}{m_{Cu}} \quad (3.10)$$

Em que:

X_{CO} = conversão de CO;

F_{CO} = vazão molar de CO na alimentação da reação, em mol/h;

m_{Cu} = massa de cobre na amostra, em g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

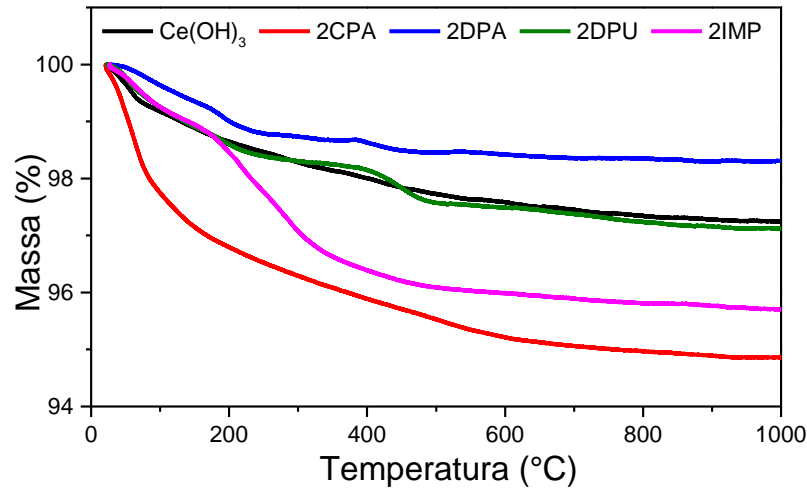
4.1. Catalisadores com 2% de CuO suportados em CeO₂

Nesta seção, catalisadores de CuO/CeO₂ com 2% em massa de cobre foram preparados por quatro métodos de síntese: co-precipitação com hidróxido de amônio (2CPA), deposição-precipitação com hidróxido de amônio (2DPA) ou ureia (2DPU) e impregnação (2IMP). Os materiais foram caracterizados por ATG, EDS, BET, DRX, TPR, ciclos redox e aplicados à reação CO-PROX. O objetivo desta seção foi avaliar o impacto do método de síntese no desempenho e na estabilidade de ciclos de redução dos materiais de CuO/CeO₂.

4.1.1. Análise termogravimétrica

A porcentagem em massa das amostras em função do aumento da temperatura de cerca de 25 °C a 1000 °C é mostrada na Figura 3. Para o hidróxido de cério a maior perda de massa ocorreu até 400 °C. Após esta temperatura, o material perdeu cerca de 1% em massa. Com base neste resultado, estabeleceu-se 400 °C como a temperatura de calcinação do Ce(OH)₃. Por outro lado, nos catalisadores, as maiores perdas de massa ocorreram até 600 °C e variou de cerca de 1,5% (para a amostra 2DPA) a 5% (para a amostra 2CPA). Após essa temperatura, os materiais perderam até 1% em massa. Com base nesses resultados, estabeleceu-se 600 °C como a temperatura de calcinação dos materiais CuO/CeO₂. No intervalo entre 25 °C e 200 °C, a perda de massa é provavelmente devida à umidade da amostra e de 200 °C a 600 °C está associada à decomposição do nitrato utilizado na síntese dos materiais. A amostra 2CPA foi a que apresentou a maior perda de massa em comparação com os demais materiais. Esse resultado pode ser explicado pelo método empregado em sua síntese, já que nas amostras sintetizadas pelos métodos de deposição-precipitação com hidróxido de amônio e ureia e no método de impregnação foram aplicados CeO₂ calcinado e nitrato de cobre, enquanto exclusivamente na co-precipitação com hidróxido de amônio foram utilizados nitratos de cobre e cério. Portanto, é razoável que as perdas de massa relacionadas à umidade da amostra e à decomposição de nitrato sejam mais importantes na amostra de 2CPA.

Figura 3 - Análise termogravimétrica do hidróxido de cério e dos catalisadores de 2% CuO/CeO₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.2. Propriedades Químicas e Estruturais

A Tabela 4 apresenta o teor mássico experimental de cobre nos catalisadores investigados por MEV-EDS. As amostras 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP exibiram teores de cobre entre 2,0% e 2,5%, próximos do teor nominal de 2,0% em massa, atestando a precisão dos métodos de síntese empregados neste trabalho.

Tabela 4 - Teor mássico médio de cobre, área superficial específica (S_g) e tamanho médio de cristalito de óxido de cério (θ_{CeO_2}), como investigado por EDS, BET e DRX, respectivamente.

	EDS	BET	DRX
	Teor de Cu (%)	S_g (m ² /g _{cat})	θ_{CeO_2} (nm)
2CPA	2,0 ± 0,3	56,2	9,70
2DPA	2,2 ± 0,2	42,7 ± 1,1	14,9
2DPU	2,1 ± 0,2	41,3 ± 1,6	14,5
2IMP	2,5 ± 0,6	37,5	16,5
CeO ₂	-	48,3	16,9

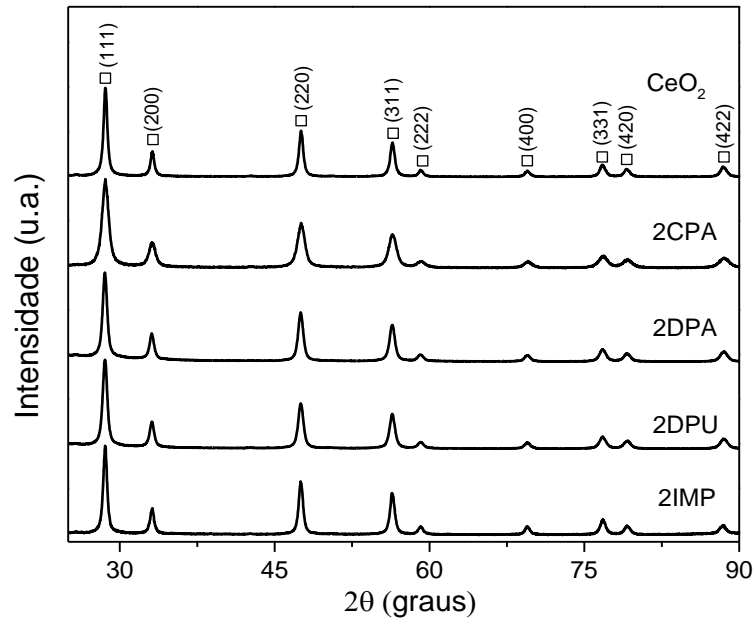
Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando a área superficial específica, calculada pelo método de BET e mostrada na Tabela 4, observa-se valores entre 37,5 m²/g_{cat} e 42,7 m²/g_{cat} para os catalisadores

2DPA, 2DPU e 2IMP. Esses valores são menores que o obtido para o CeO_2 , que foi de $48,3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, indicando que a deposição de cobre sobre o suporte provocou decréscimo da área superficial das amostras. Esse fato pode estar relacionado à deposição de CuO em poros da matriz de CeO_2 , impedindo a adsorção de N_2 na amostra durante o experimento de fisissorção de N_2 . Um comportamento similar foi observado por Araújo e colaboradores (ARAÚJO et al., 2012). Por outro lado, o catalisador 2CPA apresentou área superficial de $56,2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, valor superior aos dos demais materiais. Esse resultado sugere que a presença de cobre durante o processo de co-precipitação inibiu o crescimento das partículas de céria. Essas partículas menores, por sua vez, resultaram em um aumento da área superficial. Para estimar o erro envolvido nas análises pela técnica de adsorção de N_2 , foram realizadas três medidas para cada um dos catalisadores de 2DPA e 2DPU, com diferentes alíquotas desses materiais. O erro entre as medidas foi de 2,5 e 3,9% e o desvio padrão foi de $1,1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ e $1,6 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para as amostras de 2DPA e 2DPU, respectivamente. O baixo valor de erro encontrado para esses materiais indica boa reprodutibilidade pela técnica de adsorção de N_2 e homogeneidade entre as alíquotas analisadas.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X de amostras de óxido de cério e dos catalisadores contendo 2% de óxido de cobre suportados em óxido de cério. Os perfis de DRX exibiram picos de difração centrados em 2θ igual a $28,6^\circ$; $33,2^\circ$; $47,6^\circ$; $56,4^\circ$; $59,2^\circ$; $69,5^\circ$; $76,8^\circ$; $79,1^\circ$ e $88,5^\circ$, que são atribuídos respectivamente aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) e (422) da célula cristalina cúbica da céria do tipo fluorita (PDF 34-0394). Esses resultados estão de acordo com aqueles publicados na literatura (GAMBOA-ROSALES et al., 2011; MACIEL et al., 2012b). Não foram observados picos de difração de cobre nos materiais 2% CuO/CeO_2 , indicando que (1) as espécies de cobre podem se encontrar como partículas de tamanhos reduzidos e bem dispersas sobre o suporte de céria ou, alternativamente, (2) o CuO encontra-se majoritariamente como espécies amorfas sobre a superfície do suporte (ARAÚJO et al., 2012; WANG et al., 2016), ou ainda (3) a formação de uma solução sólida (JUNG et al., 2007). Na literatura, não há um consenso sobre o estado do cobre em catalisadores de CuO/CeO_2 e esta questão permanece em debate. Entretanto, o deslocamento dos picos de difração em 2θ , que é característico da solução sólida cobre-céria, não foi observado para os materiais aqui analisados. Portanto, provavelmente, o óxido de cobre encontra-se sob a forma de clusters altamente dispersos sobre o óxido de cério, como proposto anteriormente por autores (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005).

Figura 4 - Difratomogramas de raios X das amostras de CeO_2 e CuO/CeO_2 com 2% de cobre.



Fonte: Arquivo pessoal.

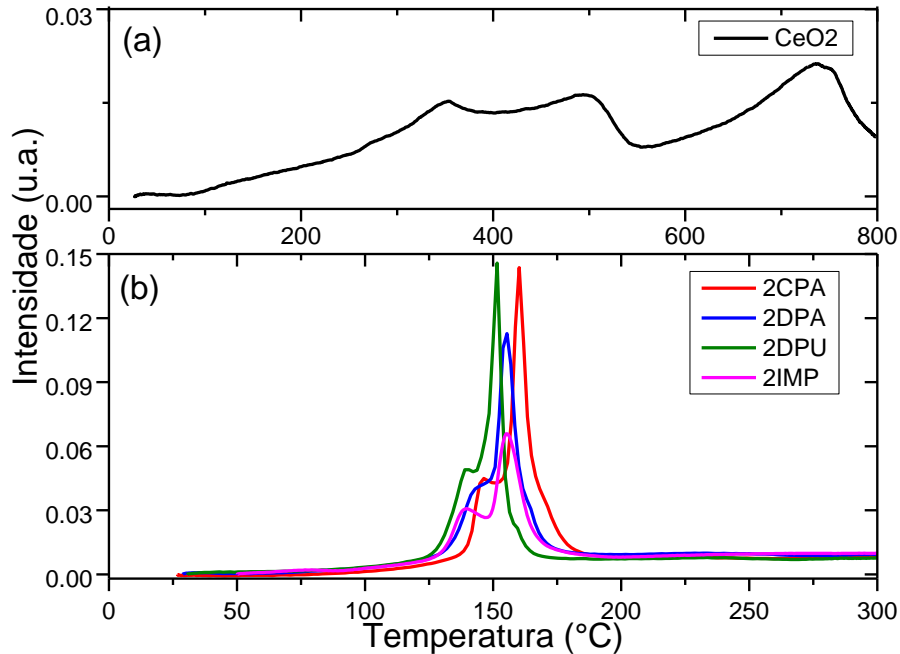
Os tamanhos de cristalito dos catalisadores foram explorados quantitativamente por meio da equação de Scherrer e estão reportados na Tabela 4. O diâmetro médio de cristalito do CeO_2 foi avaliado em $2\theta = 28,6^\circ$ para todos os materiais. O suporte apresentou diâmetro médio de cristalito de céria de 16,9 nm. Entre os materiais contendo 2% de cobre, a amostra 2CPA exibiu o menor diâmetro médio de cristalito de céria, 9,70 nm, e a amostra 2IMP apresentou o maior e o mais próximo do valor calculado para o suporte puro, 16,5 nm. Esses resultados indicam que a presença de Cu durante o processo de co-precipitação inibiu o crescimento da céria, favorecendo a formação de cristalitos relativamente menores, em concordância com os dados de área superficial específica, discutidos anteriormente. Resultados similares de DRX foram publicados previamente por Tang e colaboradores (TANG et al., 2004).

4.1.3. Ensaio de Redução dos Catalisadores

A Figura 5 apresenta os perfis de redução do suporte de CeO_2 (a) e dos catalisadores de cobre (b). Para o óxido de cério puro, observam-se três picos de redução centrados em 370 °C, 486 °C e 750 °C. Os picos em 370 °C e 486 °C são atribuídos à redução do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} na superfície da céria, enquanto o pico de redução por volta de 750 °C

deve-se ao mesmo processo de redução no CeO_2 bulk. Esse resultado está de acordo com outros publicados na literatura (ARAÚJO et al., 2012; TANG et al., 2006).

Figura 5 - Perfil de redução do (a) suporte de CeO_2 e dos (b) catalisadores de 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para os materiais contendo cobre (Figura 5b), também se observou o pico de redução da céria bulk centrado em 750 °C (dados não apresentados aqui). Entretanto, os picos de redução da céria superficial, que no suporte puro foram evidenciados no intervalo de temperatura entre 300 °C e 600 °C, modificaram-se drasticamente na presença de cobre. Observam-se dois picos de redução sobrepostos abaixo de 250 °C, sendo um pico intenso centrado em ~160 °C e um ombro em menores temperaturas. Esse resultado mostra que a incorporação do CuO ao CeO_2 promove a redutibilidade do CeO_2 em temperaturas mais baixas. Isso indica a ocorrência do fenômeno conhecido por “spillover” de hidrogênio, que se caracteriza pela migração de átomos de hidrogênio ativados da superfície metálica, na qual eles são gerados, para o suporte do catalisador (KARIM et al., 2017). Esse fenômeno é favorecido por uma alta dispersão de Cu nos materiais, em concordância com os resultados de DRX apresentados na Figura 4, e por uma forte interação cobre-céria (MACIEL et al., 2012b). O pico intenso centrado em ~160 °C é usualmente atribuído à (1) redução de espécies de CuO altamente dispersas, interagindo fortemente com o CeO_2 ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$), (2) redução parcial do

CeO₂ superficial (Ce⁴⁺/Ce³⁺) presente na interface entre Cu-CeO₂ e (3) redução de Cu¹⁺ para Cu⁰ nas partículas de óxido de cobre superficial. O ombro em menores temperaturas pode ser atribuído à redução dos íons Cu²⁺/Cu¹⁺ e Cu¹⁺/Cu⁰ presentes no CuO bulk (ARAÚJO et al., 2012; AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; LAGUNA et al., 2010). Na comparação dos perfis de redução dos catalisadores à base de cobre, nota-se que a posição do centro do pico mais intenso varia entre 155 a 163 °C. Estas diferenças podem estar relacionadas com o tamanho das partículas e/ou as interações entre o cobre e a céria, que podem variar de uma amostra para outra. Gurbani et. al (2010) notaram que espécies de cobre bem dispersas, localizadas em posições interfaciais, são sítios ativos para a reação de PROX (GURBANI et al., 2010). Portanto, a fim de tentar evitar a aglomeração de partículas, a temperatura de 300 °C foi estabelecida como a temperatura de redução das amostras contendo Cu.

Os consumos de hidrogênio apresentados pelos catalisadores desde a temperatura ambiente até 300 °C são mostrados na coluna 1 da Tabela 5. Verifica-se que as amostras 2CPA e 2DPU apresentaram intensidades de pico e valores de consumo de H₂ próximos (57,2 e 54,8 μmol/g_{cat}, respectivamente) e superiores aos observados para os demais materiais. Em contraste, a amostra 2IMP mostrou o menor consumo de H₂ (45,4 μmol/g_{cat}) entre os catalisadores investigados.

Tabela 5 - Consumo de hidrogênio no pré-tratamento (1), segundo (2) e quinto (5) ciclos redox para os catalisadores de cobre, como investigado por TPR-H₂ na faixa de temperatura ambiente até 300 °C.

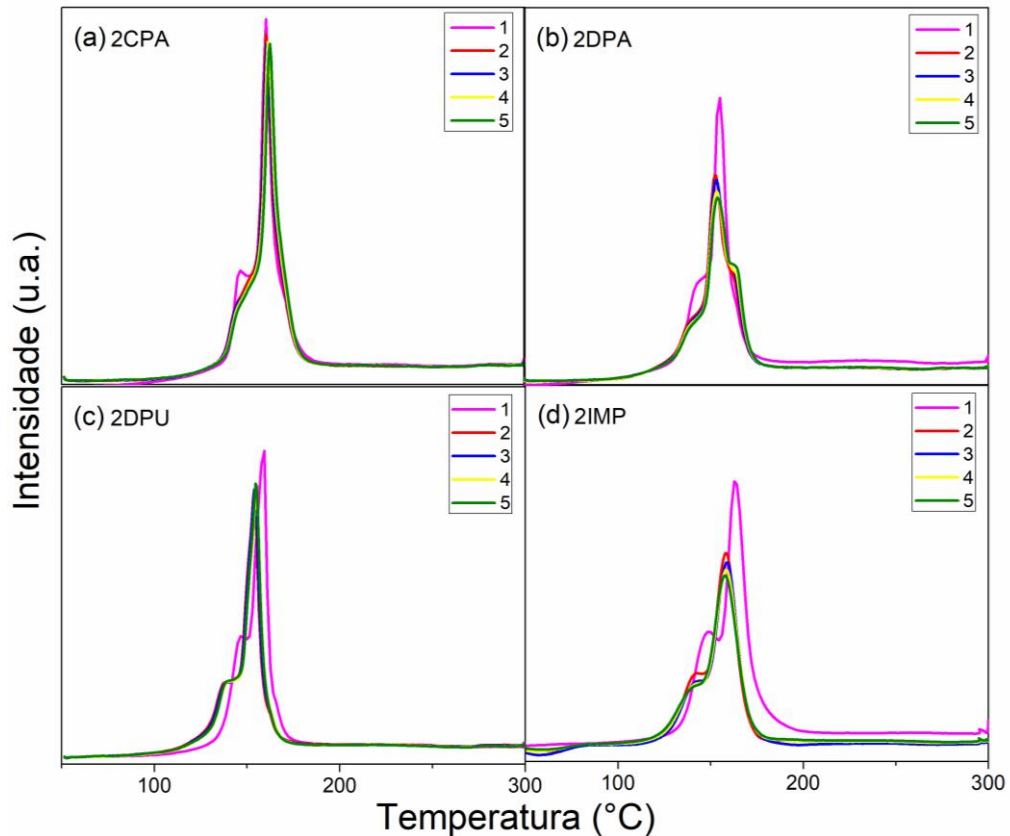
	TPR-H ₂		
	Consumo de H ₂ (μmol/g _{cat})		
	1	2	5
2CPA	57,2	55,2	55,1
2DPA	51,7	49,9	47,9
2DPU	54,8	48,9	48,5
2IMP	45,4	32,7	31,6

Fonte: Arquivo pessoal.

Como mencionado na seção 1, o efeito sinérgico entre os pares redox Cu²⁺/Cu¹⁺ e/ou Cu²⁺/Cu⁰ e Ce³⁺/Ce⁴⁺ nos catalisadores de CuO/CeO₂ é geralmente considerado benéfico para o desempenho desses catalisadores na reação de CO-PROX (LIU; ZHOU; ZHENG, 2007),

na qual esses materiais são submetidos a sucessivos ciclos redox (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2000). Portanto, para estudar a capacidade das amostras sintetizadas por diferentes métodos se reduzirem após terem sido oxidadas, foram realizados cinco ciclos redox. A intenção aqui foi especificamente investigar o impacto do método de síntese na capacidade redox dos materiais após sucessivos ciclos, e não simular um teste de estabilidade. A Figura 6 e a Tabela 5 apresentam os perfis de redução e os consumos de H_2 , respectivamente, correspondentes ao pré-tratamento em atmosfera de hidrogênio (ciclo 1) e aos ciclos redox consecutivos (ciclos 2 a 5) para os catalisadores 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP.

Figura 6 - Ciclos redox dos catalisadores 2CPA (a), 2DPA (b), 2DPU (c) e 2IMP (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

Em geral, picos sobrepostos abaixo de 200 °C foram observados para todas as amostras de $2CuO/CeO_2$. A intensidade do pico centrado por volta de 160 °C e a do ombro a baixas temperaturas claramente decrescem após o primeiro processo de oxidação. Esse fato pode estar relacionado com mudanças que ocorrem de forma irreversível na interação cobre-céria e/ou na morfologia do cobre durante o primeiro processo de redução, como por exemplo,

o crescimento do tamanho de partícula de cobre sobre o CeO_2 . Neste caso, a re-distribuição de espécies de cobre pode ser associada à existência de novos sítios de baixa energia, que passam a estar disponíveis a partir desta etapa (TANG et al., 2005).

Para a amostra 2CPA, os perfis de redução foram semelhantes do segundo ao quinto ciclo redox e o consumo de H_2 variou de $57,2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ no pré-tratamento para $55,2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ no segundo ciclo, permanecendo aproximadamente constante até o quinto ciclo redox, em que o consumo de H_2 foi de $55,1 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. Analisando os picos de redução da amostra 2CPA, observou-se que praticamente não houve deslocamento na posição de ambos os picos. A reprodutibilidade observada do segundo ao quinto ciclo redox indica que nenhum processo de mudança adicional ocorreu nesta amostra após a primeira etapa de oxidação. Comportamento semelhante foi evidenciado para a amostra de 2DPU. Especificamente, o consumo de H_2 do pré-tratamento foi de $54,8 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, enquanto os dos segundo e quinto ciclo redox foram de $48,9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e $48,5 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, respectivamente. Adicionalmente, o centro dos picos de redução do material 2DPU foi deslocado para temperaturas mais baixas, de $146 \text{ }^\circ\text{C}$ a $141 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $159 \text{ }^\circ\text{C}$ a $155 \text{ }^\circ\text{C}$ para o pico de redução de baixa e alta temperatura, respectivamente. A redução das espécies de cobre-céria a temperaturas mais baixas sugere a presença de clusters de CuO amorfos, que interagem intimamente com o suporte (TANG et al., 2005). Diferentemente, para a amostra 2DPA, a intensidade dos picos centrados em $144 \text{ }^\circ\text{C}$ e $155 \text{ }^\circ\text{C}$ diminuiu gradualmente após o primeiro ciclo de oxidação. Além disso, um ombro em $164 \text{ }^\circ\text{C}$ passou a ser evidente no 2º ciclo redox e tornou-se mais intenso com o aumento do número de ciclos redox. Este resultado indica que a re-oxidação da amostra 2DPA pode estar relacionada à formação de uma fase cristalina de CuO segregada, associada a tamanhos de partículas grandes (TANG et al., 2004). O consumo de hidrogênio da amostra 2DPA diminuiu gradativamente em função dos ciclos redox, de $517 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ no primeiro ciclo para $49,9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ no segundo ciclo e $47,9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ no quinto ciclo redox. Finalmente, os perfis de redução da amostra de 2IMP revelaram um deslocamento de picos para temperaturas mais baixas, indicando a redução de pequenas partículas de cobre em forte ligação com o CeO_2 (TANG et al., 2004). Por outro lado, o decréscimo contínuo das intensidades dos picos de redução do segundo ao quinto ciclo redox sugere que, além das pequenas partículas de cobre, a amostra também apresenta partículas grandes. A diminuição gradual das intensidades dos picos pode estar associada à redistribuição de espécies de cobre devido à segregação de CuO e à migração de espécies de cobre superficiais para o bulk. Como consequência desse processo de

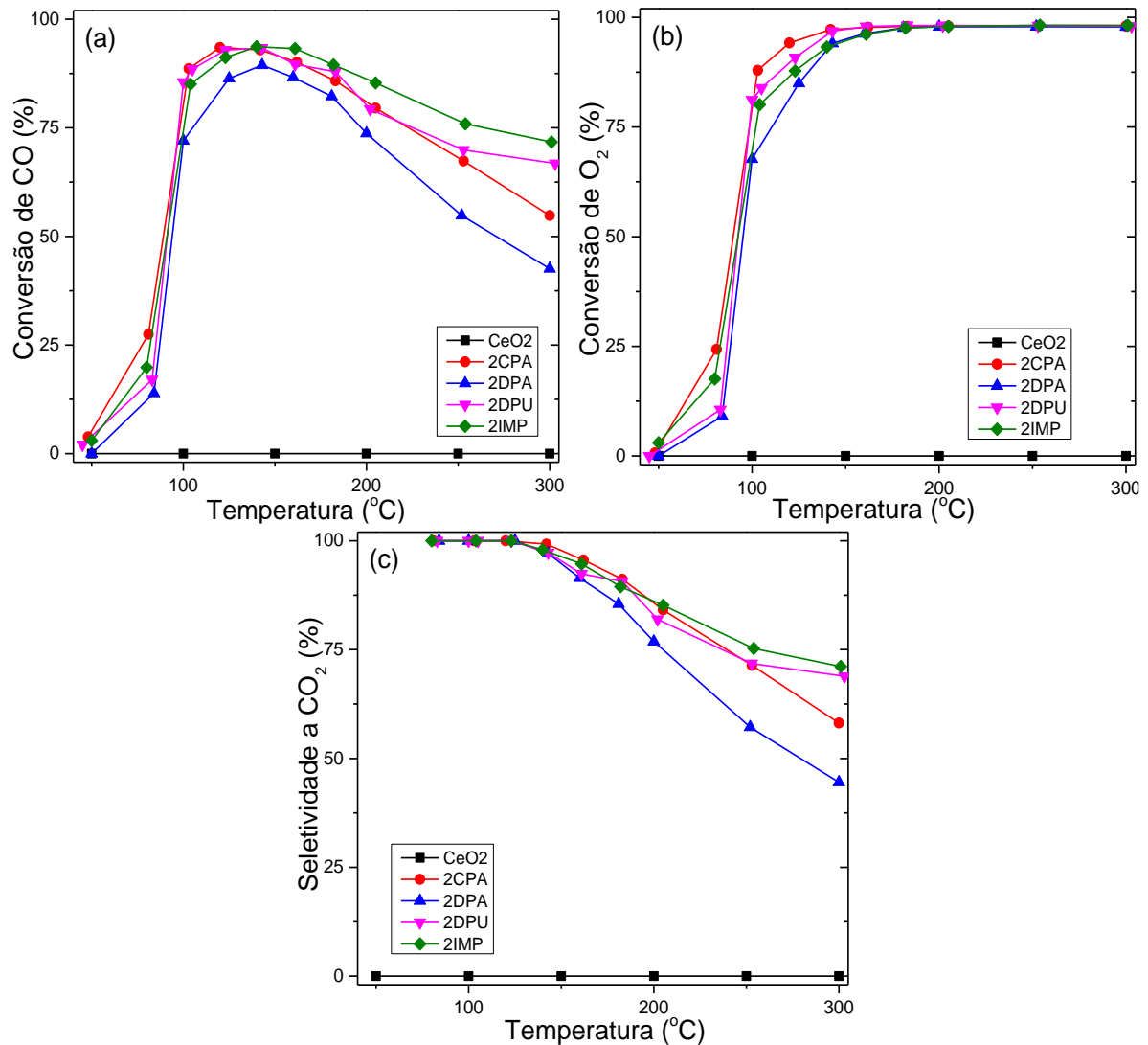
crescimento, era esperado que baixas quantidades de Ce^{4+} fossem reduzidas na interface de cobre-cério (TANG et al., 2005). De fato, isso está de acordo com o consumo de H_2 medido durante as análises redox da amostra de 2IMP. O consumo de hidrogênio correspondente ao primeiro ciclo redox foi de $45,4 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$, enquanto os consumos do segundo e do quinto ciclo redox foram de $32,7 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ e $31,6 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$. Portanto, estas são evidências de que a amostra sintetizada pelo método de impregnação apresenta heterodispersão de cobre no CeO_2 .

Estes resultados de TPR indicam que as amostras 2CPA e 2DPU foram as mais estáveis em termos de capacidade redox, embora a última tenha apresentado uma redução no consumo de hidrogênio do primeiro para o segundo ciclo redox de 11%, superior em relação aos 4% correspondentes à amostra 2CPA. Em contrapartida, o catalisador 2DPA apresentou uma diminuição contínua do consumo de hidrogênio, além de um aumento gradual da intensidade do pico de redução de alta temperatura e o catalisador 2IMP apresentou a maior queda do consumo de hidrogênio em relação aos demais. Desta forma, os catalisadores 2DPA e 2IMP foram relativamente menos estáveis do que os outros dois materiais, e isso se deve possivelmente a alterações contínuas na morfologia das espécies de cobre dispersas sobre o suporte de CeO_2 , ocorridas ao longo dos sucessivos ciclos de redução-oxidação. Comportamentos semelhantes aos observados aqui para o catalisador 2DPA foram publicados anteriormente na literatura (TANG et al., 2004). A diferença de desempenho redox entre as amostras investigadas pode estar relacionada com interações distintas entre o cobre e o CeO_2 (WANG et al., 2016). Desta forma, a amostra de 2CPA provavelmente apresenta a mais forte interação e a maior interface entre Cu e Ce, em comparação com os demais materiais investigados com 2% de cobre sobre CeO_2 .

4.1.4. Avaliação Catalítica

Os desempenhos catalíticos das amostras de CuO/CeO_2 com 2% em massa de cobre na reação de CO-PROX são mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Conversão de CO (a) e O₂ (b) e a seletividade a CO₂ (c) do suporte de CeO₂ e dos catalisadores de 2CPA, 2DPA, 2DPU e 2IMP aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H₂/CO/O₂/N₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

Na faixa de temperaturas investigada, o óxido de cério puro foi inativo à reação. Em geral, os materiais à base de Cu apresentaram conversões semelhantes de CO e O₂ até 150 °C. Particularmente, esses processos iniciaram-se acima de 50 °C e apresentaram um aumento gradual até 80 °C, atingindo o valor máximo de 25% para a amostra de 2CPA. A partir desta temperatura e até 100 °C, houve um aumento abrupto nas conversões, que então voltaram a aumentar gradativamente até 120-150 °C, atingindo aproximadamente 90%. Acima de 150°C, a conversão de CO diminuiu regularmente com o aumento da temperatura, atingindo o valor máximo de 70% para a amostra 2IMP e o valor mínimo de 40% para a amostra 2DPA a 300 °C.

Por outro lado, entre 150 °C e 300 °C, a conversão de O₂ aumentou em função da elevação da temperatura. Esse comportamento pode ser explicado pela reação competitiva e indesejada de oxidação do hidrogênio, que é favorecida em relação à oxidação de CO acima de 150 °C (MACIEL; BELGACEM; ASSAF, 2011). A seletividade a CO₂ foi próxima de 100% até 150 °C para todos os catalisadores com 2% de cobre em céria. Acima desta temperatura, ela diminuiu até 300 °C, atingindo cerca de 70% e 40% para os catalisadores 2IMP e 2DPA, respectivamente. Portanto, a amostra 2DPA apresentou a pior seletividade à reação de oxidação de CO entre os materiais investigados. Esse material mostrou uma contínua diminuição na conversão de CO e seletividade a CO₂ acima de 150 °C, contrastando com o aumento da conversão de oxigênio, o que indica um aumento na oxidação de hidrogênio entre 150 °C e 300 °C. Comparando as conversões de CO e O₂ e a seletividade a CO₂, a melhor faixa de temperatura para a operação da reação de CO-PROX nos materiais à base de Cu investigados variou entre 100 °C e 200 °C, que corresponde à região de temperatura de operação das células a combustível de membrana polimérica.

Para normalizar a taxa de conversão de CO em termos da quantidade de cobre presente em cada um dos materiais, foi calculada a taxa de reação específica, ou seja, a taxa de conversão de CO a 120 °C em função da massa de Cu presente nos catalisadores. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Taxa de reação específica em relação a conversão de CO dos materiais de 2CuO/CeO₂ na reação de CO-PROX a 120 °C.

	Taxa de reação específica (mol_{CO}/h.g_{Cu})
2CPA	4,2
2DPA	3,3
2DPU	3,9
2IMP	3,1

Fonte: Arquivo pessoal.

A taxa específica de reação a 120 °C com os catalisadores investigados seguiu a ordem: 3,1 mol_{CO}/h.g_{Cu} (2IMP) < 3,3 mol_{CO}/h.g_{Cu} (2DPA) < 3,9 mol_{CO}/h.g_{Cu} (2DPU) < 4,2 mol_{CO}/h.g_{Cu} (2CPA). Portanto, na faixa de temperaturas investigada, as amostras 2DPA e 2IMP apresentaram claramente os piores desempenhos catalíticos. Esse comportamento pode

estar associado à estabilidade em termos de capacidade redox dos materiais. Os catalisadores 2CPA e 2DPU, que apresentaram maior estabilidade redox, mostraram também maior taxa de reação. Em contrapartida, as amostras 2DPA e 2IMP, menos estáveis nos ciclos redox, exibiram menor taxa de reação. Esse fato indica que a interface cobre-céria pode sofrer modificações importantes em processos redox sucessivos, o que pode ocasionar um aumento do tamanho de partícula de cobre. Estes resultados mostraram a importância da estabilidade redox dos materiais de cobre-céria em ciclos redox sucessivos na reação de CO-PROX e como esta propriedade pode ser influenciada pelo método de síntese.

4.2. Catalisadores com 1 – 3% de CuO suportado em CeO₂

Com base nos estudos catalíticos realizados com os materiais contendo 2% de cobre suportados em CeO₂, os métodos de co-precipitação e impregnação, que geraram materiais com o melhor e um dos piores desempenhos na reação de PROX, respectivamente, foram selecionados para o preparo dos catalisadores investigados na etapa do trabalho que será tratada nesta seção. Em particular, foram sintetizados, caracterizados e aplicados à reação de CO-PROX catalisadores contendo 1 e 3% de Cu suportados em CeO₂ preparados por ambos os métodos, com o objetivo de se avaliar o impacto do teor de cobre no desempenho destes materiais. Estes resultados foram comparados com aqueles dos materiais com 2% de cobre.

4.2.1. Propriedades Químicas e Estruturais

A Tabela 7 apresenta a porcentagem mássica de cobre nos catalisadores investigados por MEV-EDS. As amostras de 1CPA, 3CPA, 1IMP e 3IMP apresentaram valores de porcentagem em massa de cobre variando entre 0,9% e 3,7%. Nos catalisadores com 1% de cobre, o teor metálico foi próximo ao nominal. Por outro lado, nos catalisadores com 3% de cobre, um desvio em torno de 20% em relação ao teor nominal foi observado. Esses resultados indicam que a precisão dos métodos de síntese empregados diminuiu em função do aumento do teor de cobre no material.

Tabela 7 – Teor médio de Cu, área superficial (S_g) e tamanho médio de poros (ϕ_p) do suporte e dos catalisadores com 1 a 3% de Cu suportados em CeO₂.

	EDS	BET	Fisissorção
	Teor de Cu (%)	S_g (m ² /g _{cat})	ϕ_p (nm)
1CPA	1,1 ± 0,1	44	12,0
2CPA	2,0 ± 0,3	56	10,4
3CPA	2,5 ± 0,1	72	7,50
1IMP	0,9 ± 0,2	35	14,4
2IMP	2,5 ± 0,6	37	11,2
3IMP	3,7 ± 0,9	31	14,6
CeO ₂	-	37	14,3

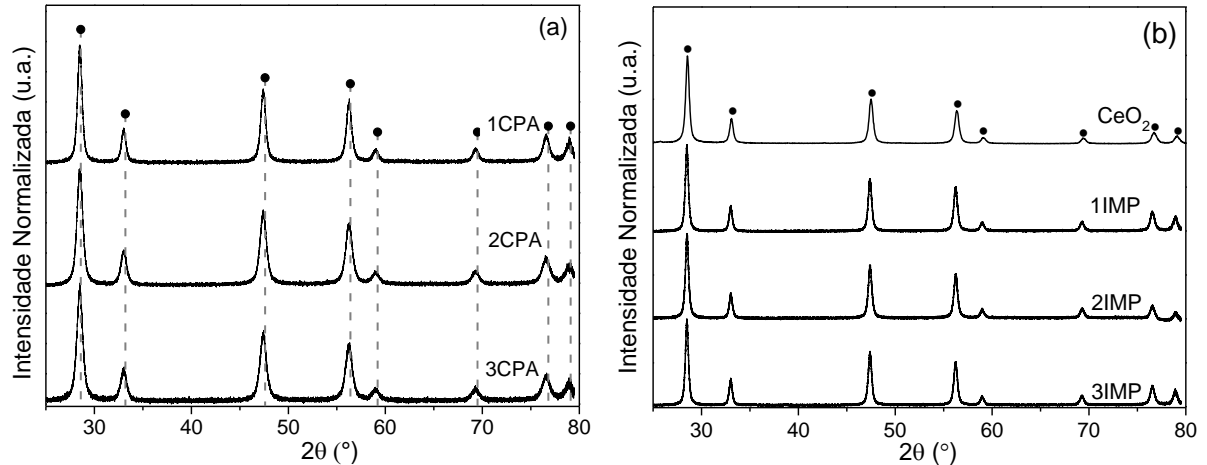
Fonte: Arquivo pessoal.

As propriedades texturais dos catalisadores investigados, exploradas através de experimento de adsorção/dessorção de N_2 , estão resumidas na Tabela 7. Entre as amostras preparadas pelo método de co-precipitação, os valores da área superficial específica calculada pelo método BET variaram entre $44 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o catalisador 1CPA e $72 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o catalisador 3CPA. Os tamanhos de poros são iguais a 12,0 nm, 10,4 nm e 7,50 nm para as amostras 1CPA, 2CPA e 3CPA, respectivamente. Portanto, o aumento no teor de cobre levou a um aumento na área superficial específica e a uma diminuição no tamanho dos poros dos materiais. Por outro lado, as amostras sintetizadas pelo método de impregnação apresentaram área superficial específica variando entre $31 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o catalisador 3IMP e $37 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o 2IMP. Os tamanhos de poros foram de 14,4 nm, 11,2 nm e 14,6 nm para os catalisadores de 1IMP, 2IMP e 3IMP, respectivamente. Essas amostras mostraram valores de área superficial e diâmetro de poros semelhantes ao do suporte CeO_2 , que exibiu $37 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ e 14,3 nm, respectivamente. Não foi observada uma tendência clara entre o teor de Cu e as propriedades texturais dos materiais impregnados. Ao comparar as características dos catalisadores de IMP com as amostras CPA e do suporte CeO_2 , observa-se que os materiais impregnados apresentam, em geral, valores de área de superfície específica mais baixos. É provável que isso esteja associado ao bloqueio dos poros de CeO_2 por espécies de Cu durante o processo de impregnação, conforme relatado por Sun e colaboradores (SUN et al., 2015).

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X do CeO_2 e dos catalisadores contendo 1-3% de CuO/CeO_2 , sintetizados pelos métodos de co-precipitação (a) e impregnação (b). Os perfis de DRX exibiram picos de difração característicos da célula cristalina cúbica da céria do tipo fluorita, de PDF 34-0394, como discutido para os catalisadores sintetizados com 2% de CuO/CeO_2 . Além disso, os materiais contendo cobre não apresentaram picos de difração associados a este metal. A ausência de cristalitos de espécies de cobre pode indicar a formação de uma solução sólida (JUNG et al., 2007), caracterizada pela incorporação do cátion de cobre na rede de céria. Neste caso, o parâmetro celular da céria diminui na presença do cobre e isso se deve ao tamanho do raio iônico do Cu^{2+} (0,073 nm), que é menor em relação ao do Ce^{4+} (0,097 nm), o que leva à distorção da rede da céria (SUDARSANAM et al., 2018; ZHU et al., 2018). Sabe-se que a formação de solução sólida pode efetivamente inibir o crescimento de cristalitos de céria. Neste caso, espera-se que as amostras apresentem tamanhos de cristalito gradualmente menores com o aumento do teor de cobre no material. Tanto a formação de soluções sólidas quanto a diminuição do tamanho de cristalito de CeO_2 são favoráveis à geração

de defeitos na superfície, como as vacâncias de oxigênio, que são benéficas para a reação de CO-PROX (JIN et al., 2015).

Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras de CuO/CeO₂ com 1 a 3% de cobre sintetizadas pelo método de co-precipitação (a) e impregnação (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

A possibilidade de formação de solução sólida de óxidos de cobre e cério foi investigada através do cálculo do parâmetro de rede dos catalisadores sintetizados no presente trabalho, a partir da análise dos picos de DRX do óxido de cério presentes nos respectivos difratogramas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8. O CeO₂ puro apresentou parâmetro de rede de 0,5410 nm, próximo ao valor do padrão de CeO₂ (PDF 34-0394), que possui $a = 0,5411$ nm. Para os materiais sintetizados pelo método de co-precipitação foram observados valores de parâmetros de rede da céria entre 0,5402 nm (2CPA) e 0,5412 nm (1CPA), e para os materiais impregnados entre 0,5405 nm (2IMP) e 0,5413 nm (3IMP). Em geral, os catalisadores 1CPA e 3IMP apresentaram resultados próximos ao valor do óxido de cério puro. Entretanto, os demais materiais mostraram valores relativamente menores que o padrão de CeO₂. Estes resultados podem sugerir que o cobre tenha sido introduzido na rede da céria, considerando-se que não se espera que a introdução de cobre induza mudanças significativas neste parâmetro (GAMARRA et al., 2007). Embora a incorporação de cobre na estrutura cristalina do CeO₂ não possa ser descartada, como não se observou um deslocamento em 2θ das bandas de DRX após a adição de Cu, a maioria das espécies de Cu devem ser nanopartículas de CuO em contato próximo com o CeO₂ (SOLSONA et al., 2017). Além disso,

estes resultados não revelaram uma diferença significativa entre as amostras preparadas por impregnação e co-precipitação.

Tabela 8 - Tamanho médio de cristalito (ϕ_{CeO_2}) e média do parâmetro de rede (a) da céria obtidos a partir dos dados de DRX.

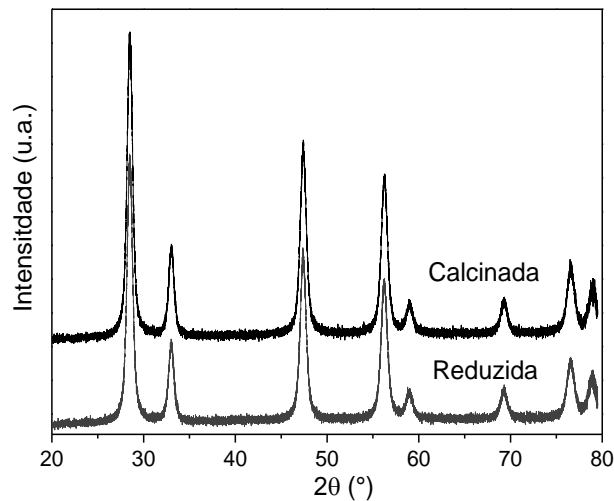
	DRX	
	ϕ_{CeO_2} (nm)	a (nm)
1CPA	12,6	0,5412
2CPA	9,70	0,5402
3CPA	9,40	0,5409
1IMP	16,9	0,5409
2IMP	16,5	0,5405
3IMP	17,3	0,5413
CeO ₂	16,9	0,5410

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores calculados do diâmetro médio de cristalito de CeO₂ avaliado pela equação de Scherrer em $2\theta = 28,6^\circ$ para os materiais estão reportados na Tabela 8. Entre as amostras preparadas pelo método de co-precipitação, o valor do diâmetro médio de cristalito variou entre 12,6 nm para o catalisador 1CPA e 9,40 nm para o catalisador 3CPA. Portanto, quanto maior o percentual de cobre, menor o diâmetro médio de cristalito do CeO₂. Esses valores indicam que uma maior quantidade de Cu no processo de co-precipitação, ocasiona uma maior inibição do crescimento do óxido de cério, favorecendo assim a formação de cristalitos relativamente menores. Esses dados sugerem a formação de solução sólida para os materiais co-precipitados (JIN et al., 2015). Dessa forma, o menor diâmetro de cristalito de céria foi observado para o catalisador 3CPA, corroborando com os resultados de maior área BET e menor diâmetro de poro dessa amostra. Por outro lado, as amostras sintetizadas pelo método de impregnação apresentaram o valor de diâmetro médio de cristalito de CeO₂ variando entre 16,5 nm para o catalisador 2IMP e 17,3 nm para 3IMP, próximos ao valor calculado para o óxido de cério puro e para a amostra 1IMP, que foi de 16,9 nm. Portanto, os materiais impregnados não indicam a formação de solução sólida.

Adicionalmente, analisou-se o catalisador 2CPA por DRX in situ na linha de XPD do LNLS durante o tratamento de redução da amostra, sob vazão de hidrogênio e aquecimento até 300 °C por uma hora. Os difratogramas do material antes e após o processo de redução estão mostrados na Figura 9. Os valores de diâmetro de cristalito e parâmetro de rede do óxido de cério resultantes desta análise foram maiores que aqueles obtidos pelo DRX ex situ. Dessa forma, nos limitamos a comparar os dados entre o material antes e após o processo redutivo. A amostra reduzida apresentou 10,4 nm de diâmetro de cristalito e 0,5421 nm de parâmetro de rede, ambos próximos aos valores encontrados para a mesma calcinada, que foram 10,5 nm e 0,5420 nm de tamanho médio de cristalito de céria e de parâmetro de rede, respectivamente. Além disso, mesmo após a redução, não se observou no difratograma picos de difração de cobre. Os perfis de difração do catalisador calcinado e do mesmo reduzido foram similares. Esse resultado confirma a boa capacidade redox apresentada por esse material na seção 4.1, atestando a sua estabilidade no processo redutivo.

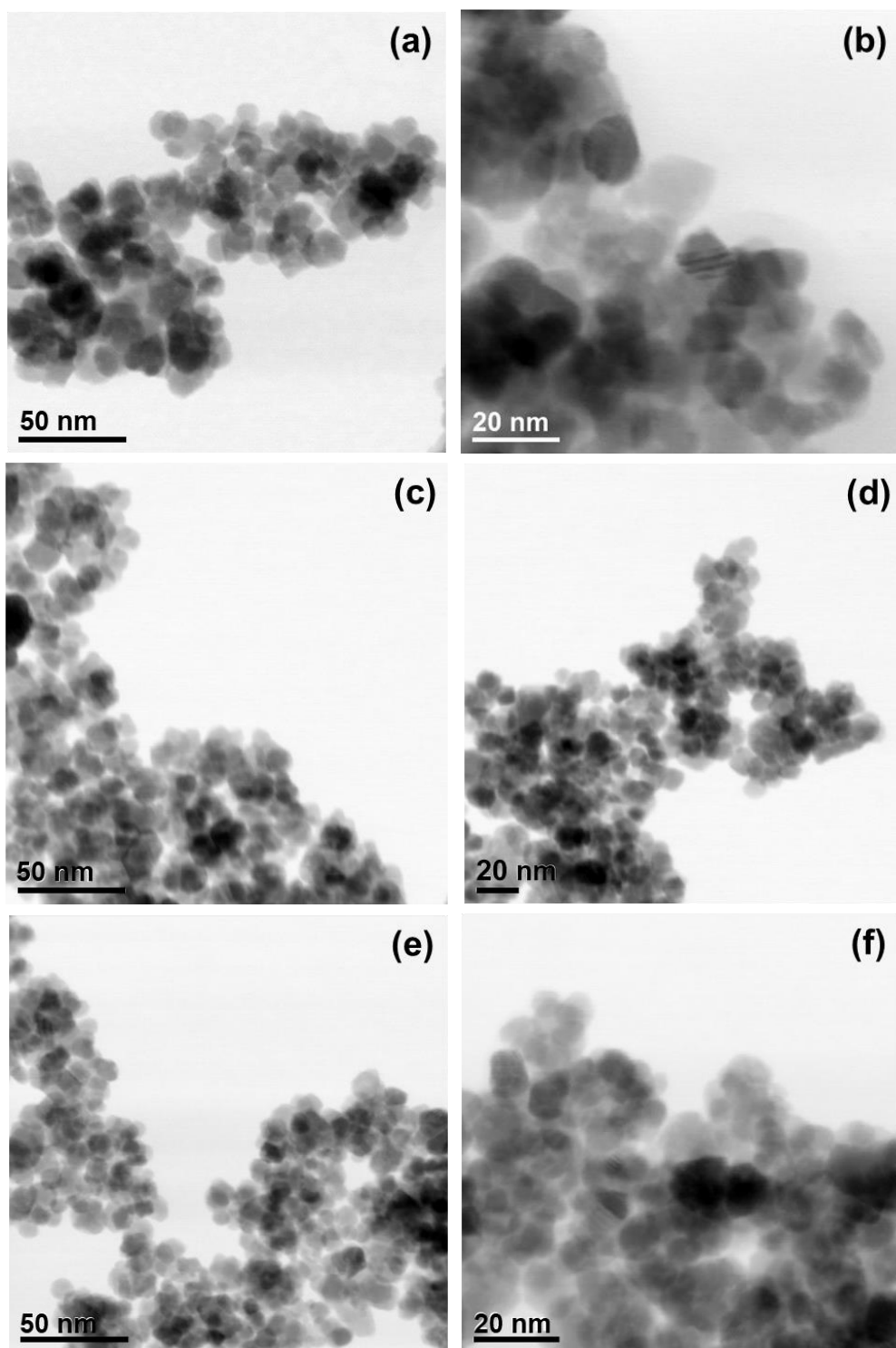
Figura 9 - DRX do catalisador de 2CPA a temperatura ambiente antes (calcinada) e após (reduzida) o tratamento de redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 300 °C por uma hora.



Fonte: Arquivo pessoal.

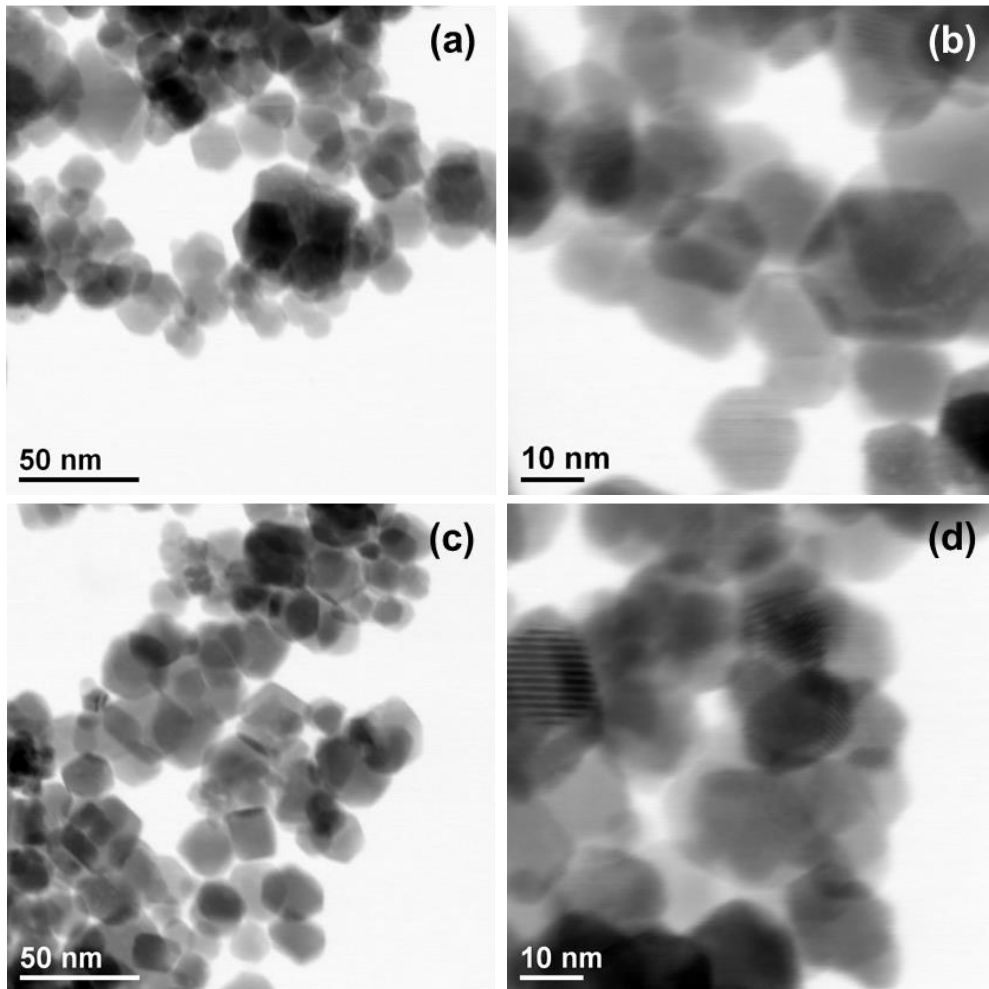
Imagens de STEM das amostras 1-3 CPA e 1-2 IMP são mostradas nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10 - Imagens de HAADF-STEM das amostras de 1CPA (a e b), 2CPA (c e d) e 3CPA (e e f).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 11 - Imagens de HAADF-STEM das amostras de 1IMP (a e b) e 2IMP (c e d).

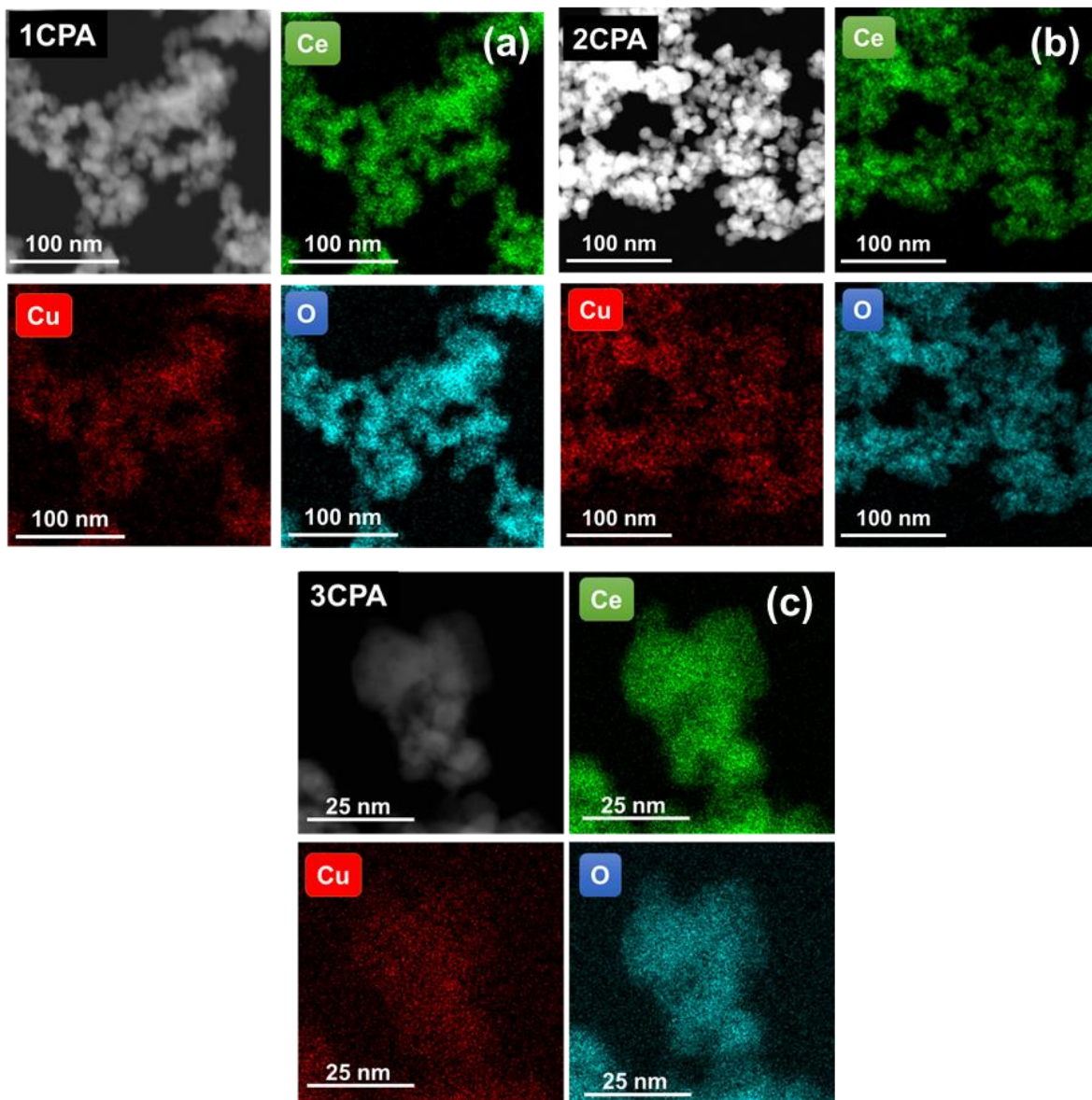


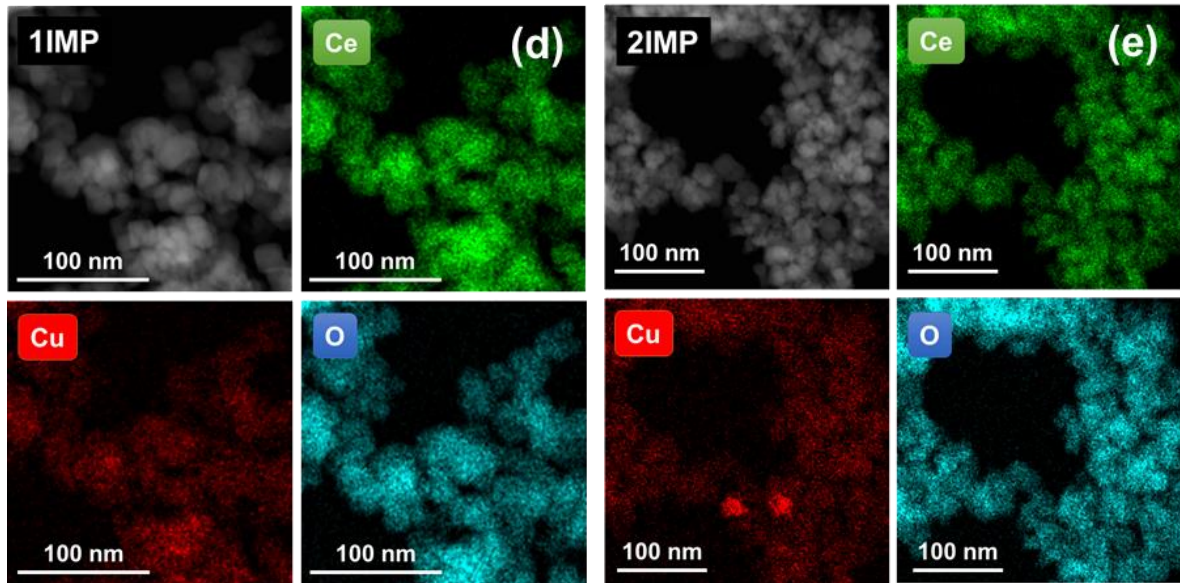
Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando as imagens apresentadas, o impacto do método de co-precipitação nas características dos materiais fica evidente. Para os catalisadores CPA, o aumento no teor de cobre causou uma diminuição gradual no tamanho das partículas esféricas de céria, de cerca de 16 nm para a amostra 1CPA para cerca de 10 nm para a amostra 3CPA. Por outro lado, os materiais impregnados apresentaram partículas cúbicas com tamanhos heterogêneos acima de 20 nm para ambos os percentuais de Cu. Comparando ambos os métodos de síntese, observa-se que as espécies estão mais uniformemente distribuídas nos materiais co-precipitados, com tamanhos de partículas menores que os dos materiais sintetizados por impregnação, endossando o comportamento evidenciado pelos resultados de BET e DRX mostrados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Devido ao baixo contraste entre Cu e Ce, não foi possível identificar partículas de cobre no óxido de cério. Portanto, a presença de espécies de Cu nos materiais foi investigada

através do mapeamento EDS das amostras 1-3CPA e 1-2IMP. Os resultados desses estudos são apresentados na Figura 12. Para os materiais investigados, não foram observadas aglomerações de partículas de Cu. Esse fato sugere que ambos os métodos de síntese resultaram em partículas de cobre distribuídas uniformemente no suporte de céria.

Figura 12 - Imagens de STEM e mapa EDS representativo dos elementos de Cu, Ce e O das amostras de 1CPA (a), 2CPA (b), 3CPA (c), 1IMP (d) e 2IMP (e).





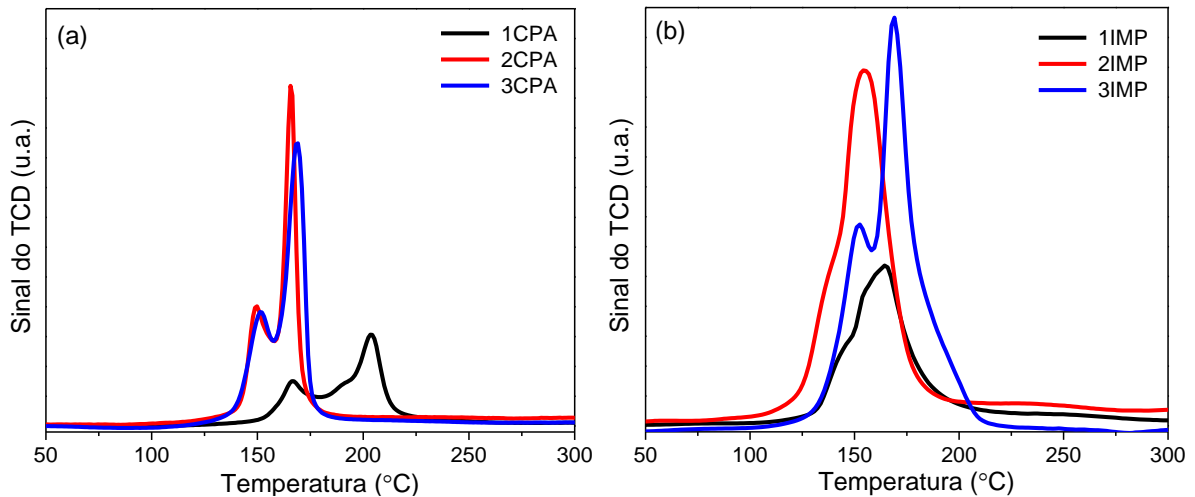
Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2. Ensaio de Redução dos Catalisadores

A Figura 13 e a Tabela 9 mostram os perfis de redução e o consumo de hidrogênio dos catalisadores de CuO/CeO₂-CPA e CuO/CeO₂-IMP com teor de cobre entre 1 e 3%, respectivamente. Em linhas gerais, as amostras de 1CPA, 3CPA, 1IMP e 3IMP apresentaram perfis de redução parecidos com os das respectivas amostras contendo 2% de cobre (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Evidenciou-se um pico centrado em cerca de 750 °C, associado à redução da céria bulk, e, adicionalmente, dois picos sobrepostos abaixo de 250 °C, atribuídos à redução de partículas de óxido de cobre superficiais, CuO bulk e também à redução de óxido de cério (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; LAGUNA et al., 2010), como foi previamente discutido na seção 4.1.3. Comparando-se o consumo de hidrogênio, foi observado um aumento em função do acréscimo do teor de cobre no material. Entretanto, essa elevação não foi linear para os catalisadores obtidos pelo método de co-precipitação. O consumo de hidrogênio nos catalisadores com 2% e 3% de CPA foi de 52,7 μmol/g_{cat} e 64,3 μmol/g_{cat}, respectivamente, e esses materiais apresentaram perfis de redução bastante similares. Em contrapartida, o catalisador com 1% de CPA apresentou consumo de hidrogênio e perfil de redução relativamente diferentes. O consumo de hidrogênio deste material foi de 37,5 μmol/g_{cat}, notadamente menor que os dos catalisadores de 2CPA e 3CPA. Além disso, observou-se um deslocamento dos picos abaixo de 250 °C no sentido de

maiores temperaturas. O centro do pico mais intenso e o centro do pico menos intenso deslocaram-se de 166 °C (2CPA e 3CPA) para 204 °C (1CPA) e de 150 °C (2CPA e 3CPA) para 167 °C (1CPA), respectivamente. A diferença de perfil de redução do catalisador 1CPA possivelmente se deve ao baixo percentual de cobre nesta amostra. Na presença de 0,9% de Cu, a interação cobre-céria pode ser relativamente mais fraca e insuficiente para ocasionar uma redução drástica na temperatura de redução do óxido de cério, como a que foi evidenciada para os catalisadores com 2% e 3% de Cu em céria. Resultados semelhantes foram publicados por Tang e colaboradores (TANG et al., 2004) em um trabalho em que se investigou catalisadores com diferentes percentuais de cobre sintetizados pelo método de co-precipitação.

Figura 13 - Perfil de redução das amostras contendo de 1 a 3% de cobre suportados em CeO₂ sintetizadas pelo método de (a) co-precipitação e (b) impregnação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 9 - Consumo de H₂ no experimento de TPR-H₂ da temperatura ambiente até 300 °C nos catalisadores de 1 a 3% em massa de CuO/CeO₂.

	TPR-H ₂
	H ₂ (μmol/g _{cat})
1CPA	37,5
2CPA	52,7
3CPA	64,3
1IMP	33,3
2IMP	45,4
3IMP	77,9

Fonte: Arquivo pessoal.

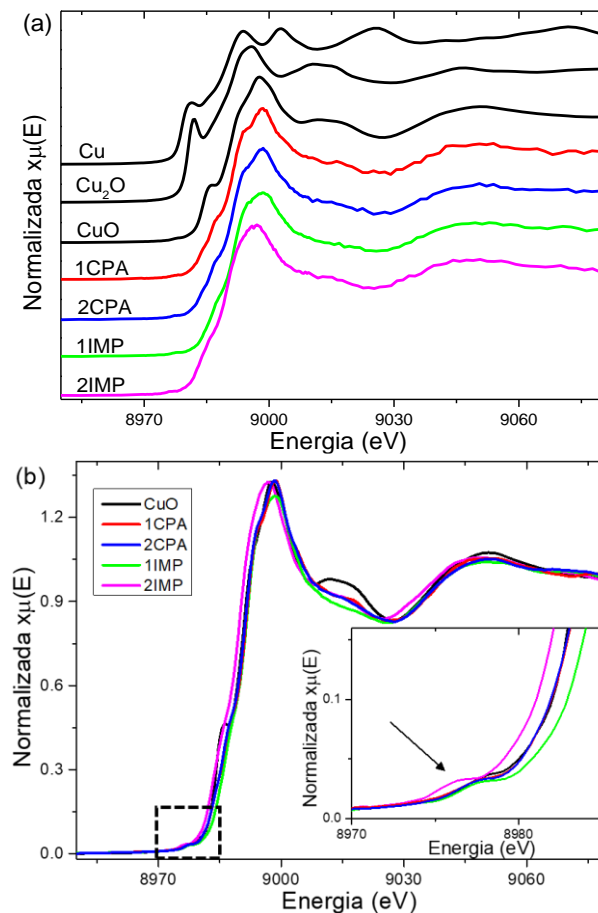
Analisando-se os perfis de redução dos catalisadores com teor de cobre entre 1% e 3% sintetizados pelo método de impregnação (Figura 13b), nota-se um maior consumo de hidrogênio em função do aumento da quantidade de cobre nos materiais. Em particular, os consumos de hidrogênio foram de 33,3 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, 45,4 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ e 77,9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ para os catalisadores 1IMP, 2IMP e 3IMP, respectivamente. Observa-se ainda que a amostra com 1% de cobre apresentou um pico de redução assimétrico pronunciado, centrado em 165 °C. Diferentemente, os catalisadores 2IMP e 3IMP apresentaram dois picos de redução sobrepostos, sendo um pico mais intenso centrado em 163 °C e 169 °C e um ombro menos intenso centrado em 148 °C e 152 °C, respectivamente. Essas diferenças entre os perfis de redução das amostras podem estar associadas ao tamanho de partícula e/ou interações entre cobre-céria, que podem variar de uma amostra para outra em função das características dos catalisadores, que, por sua vez, podem ser impactadas pelo teor metálico no material (MACIEL et al., 2012b).

O estado de oxidação das espécies de cobre nos catalisadores sintetizados pelos métodos de co-precipitação e impregnação com 1% e 2% de teor de cobre foram investigados pela técnica de XANES in situ durante o processo de redução. Os espectros de XANES da borda K do Cu referentes aos catalisadores 1CPA, 2CPA, 1IMP e 2IMP foram comparados aos das referências de Cu metálico, Cu_2O e CuO , registrados em temperatura ambiente, e mostrados na Figura 14. Analisando os espectros de XANES das três referências (Figura 14a) observa-se que cada espécie de cobre apresenta características específicas e distintas quanto a forma e posição dos picos em relação à energia. Por meio da comparação entre os espectros das referências de Cu e os espectros dos materiais estudados, foi possível identificar os estados de oxidação e estruturas locais das espécies de cobre nos catalisadores.

Os espectros de XANES dos materiais investigados após a calcinação (Figura 14a) apresentaram o pico de transição da borda K menos pronunciado e espectros com formatos diferentes, quando comparados com os dos padrões. Esse fato possivelmente ocorre devido à interação entre o suporte de CeO_2 e o metal Cu, de acordo com trabalhos anteriormente relatados na literatura para os materiais de cobre-cério (WANG et al., 2005; ZHANG; MILLER; BAERTSCH, 2012). O espectro do padrão de CuO possui um pico de absorção de energia pouco intenso na região de pré-borda, emergindo em 8978 eV, que é atribuído a uma transição eletrônica do tipo dipolo-proibida de 1s para 3d para as espécies de Cu^{2+} . Adicionalmente, ele apresenta os picos de absorção de energia do ombro entre 8985 e 8988 eV e o pico principal entre 8995 e 8998 eV, possivelmente correspondente à transição eletrônica

de 1s para 4p para as espécies de Cu^{2+} (JIN et al., 2015). Características semelhantes foram observadas para os catalisadores pesquisados. No espectro das amostras à temperatura ambiente, nota-se que a energia de borda é similar à do padrão de CuO (Figura 14b), além disso, observa-se no detalhe da Figura 14b um pico de baixa intensidade na região de pré-borda. Esses fatos indicam que o estado de oxidação das espécies de cobre no catalisador calcinado é Cu^{2+} (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 1999, 2013; SILVERSMIT et al., 2009). Os espectros das amostras sintetizadas foram comparados com os dos padrões de cobre e os resultados do ajuste de combinação linear (LCF, do inglês linear combination fitting) são mostrados na Tabela 10. A temperatura ambiente, os catalisadores mostraram uma combinação de espécies de cobre de 100% de CuO para 1CPA e 1IMP e 93% de CuO e 7% de Cu_2O para o 2CPA e 82% CuO e 18% Cu_2O para o 2IMP.

Figura 14 – (a) Espectros de XANES na borda K do Cu referentes aos catalisadores 1-2CPA e 1-2IMP e aos padrões de Cu metálico, Cu_2O e CuO analisados à temperatura ambiente. (b) Espectros de XANES dos catalisadores investigados e o padrão CuO , e detalhe do pico na pré-borda do Cu para os materiais.



Fonte: Arquivo pessoal.

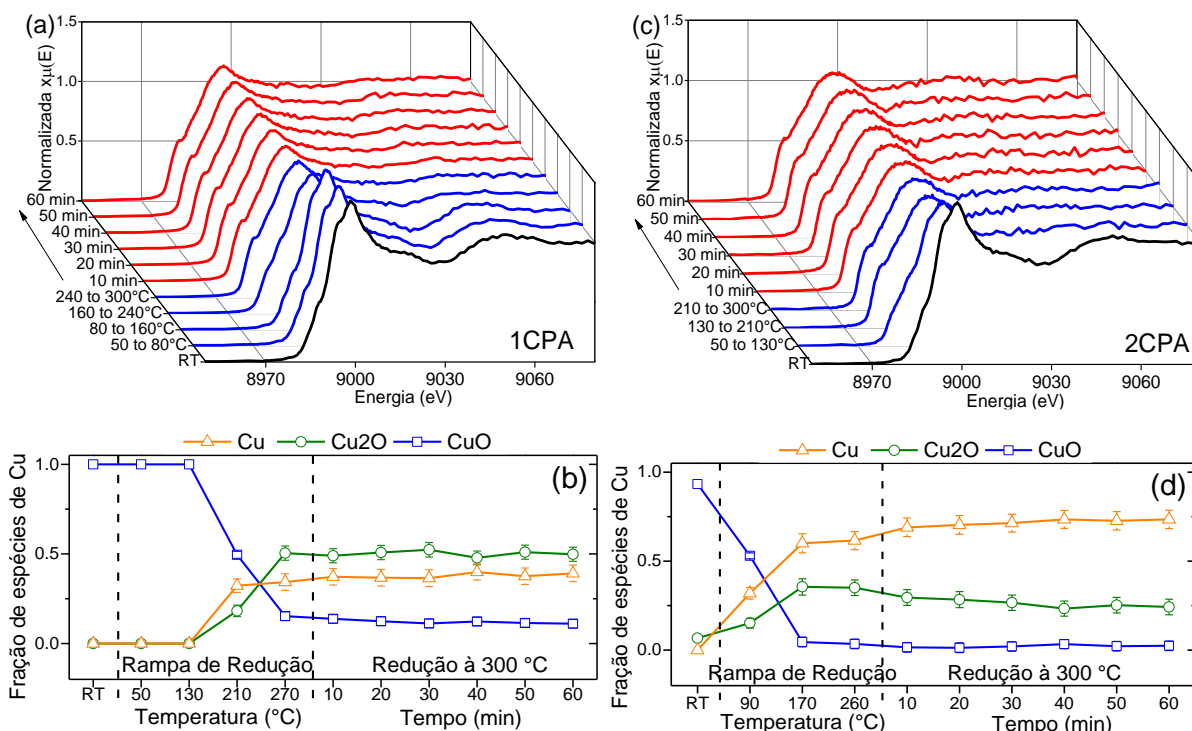
Tabela 10 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores à temperatura ambiente e após uma hora de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C.

	Temperatura ambiente			Reduzida a 300 °C		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu
1CPA	100%	0%	0%	11%	50%	39%
2CPA	93%	7%	0%	2%	24%	74%
1IMP	100%	0%	0%	0%	34%	66%
2IMP	82%	18%	0%	6%	43%	51%

Fonte: Arquivo pessoal.

Os espectros XANES da borda K do Cu coletados durante o pré-tratamento in situ sob vazão de hidrogênio até 300 °C por uma hora para os catalisadores 1CPA, 2CPA, 1IMP e 2IMP são mostrados respectivamente nas Figuras 15a e c e Figura 16a e c. Os resultados do ajuste da sequência de combinação linear são mostrados nas Figuras 15b e d e Figura 16b e d e na Tabela 10. Analisando os catalisadores co-precipitados (Figura 15), observou-se uma redução parcial das espécies de cobre durante o pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio após 1 h de redução a 300 °C, que resultou em 39% de Cu, 50% de Cu₂O e 11% de CuO (para 1CPA) e 74% Cu, 24% Cu₂O e 2% CuO (para 2CPA).

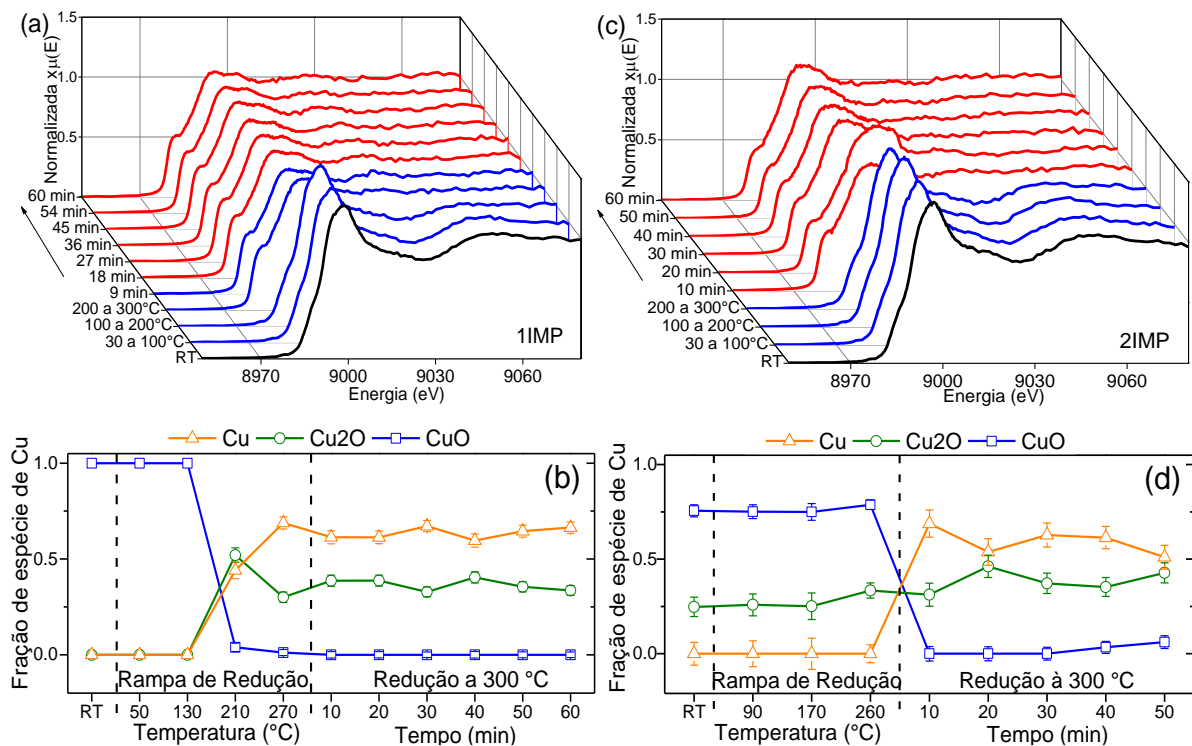
Figura 15 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1CPA (a) e 2CPA (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 1CPA (b) e 2CPA (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando os resultados de XANES referentes à redução in situ dos catalisadores impregnados (Figura 16), observa-se que a partir da temperatura ambiente até 300 °C, os perfis dos espectros foram sendo alterados com o aumento da temperatura. Isso se deve a modificações do estado de oxidação das espécies de cobre presentes nos materiais, que ocorreram durante o pré-tratamento. A combinação das espécies de cobre após o processo de redução mostrou uma diminuição na quantidade de CuO de 100% para 0% (para 1IMP) e de 82% para 6% (para 2IMP) e um aumento de Cu₂O e Cu de 0% para 34% e 66%, respectivamente, para 1IMP, e de 18% e 0% para 43% e 51%, respectivamente, para 2IMP.

Figura 16 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1IMP (a) e 2IMP (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 1IMP (b) e 2IMP (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

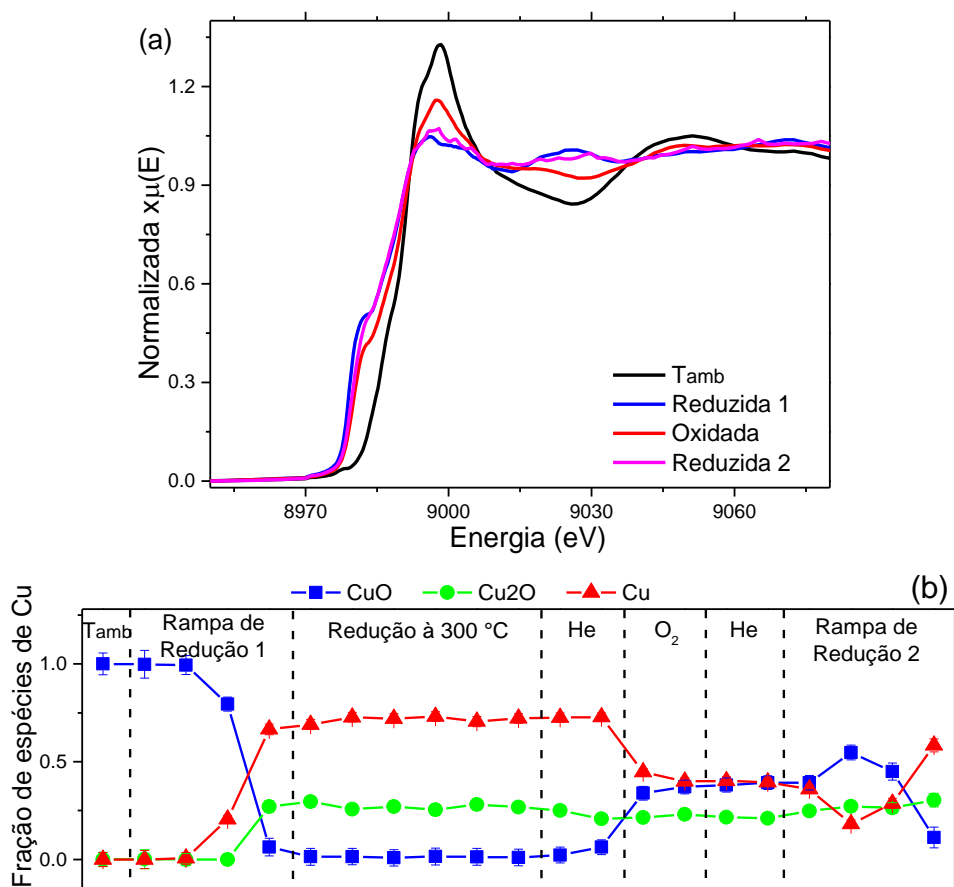
Comparando os resultados de XANES correspondentes ao pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio das amostras co-precipitadas e daquelas impregnadas, uma característica comum é a variação insignificante do estado de oxidação das espécies de cobre

durante o processo de redução a 300 °C por uma hora. Os catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação apresentaram redução de espécies de CuO para Cu₂O e Cu metálico na rampa de temperatura, antes de atingir 300 °C, e estas espécies mantiveram-se invariáveis em uma hora a 300 °C sob atmosfera redutora. A estabilidade de espécies de cobre a 300 °C também foi observada para os materiais sintetizados por impregnação, embora essas amostras tenham apresentado uma redução de espécies de Cu até o final da rampa de aquecimento e começo da redução a 300 °C. Analisando a combinação dos componentes de cobre dos materiais investigados, observou-se que a redução de CuO ocorreu em duas etapas (de Cu²⁺ para Cu¹⁺ e de Cu¹⁺ para Cu⁰). Os catalisadores investigados mostraram uma mistura de espécies de Cu²⁺, Cu¹⁺ e Cu⁰ após terem sido submetidos à etapa de redução, embora a proporção entre as espécies de Cu presente nesses materiais com diferentes estados de oxidação tenha sido diferente. Outra característica comum foi o baixo teor de espécies de CuO em ambas as amostras reduzidas. Para os catalisadores reduzidos contendo cerca de 1% em massa de cobre, observou-se uma quantidade relativamente maior de espécies de Cu⁰ na amostra sintetizada pelo método de impregnação. As porcentagens de espécies Cu⁰ foram de 39% para 1CPA contra 66% para 1IMP. Por outro lado, dentre as amostras com 2% de Cu, a amostra co-precipitada apresentou maior quantidade de espécies Cu⁰, 74% para o catalisador 2CPA contra 51% para o material 2IMP.

Para analisar o impacto de um ciclo redox no estado de oxidação do catalisador de cobre, a amostra 2CPA foi investigada por XANES na borda k do Cu durante o primeiro ciclo redox (Figura 17a). A combinação linear dos espectros do catalisador comparados com os das referências de cobre é mostrada na Figura 17b. Analisando os resultados de XANES após o primeiro processo de redução, observa-se que o catalisador oxidado sob vazão de oxigênio apresentou o espectro muito diferente do obtido à temperatura ambiente, antes do processo de redução-oxidação. Ajustes lineares mostram uma combinação de 40% de CuO e Cu⁰ e 20% de Cu₂O para a amostra após o processo de oxidação e 100% de CuO para a amostra a T_{amb} antes da etapa de redução-oxidação. Portanto, apenas 40% das espécies de cobre foram re-oxidadas a Cu²⁺ após um ciclo redox. Este resultado é consistente com o menor consumo de H₂ apresentado por esse material após o primeiro processo de redução (Figura 6 e Tabela 5). Por outro lado, o espectro correspondente ao segundo processo de redução é muito semelhante ao da primeira etapa de redução. O ajuste linear mostra uma combinação de 11% de CuO, 31% de Cu₂O e 58% de Cu⁰ para a amostra após a segunda etapa de redução. Estas porcentagens de espécies de cobre estão próximas daquelas determinadas para a amostra na primeira etapa de

redução até 300 °C, que foram de 6% de Cu^{2+} , 28% de Cu^{1+} e 66% de Cu^0 . Estes resultados atestam a reversibilidade da amostra 2CPA após um ciclo de oxidação-redução.

Figura 17 – (a) Espectros de XANES na borda K do Cu do catalisador 2CPA durante o primeiro ciclo redox. Os espectros foram registrados a T_{amb} , após redução sob H_2 até 300 °C por 1 h (reduzida 1), após oxidação sob atmosfera de ar sintético a 50 °C por 20 min (oxidada) e após redução sob H_2 até 300 °C (reduzida 2). (b) LCF das espécies de cobre correspondente ao primeiro ciclo redox in situ.

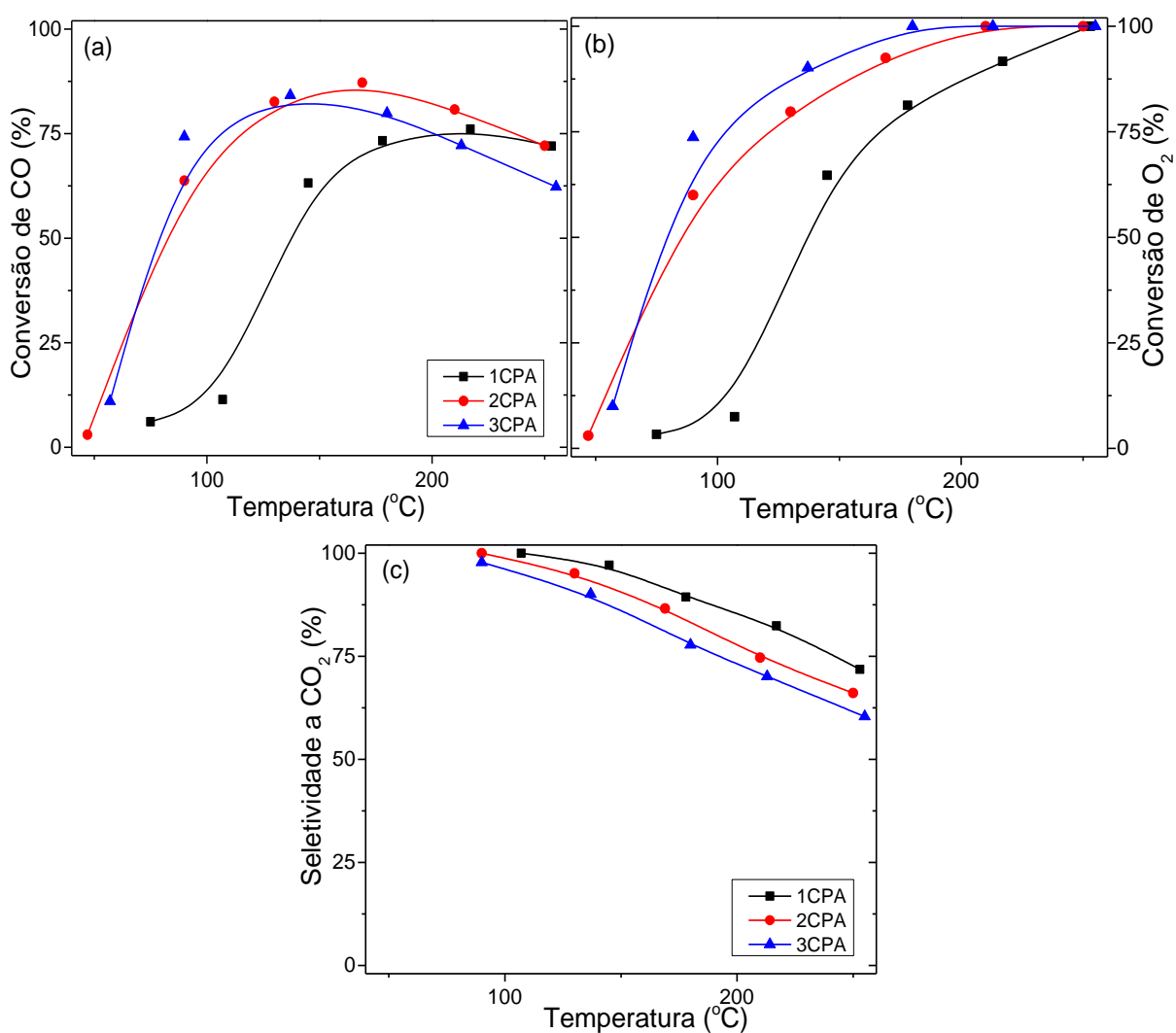


Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3. Avaliação Catalítica

Os desempenhos catalíticos na reação de CO-PROX dos materiais de CuO/CeO₂ contendo 1 a 3% em massa de cobre sintetizados pelos métodos de co-precipitação e impregnação são mostrados na Figura 18 e na Figura 19, respectivamente.

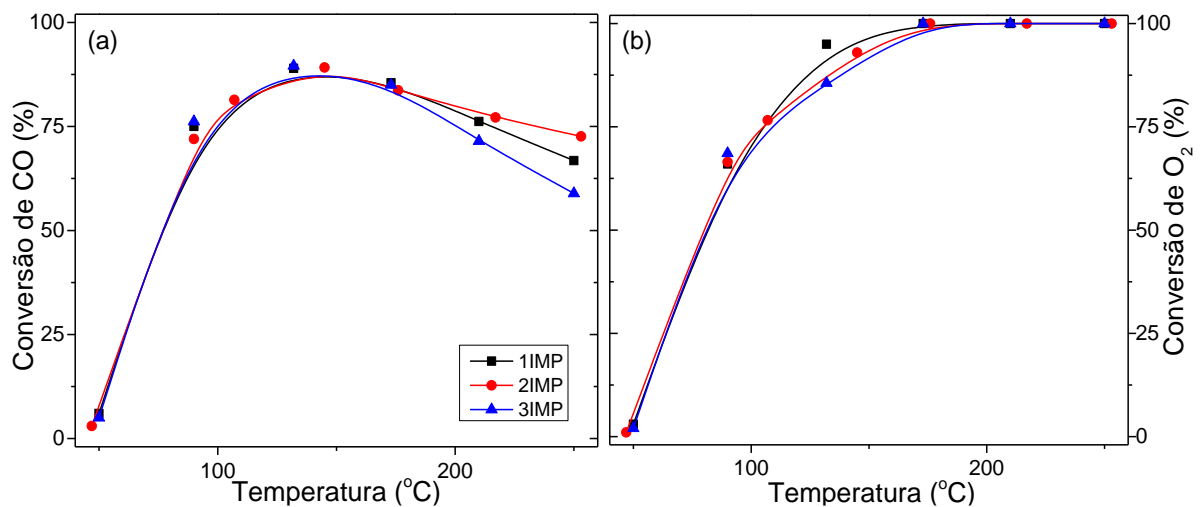
Figura 18 – Conversão de CO (a) e O₂ (b) e seletividade a CO₂ (c) dos catalisadores de 1-3% CPA aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H₂/CO/O₂/N₂.

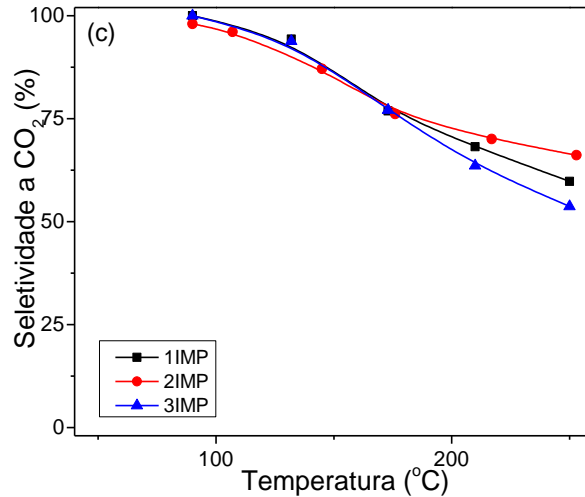


Fonte: Arquivo pessoal.

Para os catalisadores com teor mássico de cobre de 2 e 3% obtidos pelo método de co-precipitação, as conversões de CO e O₂ (Figura 18a e b) começaram acima de 50 °C, subiram rapidamente até 100 °C e aumentaram gradualmente entre 100 °C e 170 °C. O valor máximo da conversão de CO foi de aproximadamente 84% a 140 °C para o catalisador 3CPA e 90% a 170 °C para o catalisador 2CPA. Por outro lado, para o catalisador 1CPA, as conversões de CO e O₂ iniciaram-se apenas acima de 75 °C, aumentaram lentamente até 100 °C e depois rapidamente até cerca de 160 °C, atingindo o máximo valor de conversão de CO de ca. 75% a 215 °C. Estes comportamentos catalíticos distintos (1CPA vs. 2CPA e 3CPA) podem estar relacionados com a redutibilidade dos materiais, de acordo com a Figura 13. Acima da temperatura correspondente à máxima conversão de CO, ocorreu uma diminuição gradual na conversão de CO com o aumento da temperatura, sendo menos acentuada para a amostra 1CPA. Na temperatura de 250 °C, a conversão de CO foi de 72% para o 1CPA e o 2CPA e 62% para o 3CPA. Por outro lado, nesta faixa de temperatura, a conversão de O₂ aumentou em função do aumento da temperatura. Esse comportamento, como discutido anteriormente, está associado à oxidação do hidrogênio que é favorecida com relação à oxidação do CO em temperaturas mais altas (WANG et al., 2016). De fato, a seletividade à formação de CO₂ (Figura 18c) diminuiu regularmente de 100% a 90 °C a 72%, 66% e 60% a 250 °C para os catalisadores de 1CPA, 2CPA e 3CPA, respectivamente. Na faixa de temperatura investigada, os materiais 2CPA e 3CPA apresentaram desempenhos semelhantes na reação de CO-PROX.

Figura 19 - Conversão de CO (a) e O₂ (b) e seletividade a CO₂ (c) dos catalisadores de 1-3% IMP aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25:2:1:22 mL/min de H₂/CO/O₂/N₂.





Fonte: Arquivo pessoal.

Com relação aos materiais investigados sintetizados pelo método de impregnação, foram observadas conversões semelhantes de CO e O₂ (Figura 19a e b) para as amostras contendo teores de cobre de 1%, 2% e 3% em massa até 170 °C. Em detalhes, acima de 50 °C até 100 °C, evidenciou-se um aumento notável dessas conversões. Então, elas aumentaram moderadamente até 150 °C, atingindo a conversão máxima de CO de aproximadamente 90%. Acima desta temperatura, a conversão de CO diminuiu regularmente com o aumento da temperatura e a 250 °C alcançou valores de 73% para 2IMP, 67% para 1IMP e 59% para 3IMP, enquanto a conversão de O₂ manteve-se praticamente constante em cerca de 100% entre 170 °C e 200 °C para todos os materiais investigados. A seletividade à formação de CO₂ (Figura 19c) diminuiu de aproximadamente 100% a 100 °C para 66%, 60% e 54% a 250 °C para os catalisadores obtidos por impregnação com teores de cobre de 2%, 1% e 3% em massa, respectivamente. Na faixa de temperatura investigada, os três materiais impregnados apresentaram performances catalíticas próximas.

Dando seguimento à exploração do desempenho dos catalisadores na reação de CO-PROX, as conversões de CO a 120 °C foram normalizadas através do cálculo da taxa de reação específica, i.e. a taxa de conversão de CO dividida pela massa de cobre no catalisador. Os dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Taxa de reação normalizada em função da massa de cobre nos catalisadores de 1-3CPA e 1-3IMP na reação de CO-PROX a 120 °C.

	Taxa de reação específica (molCO/h.gCu)
1CPA	2,5

2CPA	3,4
3CPA	2,9
1IMP	8,3
2IMP	3,0
3IMP	2,0

Fonte: Arquivo pessoal.

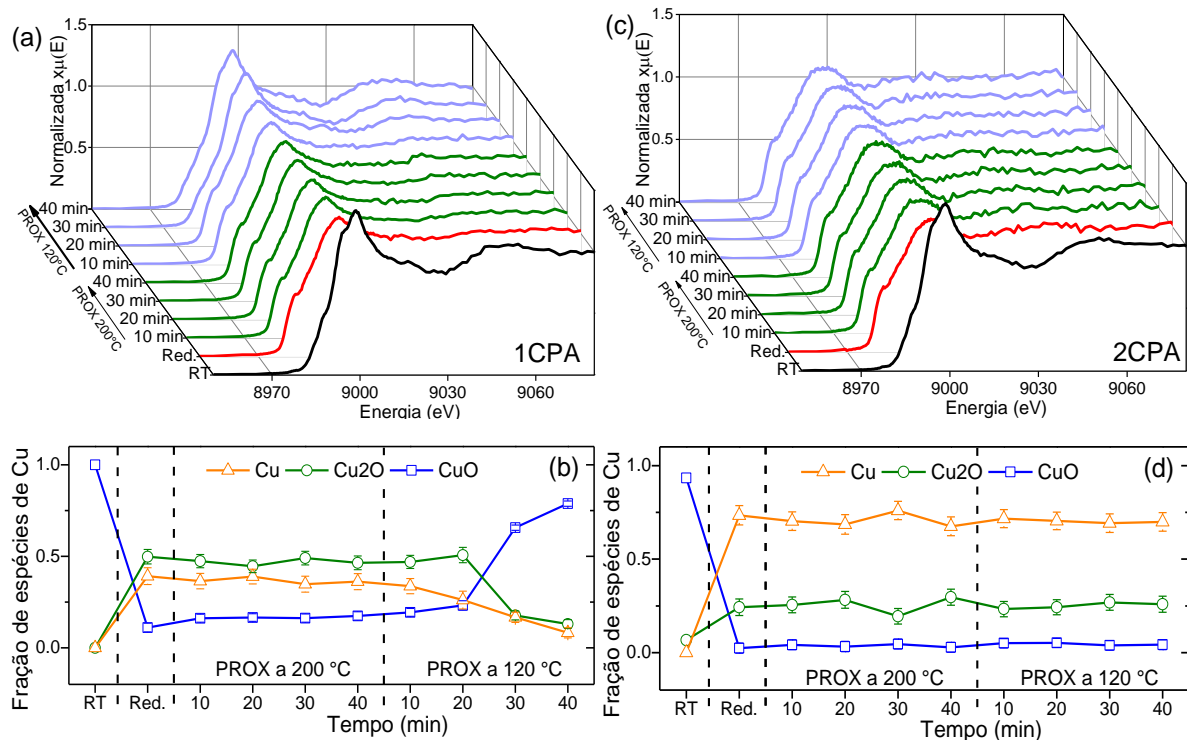
Analisando as amostras sintetizadas por co-precipitação, observa-se que a amostra 2CPA apresentou o resultado relativamente melhor a 120 °C, com 3,4 mol_{CO}/h.g_{Cu} contra 2,5 mol_{CO}/h.g_{Cu} e 2,9 mol_{CO}/h.g_{Cu} para os catalisadores 1CPA e 3CPA, respectivamente. Por outro lado, para os materiais impregnados, o catalisador contendo 1% em massa de Cu apresentou melhor performance em relação aos materiais 2IMP e 3IMP. Na temperatura de 120 °C o catalisador 1IMP apresentou valor de taxa de reação específica de 8,3 mol_{CO}/h.g_{Cu} contra 3,0 mol_{CO}/h.g_{Cu} para a amostra 2IMP e 2,0 mol_{CO}/h.g_{Cu} verificado para o material de 3IMP. Analisando a faixa de temperatura estudada, observa-se que os materiais contendo teor nominal de 3% de cobre, sintetizados por ambos os métodos, tiveram os piores desempenhos quando comparados àqueles com 1% e 2% de Cu. Dentre as amostras investigadas, a maior taxa específica de reação foi evidenciada para o catalisador de 1IMP. Para entender melhor esses resultados, o estado de oxidação das espécies de cobre dos materiais 1CPA, 2CPA e 2IMP foi investigado pela técnica de XANES in situ sob condições de reação. Esses resultados são mostrados na seção a seguir.

4.2.4. Estudo por XANES in situ dos catalisadores sob condições de CO-PROX

Os catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação com 1 e 2% de cobre e pelo método de impregnação com 2% de Cu foram investigados pela técnica de XANES in situ durante a reação de CO-PROX a 200 °C e, posteriormente, a 120 °C, conforme mostrado na Figura 20a, c e Figura 21a, respectivamente. Os respectivos ajustes de combinação linear de espécies de cobre estão apresentados na Figura 20b, d, Figura 21b e na Tabela 12. O espectro de XANES na borda k do Cu e a análise de combinação das espécies de cobre do catalisador 1CPA aplicado à reação de PROX a 200 °C foram semelhantes aos resultados obtidos pela amostra reduzida, com 16% de CuO, 49% de Cu₂O e 35% de Cu, como evidenciado na

Figura 20a e b. Nessa temperatura, o catalisador apresentou 75% de conversão de CO. Por outro lado, um decréscimo na temperatura de reação de 200 °C para 120 °C resultou em uma oxidação das espécies de cobre. Ao comparar o primeiro espectro de XANES obtido a 120 °C com o último espectro tomado após cerca de 40 min à mesma temperatura, foi observado um aumento na quantidade de Cu^{2+} de 19% para 79% e uma diminuição na quantidade de Cu^{1+} de 47% para 13% e de Cu^0 de 34% para 8%. Este resultado está de acordo com o perfil de TPR- H_2 (Figura 13a) apresentado pelo catalisador 1CPA, no qual o material foi reduzido significativamente apenas acima de 150 °C. A 120 °C, em condições de reação de CO-PROX, os dados de XANES in situ confirmam que as espécies de cobre apresentam principalmente estado de oxidação de Cu^{2+} . Comparando os dados de estado de oxidação com a conversão de CO (Figura 18a), observa-se que esse catalisador apresentou um decréscimo na conversão de CO na reação de PROX, de 75% a 200 °C para 30% a 120 °C. Esse resultado mostra que a oxidação das espécies de cobre nesse material ocasionou uma diminuição na conversão de CO, indicando que, para essa amostra, Cu^{1+} e Cu^0 podem ser as espécies ativas na reação CO-PROX.

Figura 20 – Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 1CPA (a) e 2CPA (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta), após a etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas LCF das espécies de Cu para 1CPA (b) e 2CPA (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 12 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES dos catalisadores 1CPA, 2CPA e 2IMP sob condições de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C.

	PROX 200 °C			PROX 120 °C		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu
1CPA	16%	49%	35%	19-79%	47-13%	34-8%
2CPA	4%	26%	70%	5%	25%	70%
2IMP	46%	45%	9%	52%	47%	1%

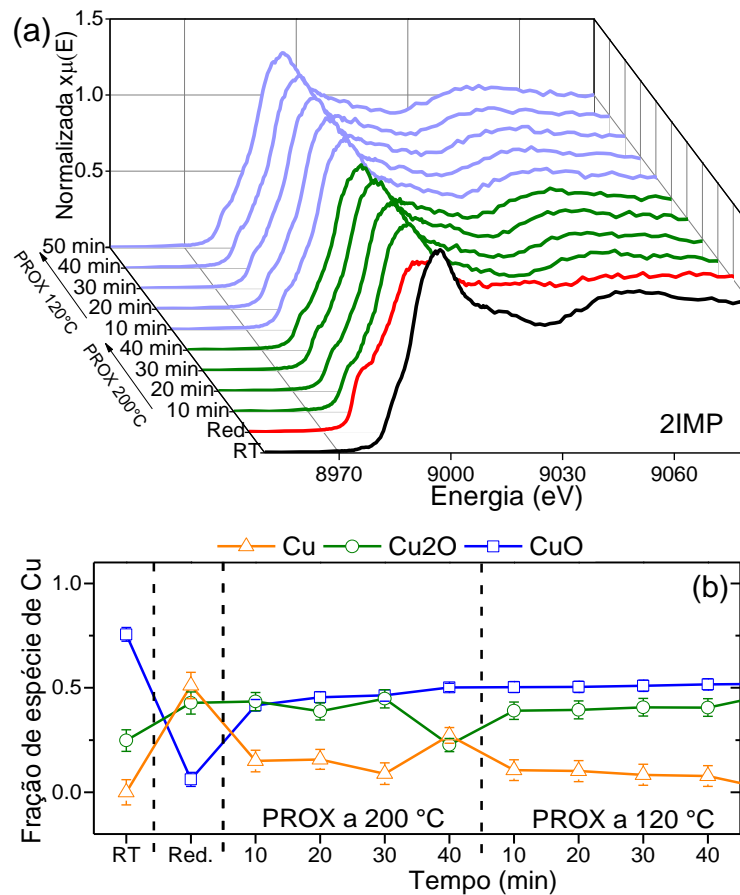
Fonte: Arquivo pessoal.

Resultado semelhante ao observado para o catalisador 1CPA na reação de PROX a 200 °C foi evidenciado para a amostra 2CPA a 120 °C e a 200 °C. Os espectros do catalisador 2CPA foram semelhantes aos da amostra reduzida (Figura 20c-d e Tabela 12). Na combinação de ajuste linear sob condições de reação de CO-PROX em ambas as temperaturas, observou-se manutenção do estado de oxidação de espécies de cobre, com 70% de Cu metálico, cerca de 25% de Cu₂O e cerca de 5% de CuO sob condições de reação de CO-PROX. O estudo de XANES (Tabela 12) em conjunto com a conversão de CO (Figura 18a) sugere que a maior parte das espécies de cobre no catalisador 2CPA sob condições de reação a 120 °C e 200 °C corresponde a uma mistura de Cu⁰ e Cu¹⁺. Portanto, os catalisadores com 1 e 2% em massa de cobre, sintetizados pelo método de co-precipitação, mostraram uma mistura de espécies Cu⁰ e Cu¹⁺ sob vazão de reação e, embora os valores absolutos de cada espécie sejam distintos para os dois materiais, ambos apresentaram conversão de CO acima de 75% a 200 °C, reforçando a importância das espécies Cu⁰ e Cu¹⁺ no desempenho na reação de CO-PROX. Esses resultados concordam com os de trabalhos relatados anteriormente, nos quais evidenciou-se que as espécies de Cu¹⁺ são sítios ativos à adsorção de CO na reação de PROX (CECILIA et al., 2017; GAMARRA; MARTÍNEZ-ARIAS, 2009; WANG et al., 2016).

Em contrapartida, o espectro de XANES na borda k do Cu e a análise de combinação das espécies de cobre do catalisador 2IMP aplicados à reação de CO-PROX (Figura 21 e Tabela 12) mostram que houve oxidação das espécies de cobre sob vazão reacional. Em particular, comparando os resultados de XANES da amostra 2IMP reduzida com os do catalisador sob condições de reação de CO-PROX a 200 °C, observou-se uma variação pouco significativa na quantidade de espécies de Cu₂O sob vazão reacional. Por outro lado, houve um

decréscimo na quantidade de espécies de Cu^0 de 51% para 9% e um aumento nas espécies de CuO de 6% para 46%, indicando oxidação das espécies de Cu^0 a Cu^{2+} . O resultado da combinação das espécies de Cu a $120\text{ }^\circ\text{C}$ foi semelhante ao observado na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ para esse material. Dessa forma, os resultados do estudo de XANES e a conversão de CO , apresentados na Tabelas 12 e Figura 19a, respectivamente, indicam que sob vazão reacional a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e a $200\text{ }^\circ\text{C}$, a uma conversão de CO acima de 80%, a maior parte das espécies de cobre no catalisador 2IMP corresponde a uma mistura de espécies de Cu^{2+} e Cu^{1+} . Esses resultados concordam com os de trabalhos relatados anteriormente na literatura, nos quais apontou-se que o par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ participa ativamente da reação de CO-PROX (JIN et al., 2015; WANG et al., 2016).

Figura 21 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 2IMP à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).



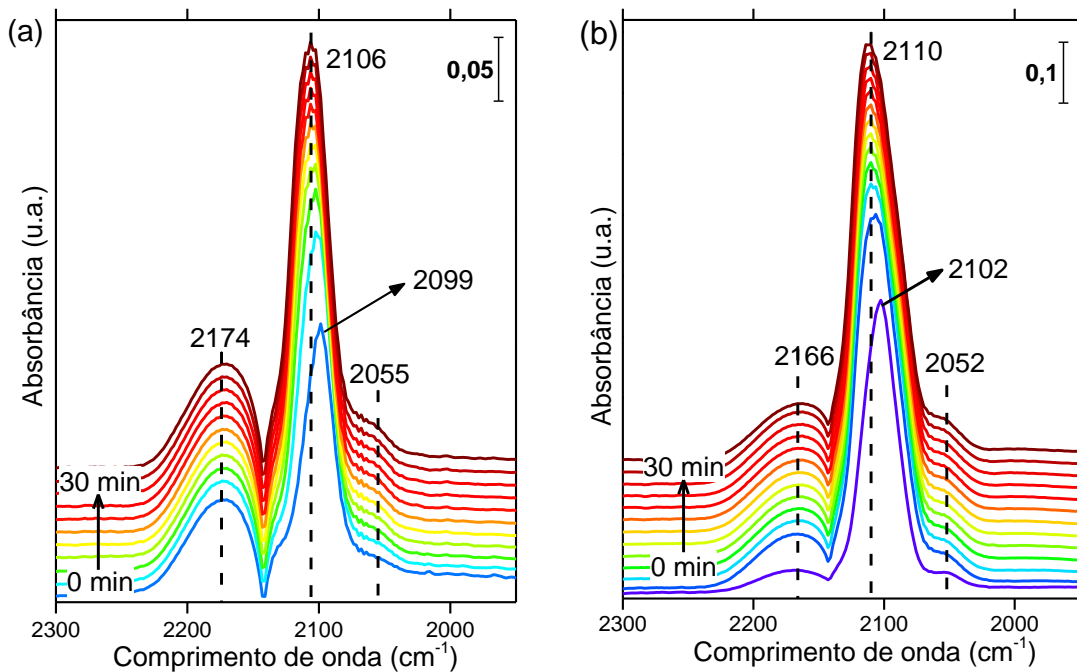
Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando os resultados de XANES in situ com os dos estudos catalíticos desses materiais na reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C foram observados comportamentos distintos para os materiais sintetizados a partir de co-precipitação e impregnação. Enquanto os catalisadores com 1 e 2% de cobre sintetizados por co-precipitação apresentaram uma mistura de espécies de Cu^0 e Cu^{1+} sob vazão de reação, o catalisador 2IMP exibiu um balanço entre as espécies de cobre Cu^{2+} e Cu^{1+} , tanto a 120 °C quanto a 200 °C.

4.2.5. Estudo por DRIFTS in situ dos catalisadores sob condições de adsorção de CO

Visando a identificação inequívoca da natureza das espécies de cobre ativas à adsorção de CO nos materiais co-precipitados e impregnados, investigou-se por DRIFTS in situ a adsorção de CO a 30 °C nos catalisadores 2CPA e 2IMP em função do tempo em um intervalo de 30 min. Os resultados desses estudos são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de DRIFTS in situ referentes à adsorção de CO nos catalisadores de 2CPA (a) e 2IMP (b) obtidos sob vazão de 30 mL/min de 10% CO/N₂ a 30 °C por 30 min. Os espectros foram computados a partir da média de 256 interferogramas, adquiridos em um intervalo de tempo de cerca de 2 min. O espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio à temperatura de 30 °C.

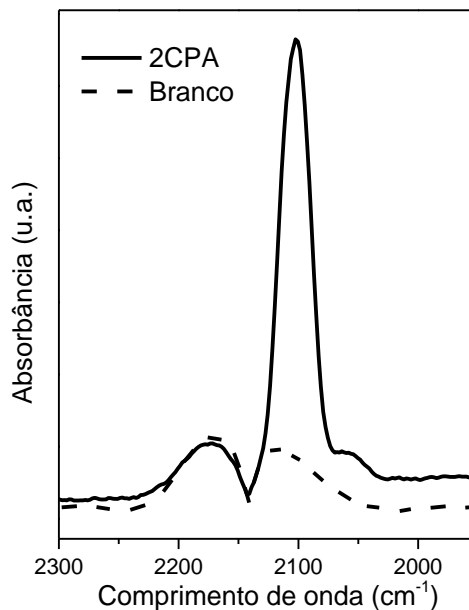


Fonte: Arquivo pessoal.

Ambas as amostras exibiram bandas na região de número de onda de 2000 cm^{-1} a 2300 cm^{-1} , correspondente à região de frequência de estiramento C-O de espécies CO adsorvidas sobre cobre em diferentes estados de oxidação. Para o sistema Cu – CO, faixas espectrais de $2220 - 2150\text{ cm}^{-1}$, $2160 - 2080\text{ cm}^{-1}$ e $2100 - 2000\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas a $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$, $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$ e $\text{Cu}^0\text{-CO}$, respectivamente (SCHUMANN et al., 2017; WANG et al., 2017; YAO et al., 2014). No geral, para ambas as amostras, evidenciou-se três picos principais centrados em torno de 2170 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} e 2055 cm^{-1} . O pico de vibração de estiramento C=O mais intenso, centrado em 2106 cm^{-1} (para a amostra 2CPA) e 2110 cm^{-1} (para a amostra 2IMP) pode ser atribuído ao CO adsorvido nos sítios de Cu^{1+} e à vibração de CO em fase gasosa (WANG et al., 2017). Para as duas amostras, nota-se um deslocamento na posição deste pico em função do tempo. Nos primeiros minutos da adsorção de CO nos catalisadores 2CPA e 2IMP esse pico se localizava em 2099 cm^{-1} e 2102 cm^{-1} , respectivamente. Isso pode estar associado à ligação mais forte entre o CO e a superfície de cobre no primeiro momento. Com o aumento da cobertura de CO, a interação lateral entre as espécies de CO (acoplamento dipolo-dipolo) se torna mais importante. Dessa forma, o CO passa a interagir mais fracamente com a superfície, ocasionando o deslocamento dos picos para maior comprimento de onda (SCHUMANN et al., 2017). Já o pico pouco intenso de baixa frequência em 2055 cm^{-1} (para a amostra 2CPA) e 2052 cm^{-1} (para a amostra 2IMP) está relacionado à adsorção de CO sobre Cu^0 (WANG et al., 2017; YAO et al., 2014). Finalmente, a banda de IR em 2170 cm^{-1} pode ser atribuída tanto ao CO adsorvido em Cu^{2+} , quanto à vibração simétrica C-O de espécies CO em fase gasosa (PAREDES-NUNEZ et al., 2015; WANG et al., 2017). Para ambas as amostras, analisando-se o primeiro e o último espectro (30 min), nota-se que não houve mudança significativa na intensidade dessa banda ao longo do tempo de exposição ao ambiente contendo CO. Para elucidar esse fato, tomou-se um espectro de referência do CO em fase gasosa na ausência do catalisador, que é apresentado na Figura 23 junto com o espectro do catalisador 2CPA sob vazão de CO.

Figura 23 - Espectros de DRIFTS in situ obtidos sob vazão de 30 mL/min de $10\% \text{ CO/N}_2$ a temperatura ambiente na ausência de amostra (branco) e na presença do catalisador 2CPA após redução sob vazão de hidrogênio a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por

1 h. Os espectros foram computados a partir da média de 256 interferogramas. Em ambas situações, o espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio a temperatura de 30 °C.



Fonte: Arquivo pessoal.

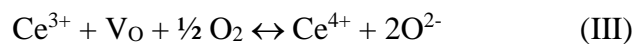
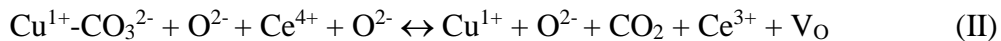
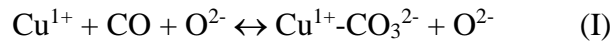
Observa-se que o CO gasoso apresenta duas bandas largas centradas em torno de 2110 cm^{-1} e 2170 cm^{-1} . Os comprimentos de onda da primeira e da segunda banda de IR coincidem com aqueles do estiramento C-O de $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$ e $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$, respectivamente. Comparando o espectro de referência na ausência do catalisador com o do catalisador 2CPA sob vazão de CO, fica evidente que, no espectro do catalisador 2CPA sob vazão de CO, a banda centrada em cerca de 2170 cm^{-1} refere-se à vibração de espécies CO em fase gasosa. Por outro lado, o pico centrado em torno de 2110 cm^{-1} , embora tenha contribuição da vibração de CO em fase gasosa, deve-se predominantemente à vibração de espécies CO adsorvidas sobre Cu^{1+} .

Analisando os espectros coletados no experimento de DRIFTS in situ durante 30 min de exposição do catalisador 2CPA a uma vazão de CO (Figura 22a), nota-se que as intensidades dos picos centrados em 2106 cm^{-1} e 2055 cm^{-1} aumentaram rapidamente e se estabilizaram com cerca de 15 min de exposição ao CO. Da mesma forma, o catalisador 2IMP (Figura 22b) apresentou um aumento rápido nas intensidades das bandas de IR centradas em 2110 cm^{-1} e 2052 cm^{-1} . Após cerca de 10 min de exposição ao CO as intensidades se estabilizaram. Esse comportamento indica a saturação da superfície do catalisador por espécies adsorvidas. Portanto, no geral, os resultados de DRIFTS in situ forneceram evidências convincentes de que as espécies superficiais de Cu^{1+} , em vez de Cu^0 e Cu^{2+} , são as espécies

mais ativas para a adsorção de CO, para ambos os catalisadores. Combinando esses resultados de DRIFTS in situ com os obtidos através da análise in situ de XANES durante a reação de CO-PROX nesses materiais, as evidências apontam para possíveis caminhos de reação, em que as espécies Cu^{1+} e Cu^0 participam ativamente como sítios de adsorção de CO nos catalisadores co-precipitados e impregnados. Com base nos resultados obtidos nesse trabalho e com o suporte da literatura, seguem abaixo possíveis mecanismos da reação de CO-PROX sobre catalisadores de cobre suportados em CeO_2 :

i. Oxidação de CO em sítio de Cu^{1+} pelo oxigênio da CeO_2

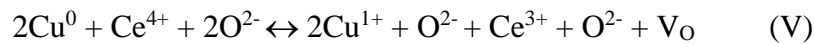
Neste mecanismo, conhecido como mecanismo de Mars-van Krevelen, o CO quimissorve sobre Cu^{1+} e forma espécies de Cu^{1+} -carbonatos (I). O carbonato quimissorvido migra para a interface do CuO-CeO_2 . Então, o oxigênio da rede da CeO_2 reage com o carbonato na interface, mantendo a espécie de Cu^{1+} e formando CO_2 , Ce^{3+} e vacâncias de oxigênio (II). Para completar o ciclo, ocorre a reposição do oxigênio da céria pelo oxigênio da fase gasosa (III) (JIA et al., 2010; SNYTNIKOV et al., 2007).



O mecanismo reacional (i) de Mars-van Krevelen não compreende a redução de Cu^{1+} a Cu^0 na oxidação de CO e a oxidação de CO no sítio de Cu^0 . Portanto, propõe-se neste trabalho caminhos reacionais inéditos envolvendo o par redox $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ e adsorção de CO por Cu^0 , descritos nos subitens ii e iii abaixo, respectivamente.

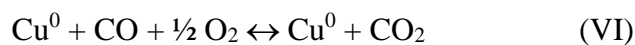
ii. Oxidação do CO em sítio de Cu^{1+} pelo oxigênio do Cu_2O

Neste mecanismo, espécies de Cu^{1+} adsorvem CO, que reage com o oxigênio do Cu_2O , resultando em CO_2 e Cu^0 (IV). Então, o Cu^0 é oxidado a Cu^{1+} pelo Ce^{4+} e o Ce^{4+} é reduzido pelo Cu^0 a Ce^{3+} , produzindo uma vacância de oxigênio (V_O) (V). Finalmente, o Ce^{3+} é re-oxidado a Ce^{4+} pelo oxigênio da mistura de gases da alimentação da reação de CO-PROX (III).



iii. Oxidação de CO em sítio de Cu^0 pelo oxigênio da alimentação

Neste mecanismo, há oxidação direta de CO adsorvido em espécies de Cu^0 . O CO é diretamente oxidado a CO_2 pelo oxigênio da alimentação de gases (VI).



Os três mecanismos acima (i-iii) podem ocorrer nos catalisadores co-precipitados e impregnados durante a reação de CO-PROX. De acordo com os dados de absorção no infravermelho, obtidos nos experimentos de DRIFTS in situ de quimissorção de CO nos catalisadores de CuO/CeO_2 a 30 °C (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), a adsorção de CO ocorre de maneira mais pronunciada nos sítios de Cu^{1+} que nos sítios de Cu^0 . Portanto, de maneira similar, é possível que em condições de reação de CO-PROX a adsorção de CO nos catalisadores sintetizados por co-precipitação e impregnação ocorra preferencialmente sobre Cu^{1+} . De acordo com os resultados de XANES (Tabela 11), as espécies de cobre presentes nos materiais em condições de reação de CO-PROX com conversão significativa de CO (Tabela 11) incluem principalmente Cu^{1+} e Cu^0 para os catalisadores sintetizados por co-precipitação e Cu^{2+} e Cu^{1+} para o catalisador sintetizado por impregnação. Dessa forma, os dados sugerem que os materiais sintetizados por co-precipitação, seguem preferencialmente o mecanismo (ii), passando também pelo mecanismo (iii). Não se pode excluir a possibilidade do ciclo de reação (i) ocorrer concomitantemente. Por outro lado, os materiais impregnados apresentam equilíbrio entre as espécies Cu^{2+} e Cu^{1+} sob vazão de reação, indicando que a oxidação de CO pode ocorrer preferivelmente pelo mecanismo de Mars-van Krevelen (i), além de compreender o mecanismo (ii). É possível que a reação também ocorra em parte pelo mecanismo (iii). Os materiais sintetizados por diferentes métodos podem, portanto, seguir diferentes caminhos preferenciais de reação. Essa interpretação mostra um avanço em relação aos dados publicados na literatura. Segundo Snytnikov e colaboradores, catalisadores sintetizados por co-precipitação e impregnação, com características semelhantes

às observadas nesse trabalho, apresentam adsorção de CO sobre sítios de Cu^+ . Dessa forma, os autores concluíram que ambos os materiais seguiram o mecanismo reacional de Mars-van Krevelen (SNYTIKOV et al., 2007). Embora os resultados de DRIFTS dos autores tenham sido semelhantes aos apresentados nesse trabalho, eles não dispunham de informações diretas sobre o estado de oxidação das espécies de Cu que compunham os diferentes materiais investigados. Aqui, a aplicação da técnica de XANES in situ durante a reação de CO-PROX nos permitiu evidenciar espécies de Cu^0 e Cu^{2+} , além de Cu^+ em proporções distintas nos materiais sintetizados a partir de co-precipitação ou impregnação, o que indicou a possibilidade de existência de diferentes caminhos reacionais preferenciais nesses materiais.

4.3. Catalisadores de CuO/CeO₂ promovidos com Au

Com base nos resultados catalíticos dos materiais contendo 1 a 3% em massa de cobre suportado em CeO₂ aplicado à reação de CO-PROX, o catalisador com 2% em massa de Cu sintetizado pelo método de co-precipitação foi selecionado como ponto de partida para a preparação de catalisadores de CuO/CeO₂ promovidos com baixo teor de ouro. O material monometálico de cobre foi sintetizado novamente para essa etapa do trabalho e, possivelmente, em função da utilização de um hidróxido de amônio novo no processo de síntese de co-precipitação, pode ter levado a diferença no valor do pH do meio reacional. O reagente NH₄OH empregado nas etapas anteriores, seção 4.1 e 4.2, foi armazenado em um armário do laboratório a temperatura ambiente. Considerando o valor do ponto de ebulição desse reagente, cerca de 38 °C, é possível que tenha ocorrido evaporação do gás amoníaco, diminuindo a concentração do NH₄OH no frasco. Portanto, o material aqui sintetizado apresentou propriedades parcialmente diferentes em relação às do material tratado na seção 4.1 e 4.2, como será apresentado nas próximas subseções. No trabalho com Au, esse catalisador é denominado de 2Cu. Catalisadores de CuO/CeO₂ com 0,50 e 0,75% em massa de Au, chamados de AuCu, foram sintetizados por um método livre de surfactante, caracterizados e aplicados à reação de CO-PROX. Estes resultados foram comparados com os correspondentes ao material de 2Cu.

4.3.1. Impacto da variação de concentração dos reagentes nas propriedades dos coloides de Au

A síntese de nanopartículas de ouro foi conduzida por um procedimento relatado anteriormente (MARTIN et al., 2010), resultando na amostra 1. A amostra foi avaliada em relação ao tamanho de partícula de ouro, investigado por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Os dados gerados estão resumidos na Figura 24 e na Tabela 13.

Analisando os tamanhos de NPs de ouro observou-se valores entre 4,5 nm e 16,4 nm, muito superiores aos do trabalho de referência (entre 2 nm e 3 nm). Essa diferença pode estar associada ao uso de um precursor de ouro distinto (Martin et al. empregaram HAuCl₄ em vez de AuCl₃, usado em nosso procedimento) e/ou ao dobro de moles de HCl utilizado aqui para compensar as concentrações de H⁺ e Cl⁻, que são diferentes no precursor de ouro AuCl₃.

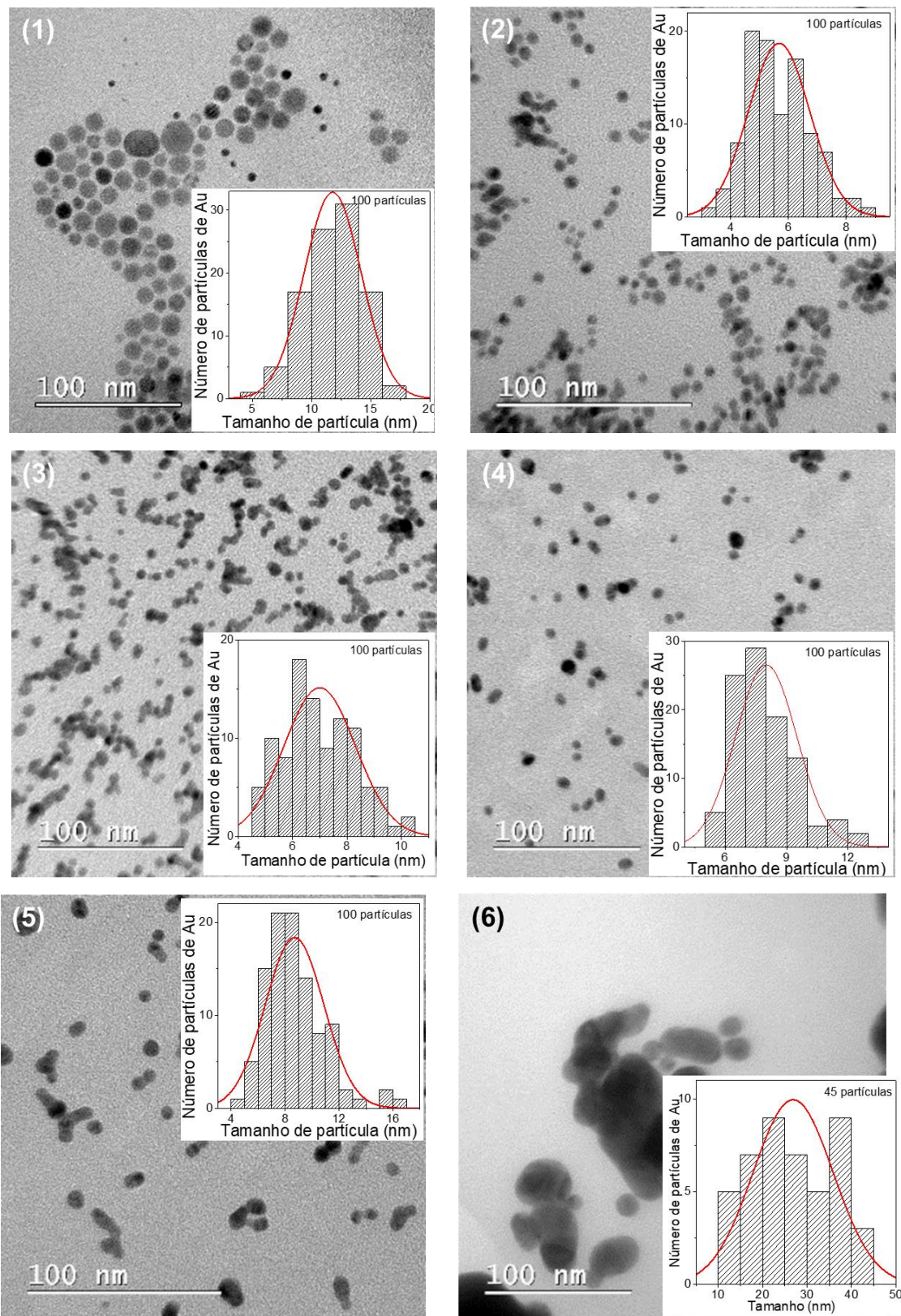
Em outros ensaios, o número de moles de HCl, NaOH e NaBH₄ foi variado no método de síntese para tentar encontrar uma condição adequada para obter NPs de ouro menores e mais homogêneas, resultando em um total de nove amostras. O impacto da concentração de reagentes foi avaliado por meio da investigação do tamanho das partículas, como mostrado na Figura 24 e na Tabela 13. Primeiro, a concentração molar de HCl foi aumentada três vezes, ao mesmo tempo que a concentração molar de NaOH foi variada entre duas e sete vezes em comparação com a da amostra 1, resultando nas amostras 2 a 5. O tamanho médio das partículas de ouro aumentou com o aumento da concentração de NaOH, sendo a amostra 2 a que apresentou o menor tamanho de partícula de ouro, aproximadamente 6 nm, e o menor valor de desvio padrão dentre as amostras 2 a 5, em torno de 1 nm.

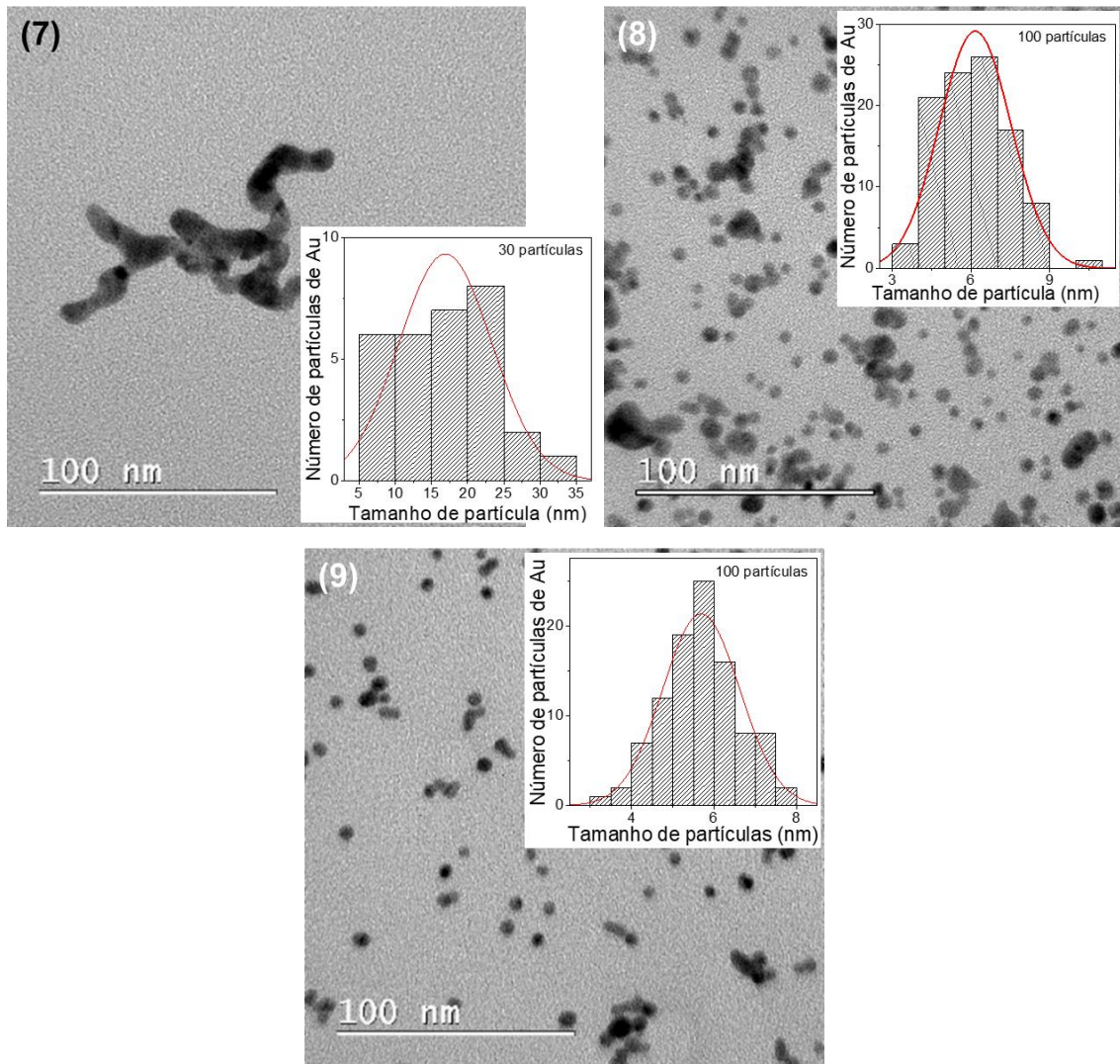
Tabela 13 - Concentração dos reagentes HCl, NaOH e NaBH₄ na síntese de coloides de ouro e dados relativos à análise das nanopartículas de ouro por TEM.

Amostra	Mols de reagentes na síntese ($\times 10^{-5}$)			Partículas de Au				
	HCl	NaOH	NaBH ₄	Número de partículas analisadas	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)
1	2,0	3	3	100	11,8	2,43	4,45	16,4
2	6,0	6	3	100	5,67	1,07	3,09	8,53
3		15		100	7,00	1,32	4,55	10,4
4		18		100	8,00	1,50	5,33	12,1
5		21		100	8,70	2,18	4,72	16,0
6	8,4	3	3	45	26,9	9,01	12,3	44,7
7		36		30	16,9	6,43	7,22	31,8
8		27	2	100	6,16	1,37	3,96	11,0
9			3	100	5,69	0,93	3,13	7,95

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 24 - Imagens de TEM e os correspondentes histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de ouro das amostras 1 a 9, cujos detalhes de síntese e caracterização são apresentados na Tabela 13.





Fonte: Arquivo pessoal.

Em outro conjunto de experimentos, a síntese foi realizada com quantidade de HCl quatro vezes maior que a empregada na síntese da amostra 1 e variando o número de moles de NaOH e NaBH₄. As amostras 6 e 7 foram sintetizadas com mesma quantidade de NaBH₄ utilizada nas amostras 1 a 5 e 3×10^{-5} moles de NaOH para a amostra 6 (o mesmo usado na amostra 1) e 36×10^{-5} moles de NaOH para a amostra 7 (12 vezes a quantidade utilizada na amostra 1). Estas amostras apresentaram os maiores tamanhos médios de partículas de ouro entre os materiais investigados (cerca de 27 nm para a amostra 6 e cerca de 17 nm para a amostra 7), indicando que um aumento de mais de quatro vezes na concentração de HCl na presença de quantidade fixa de NaOH ou uma concentração de NaOH aumentada em 12 vezes não foram condições de síntese adequadas para obter nanopartículas pequenas de ouro. Por

outro lado, ajustando a quantidade de NaOH para 27×10^{-5} moles (9 vezes a usada na amostra 1), mantendo a quantidade de HCl utilizado igual às das amostras 6 e 7 (mais de 4 vezes maior que a amostra 1) e variando a quantidade de NaBH₄ para 2×10^{-5} e 3×10^{-5} moles, para as amostras 8 e 9 (próximo do usado na amostra 1), respectivamente, partículas de ouro com tamanhos de cerca de 6 nm foram obtidos, demonstrando que o método de síntese empregado é muito sensível a alterações da concentração dos reagentes.

Analisando os materiais investigados, a amostra 9 apresentou um dos menores tamanhos de partículas de ouro (cerca de 6 nm), o menor desvio padrão (0,93 nm) e o menor tamanho máximo de partículas de ouro (em torno de 8 nm). Com base nestes resultados, os coloides de ouro da amostra 9 foram depositados no catalisador 2Cu em duas concentrações diferentes de 0,50% e 0,75% em massa de Au (teor nominal de Au).

4.3.2. Propriedades Químicas e Estruturais

A Tabela 14 mostra as porcentagens de cobre e de ouro presentes nos catalisadores investigados por FRX. O material monometálico de 2Cu apresentou teor de Cu de 1,66%, abaixo do valor teórico de 2% em massa. A amostra bimetálica de 0.5AuCu apresentou 1,62% de Cu, teor próximo ao do material 2Cu. Porém, o catalisador 0.75AuCu exibiu 1,07% de Cu, o que representa um decréscimo de 35% na quantidade de Cu quando comparado ao 2Cu. Esse fato pode ser devido à exposição do material ao HCl presente no meio reacional durante a deposição de coloides de ouro, ou a reações paralelas entre os componentes presentes na solução de coloides de ouro e o material. Para avaliar o efeito do HCl empregado na deposição dos coloides de ouro nas propriedades do catalisador monometálico de 2Cu, o material foi exposto a mesma condição usada para dispersar o catalisador 2Cu antes da adição dos coloides de ouro, ou seja, em uma solução de HCl 0,5 mmol/L por 3 h. A análise de FRX dessa amostra, nomeada de 2Cu-HCl, mostrou 1,59% de cobre, teor similar ao exibido pelos materiais de 2Cu e 0.5AuCu. Esse resultado indica que o decréscimo no teor de cobre apresentado pelo catalisador 0.75AuCu não ocorreu devido a presença de HCl no meio reacional. Dessa forma, o menor percentual de cobre exibido pelo catalisador com 0,75% de ouro pode estar relacionado à maior quantidade de solução de coloides de ouro utilizada na síntese desse material. Analisando-se os teores de ouro nesses materiais, verifica-se 0,50% e 0,66% em massa de Au nos materiais de 0.5AuCu e 0.75AuCu, respectivamente. Comparando

o teor nominal ao teor real de ouro, um desvio de 12% foi observado para o material 0.75AuCu. Esse resultado indica que parte do Au foi lavada no processo de preparação. Assim, os resultados de FRX indicam que o catalisador 0.5AuCu apresentou em uma boa acuracidade em relação à deposição de NPs de Au, tanto para o teor de ouro quanto para a quantidade de cobre. Entretanto, o aumento no teor de ouro no processo de síntese dos catalisadores bimetálicos de AuCu de 0,50% para 0,75% ocasionou um decréscimo de 35% na quantidade de Cu e 12% no teor de ouro para a amostra 0.75AuCu. Essa diferença pode estar associada à lixiviação desses metais no processo de síntese (ZHANG et al., 2018). Para estimar o erro envolvido nas análises pela técnica de FRX, foram realizadas duas medidas para o catalisador 0.5AuCu, com diferentes alíquotas desse material. O erro entre as medidas foi de 2,5 e 2,0% e o desvio padrão foi de 0,04 e 0,01% para os teores de Cu e de Au, respectivamente. O baixo valor de erro encontrado para esses materiais indica boa reprodutibilidade pela técnica de FRX e homogeneidade entre as alíquotas analisadas.

Tabela 14 - Teor mássico experimental de Cu e de Au, diâmetro médio de cristalito e média do parâmetro de rede da céria dos catalisadores 2Cu e 0,50 e 0,75% de AuCu.

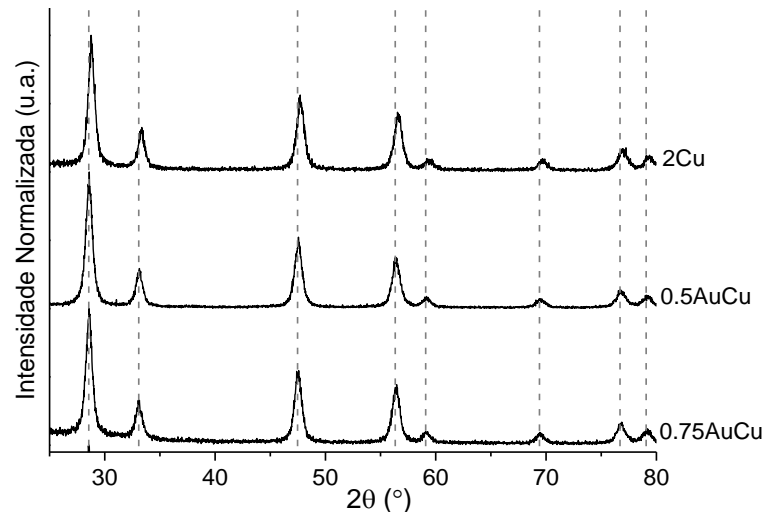
	FRX		DRX	
	Cu (%)	Au (%)	ϕ_{CeO_2} (nm)	a (nm)
2Cu	1,66	-	10,5	0,5372
0.50AuCu	1,62 ± 0,04	0,50 ± 0,01	10,0	0,5404
0.75AuCu	1,07	0,66	10,6	0,5406

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X do catalisador monometálico de Cu suportado em CeO₂ (2Cu) e dos catalisadores bimetálicos de AuCu, compostos por 0,50% e 0,75% de ouro depositado sobre 2Cu. Os perfis de DRX dos materiais mono e bimetálicos exibiram picos de difração típicos da céria do tipo fluorita de célula cúbica cristalina, PDF 34-0394, como discutido nas seções 4.1.2 e 4.2.1. Analisando-se a posição dos picos de difração dos materiais, nota-se um deslocamento em 2 θ de cerca de 0,2° para maiores ângulos para o material 2Cu, quando comparado ao ângulo de difração do padrão de céria (PDF 34-0394). Por outro lado, os catalisadores 0.5AuCu e 0.75AuCu não exibiram deslocamento dos picos de difração. Além disso, os materiais contendo cobre ou cobre e ouro não apresentaram picos de

difração associados a esses elementos. Como discutido anteriormente, a ausência de picos de DRX de cobre e ouro pode indicar a presença de pequenas partículas cristalinas ou amorfas sobre o suporte e/ou a formação de uma solução sólida (JUNG et al., 2007). A incorporação do cátion de cobre na rede de céria pode acarretar em uma distorção dessa rede com a diminuição do parâmetro de rede de óxido de cério (SUDARSANAM et al., 2018; ZHU et al., 2018). A possibilidade de formação de uma solução sólida de óxidos de cobre e cério foi investigada através do cálculo do parâmetro de rede de céria dos catalisadores. Os resultados estão apresentados na Tabela 14. Em contrapartida, a formação de solução sólida entre o cobre e o ouro não é esperada, uma vez que o ouro é depositado sobre o material de 2Cu sob forma de coloides de Au^0 , previamente sintetizados.

Figura 25 - Difratogramas de raios X das amostras bimetálicas de AuCu com 0,50 e 0,75% de Au e do 2Cu.



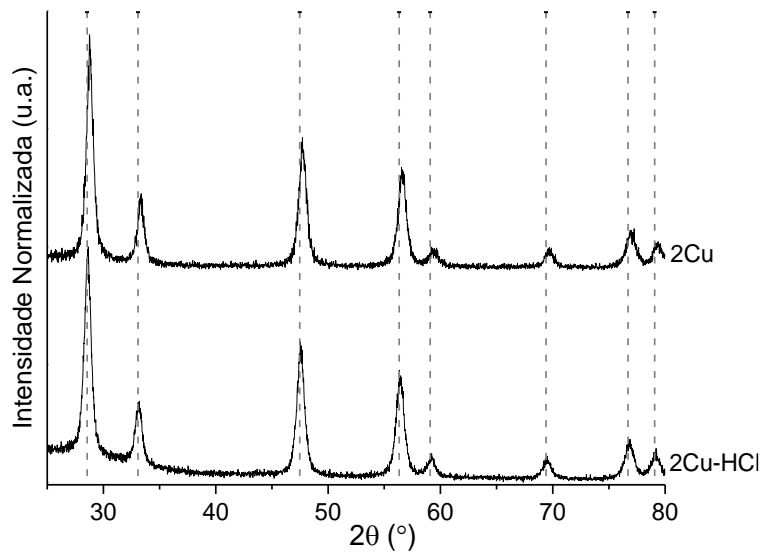
Fonte: Arquivo pessoal.

Os materiais de 0.5AuCu e 0.75AuCu apresentaram parâmetros de rede de 0,5404 nm e 0,5406 nm, respectivamente, similares ao parâmetro de rede do padrão de céria, que é de 0,5411 nm (NATL. BUR. STAND. (U.S.), 1983). Já a amostra de 2Cu exibiu valor de parâmetro de rede de céria de 0,5372 nm, menor que o valor esperado para o óxido de cério puro. Este resultado sugere que no material 2Cu houve inserção de cobre na rede da céria. Embora não se pode descartar a possibilidade dessa amostra apresentar concomitantemente pequenas partículas de cobre amorfas ou cristalinas bem dispersas sob o suporte (JUNG et al., 2007). Analisando-se o diâmetro de cristalito de céria para os materiais investigados

(Tabela 14), observa-se valores entre 10,0 nm e 10,6 nm, para os catalisadores de AuCu, próximos ao diâmetro de cristalito exibido pelo material monometálico de 2Cu de 10,5 nm. Esse resultado indica que não houve uma clara tendência entre os valores de diâmetro de cristalito dos materiais analisados e o teor de ouro nos catalisadores.

O efeito da exposição a solução de HCl nas propriedades do catalisador monometálico de 2Cu foi avaliado pelo experimento de DRX. Os difratogramas de raios X dos catalisadores de 2Cu e 2Cu-HCl se encontram na Figura 26. Observa-se que o material 2Cu-HCl apresentou um deslocamento dos picos de DRX para menores ângulos. Especificamente, o primeiro pico de difração, por exemplo, apresentou um deslocamento em 2θ de $28,8^\circ$ (2Cu) para $28,6^\circ$ (2Cu-HCl), ou seja, evidenciou-se uma diferença de $0,2^\circ$. Além disso, após a exposição à solução ácida, houve um aumento no tamanho do parâmetro de rede da céria, de 0,5372 nm (2Cu) para 0,5402 nm (2Cu-HCl) e não foi observada diferença significativa no diâmetro de cristalito, que variou de 10,5 nm para 10,2 nm, respectivamente. Esse resultado indica que a exposição à solução ácida pode ter levado à segregação do Cu da rede da céria.

Figura 26 - Difratogramas de DRX das amostras 2Cu antes e após a etapa de síntese com HCl.



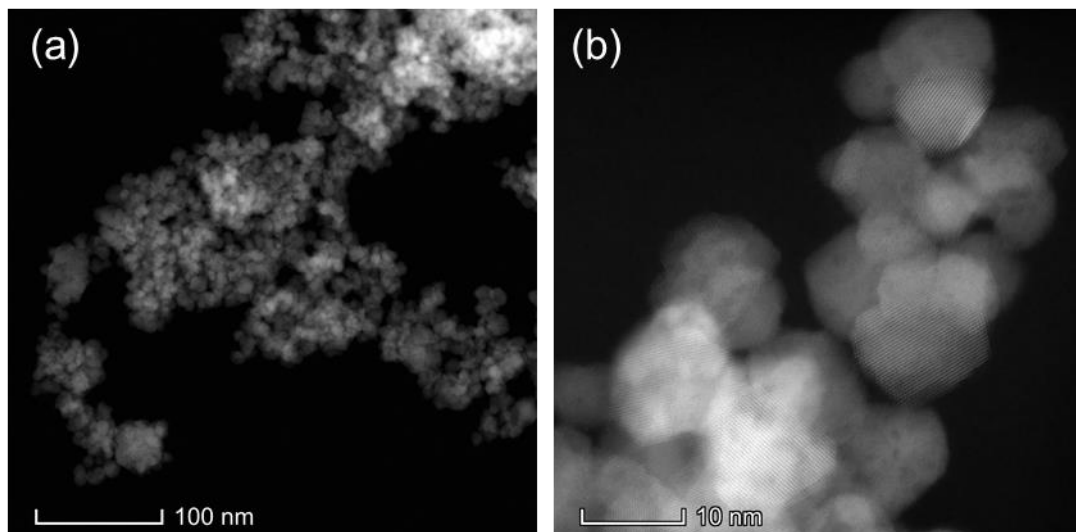
Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando o parâmetro de rede dos materiais, nota-se semelhança entre os valores da amostra 2Cu-HCl (0,5402 nm) com aqueles dos catalisadores bimetálicos AuCu com 0,50% e 0,75% de Au (0,5404 nm e 0,5406 nm, respectivamente), o que sugere que as diferenças observadas entre os resultados de DRX do material 2Cu e os dos bimetálicos

0.5AuCu e 0.75AuCu não são devidas somente à incorporação de Au nas amostras, mas decorrem também do processo de síntese utilizando solução de HCl como dispersante do catalisador 2Cu. Comportamento semelhante foi observado por Jung e colaboradores (JUNG et al., 2007). Esses autores sugeriram que uma solução diluída de HCl pode reagir com um catalisador CuO/CeO₂, resultando em separação de fases entre o cobre e o cério e possivelmente na formação de cloreto de cobre e CeOCl na superfície do catalisador CuO/CeO₂ (JUNG et al., 2007). Segundo Habbache e colaboradores, uma solução de HCl 0,5 mol/L, concentração 1000 vezes maior que a usada aqui, à temperatura ambiente, como a empregada aqui, foi suficiente para dissolver o CuO de um catalisador de 10% CuO/Al₂O₃ em apenas 14 min (HABBACHE et al., 2009). A síntese com solução de HCl pode ter levado a uma separação de fases do Cu presente na rede da céria para os catalisadores AuCu com 0,50% e 0,75% de ouro.

As imagens de HAADF-STEM do catalisador de 2Cu, exibidas na Figura 27, evidencia partículas de Cu-céria de cerca de 12 nm com formas heterogêneas.

Figura 27 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador de 2Cu, em baixa (a) e alta (b) magnificação.

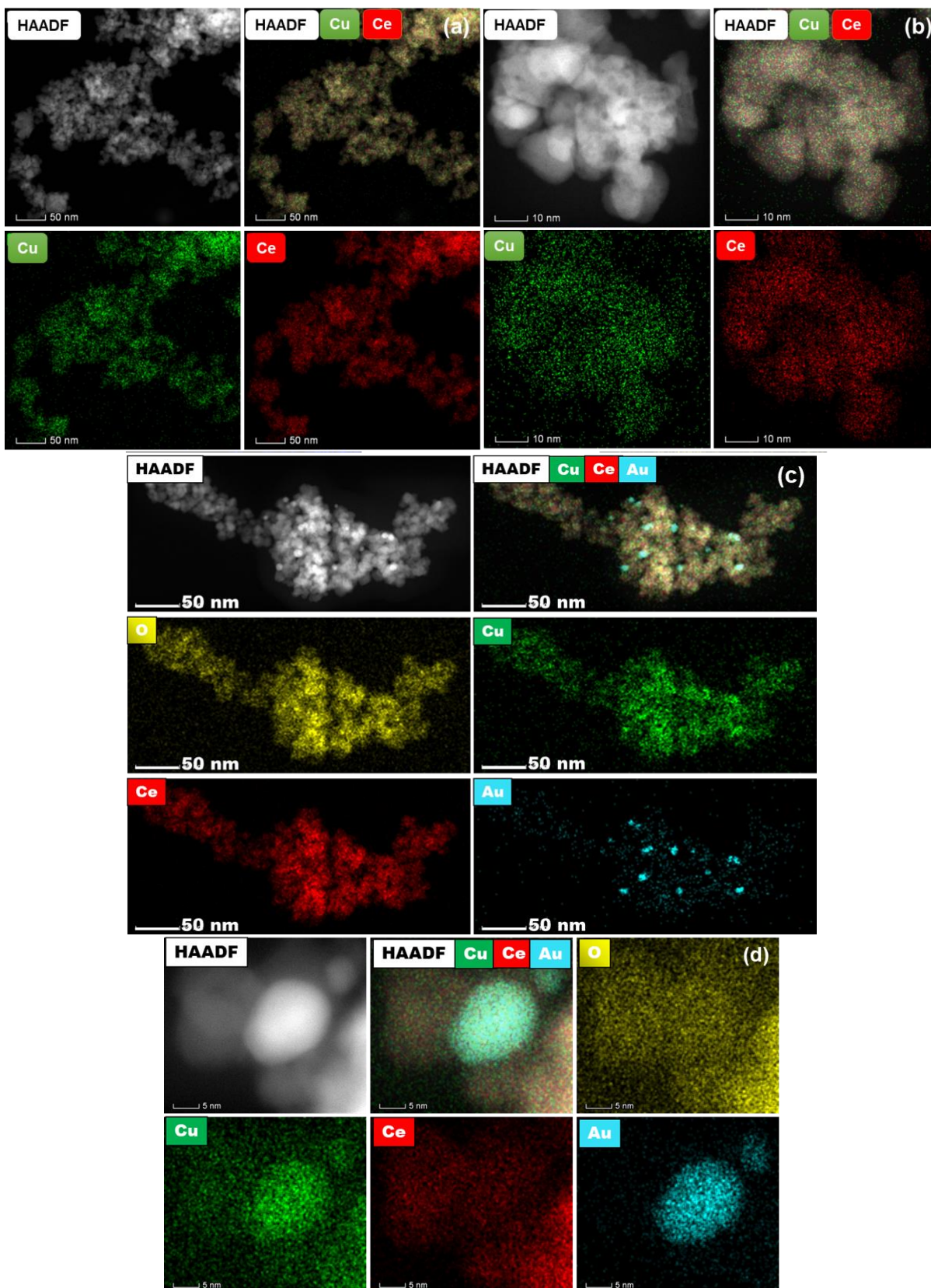


Fonte: Arquivo pessoal.

Os catalisadores 2Cu e 0.5AuCu foram analisados através de imagem de HAADF-STEM e mapeamento de EDS, apresentados na Figura 28. O mapeamento do catalisador 2Cu (Figura 28a e b) exibiu uma distribuição homogênea de Cu sobre o suporte. Porém, não foi possível estimar o tamanho de partícula de cobre nesse material, devido à falta de contraste entre as espécies presentes nas imagens em alta definição. Esse resultado sugere

que o cobre pode se encontrar inserido na rede de céria, como sugerido pelos resultados de DRX, ou sob a forma de clusters distribuídos uniformemente pela matriz de CeO_2 . Analisando a imagem do material 0.5AuCu com baixa magnificação (Figura 28c), observa-se a presença de NPs de ouro de tamanhos maiores que 10 nm e dispersas de forma heterogênea sobre a matriz de 2Cu . Ao ampliar em cerca de 10 vezes a magnificação da imagem (Figura 28d), se torna evidente a presença de duas partículas de ouro, uma com diâmetro de cerca de 18 nm e outra com diâmetro de cerca de 6 nm. Esse resultado de mapeamento químico por STEM diverge em parte daquele de tamanho de NP do coloide de ouro recém-sintetizado, que variou de 3,13 nm a 7,95 nm, conforme os dados apresentados na Figura 24 e Tabela 13. Nota-se aqui uma heterogeneidade maior no tamanho das partículas de ouro. Provavelmente, essa divergência de resultados é consequência do processo de deposição de Au sobre 2Cu . É possível que durante a etapa de deposição das nanopartículas de ouro tenha ocorrido a re-distribuição dessas sobre o catalisador monometálico de cobre, resultando no aumento do tamanho de partícula de Au em relação àquele dos coloides previamente sintetizados. Neste trabalho, os coloides de ouro foram sintetizados na ausência de surfactante. A ausência de agente estabilizante no método de síntese pode resultar em partículas suscetíveis a maiores transformações decorrentes do meio reacional (MUNNIK; DE JONGH; DE JONG, 2015). Nesse sentido, Lopez-Sanchez e colaboradores observaram que a remoção de 20% do agente estabilizante provocou um aumento no tamanho de partícula de ouro de 3 nm para cerca de 5 nm, e a remoção total desse agente resultou em partículas de 6 nm de diâmetro (LOPEZ-SANCHEZ et al., 2011). Por outro lado, em ambas as magnificações não foi possível estimar o tamanho de partícula de cobre. Entretanto, comparando as Figuras 28a e b com as Figuras 28c e d, nota-se que o catalisador bimetálico de AuCu apresentou pontos com maior concentração de Cu, diferente do que havia sido observado para o material monometálico, indicando que o material com ouro apresenta menor dispersão das partículas de cobre, que, provavelmente, são maiores no AuCu em relação às do material sem Au. Essa diferença pode estar associada ao processo de síntese, em concordância com os dados de DRX.

Figura 28 - Imagens de HAADF-STEM e mapeamento químico de EDS para o catalisador 2Cu (a e b) e 0.5AuCu (c e d) em baixa e alta magnificação, respectivamente.

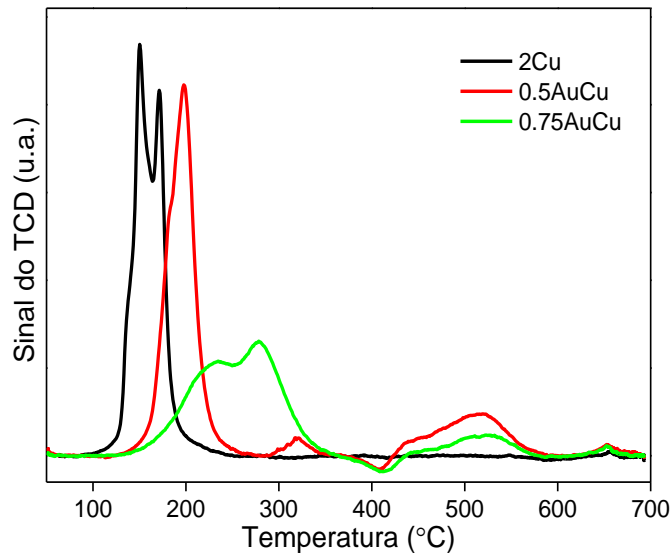


Fonte: Arquivo pessoal.

4.3.3. Ensaio de Redução dos Catalisadores

O perfil e a temperatura de redução dos catalisadores de 2Cu e 0.5-0.75AuCu são apresentados respectivamente na Figura 29 e Tabela 15.

Figura 29 - Perfil de redução das amostras de Cu e AuCu suportados em CeO₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 15 - Consumo de H₂ no experimento de TPR da temperatura ambiente até 400 °C e temperatura dos picos de redução dos catalisadores de 0,50 e 0,75% em massa de Au suportado em 2Cu e 2Cu puro.

	TPR	
	H ₂ (μmol/g _{cat})	Picos de redução (°C)
2Cu	56,6	150, 171
0.5AuCu	51,7	182, 198, 318, 448, 514
0.75AuCu	45,3	235, 278, 320, 460, 511

Fonte: Arquivo pessoal.

Para 2Cu, observou-se dois picos sobrepostos centrados em 150 °C e 171 °C, atribuídos à redução de partículas de óxido de cobre superficiais, CuO bulk e também à redução de óxido de cério (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; LAGUNA et al., 2010), como previamente discutido na seção 4.1.3 e 4.2.2. A amostra 2Cu apresentou perfil de redução parecido com os das amostras CPA (Figura 13). Entretanto, a relação entre a

intensidade do pico de redução em menor temperatura e a do segundo pico foi maior para a amostra 2Cu que para as amostras CPA. Essa diferença pode estar relacionada a diferentes tamanhos de partículas de Cu nos materiais 2Cu e CPA. Possivelmente, a amostra 2Cu possui menores tamanhos de partículas que as amostras CPA. Esse fato está de acordo com a maior área de BET e o menor diâmetro de poro apresentados pelo material 2Cu quando comparado ao catalisador de 2CPA, sendo $65 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ vs. $56 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ e $9,3 \text{ nm}$ vs. $10,4 \text{ nm}$, respectivamente.

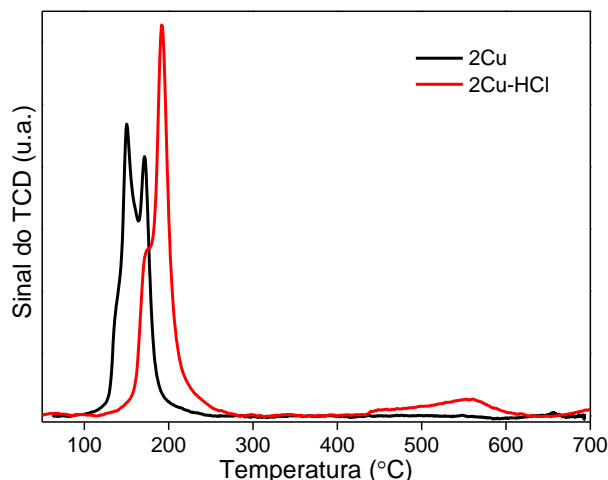
Após a adição de ouro, evidenciou-se para as duas amostras bimetálicas um deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas. O centro do primeiro e do segundo pico de redução deslocaram-se de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (2Cu) para $182 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5AuCu) e $235 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.75AuCu), e de $171 \text{ }^\circ\text{C}$ (2Cu) para $198 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5AuCu) e $278 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.75AuCu), respectivamente. Esse deslocamento aumentou com o aumento de teor de ouro nos materiais, sendo, portanto, mais pronunciado para o catalisador 0.75AuCu. Além disso, pôde-se observar para os materiais bimetálicos o surgimento de três picos de redução, centrados em cerca de $320 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e $510 \text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro e os dois últimos picos são característicos da redução de partículas de CuO e CeO₂ isoladas, respectivamente (LUO et al., 1997). Comparando-se o consumo de hidrogênio dos catalisadores (Tabela 15), os materiais de 0.5AuCu e 0.75AuCu apresentaram consumos de H₂ de $51,7 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ e $45,3 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente. A adição de Au de 0,50% e 0,75% resultaram em uma diminuição no consumo de hidrogênio para essas amostras, sendo mais expressivo para o catalisador 0.75AuCu, que apresentou a menor quantidade de cobre entre os materiais investigados.

Analisando os dados de redutibilidade das amostras mono e bimetálicas, foi evidenciado um decréscimo no consumo de hidrogênio e um deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas, em função do aumento do teor de ouro nos materiais. Esses resultados podem indicar a presença de partículas de cobre com maior diâmetro e, portanto, uma menor interação entre o cobre e a céria. Comportamento semelhante também foi observado por Chimentão e colaboradores (CHIMENTÃO et al., 2007). Por outro lado, outros trabalhos apontam para o deslocamento dos picos de redução para menores temperaturas na presença de ouro em catalisadores de Au-Cu (GNANAKUMAR et al., 2014; LIAO et al., 2013). Esta divergência pode ser decorrente dos diferentes métodos de síntese empregados nestes estudos. Em nosso processo de preparação, coloides de ouro foram adicionados ao catalisador de CuO/CeO₂ por deposição com HCl. Por outro lado, Chimentão e colaboradores adicionaram Au e Cu por co-impregnação, a fim de favorecer a formação de ligas (CHIMENTÃO et al.,

2007), já Liao e colaboradores adicionaram cobre em um catalisador de Au/CeO₂ por impregnação (LIAO et al., 2013). Especula-se que quando o Cu é adicionado em uma segunda etapa, ele pode cobrir parcial ou completamente as partículas de ouro. Dessa forma, a menor temperatura de redução pode ser atribuída à espécies de CuO altamente dispersos interagindo com o CeO₂, enquanto a maior temperatura de redução pode estar relacionada a uma interação com partículas maiores de CuO (LIAO et al., 2013) ou a menor interface entre Au-Cu-Ce, resultante do recobrimento dos sítios de cobre pelas partículas de ouro (GNANAKUMAR et al., 2014).

Para analisar o impacto do método de ancoragem das NPs de ouro na redutibilidade do catalisador monometálico de Cu, foi realizado um ensaio de redução a temperatura programada com a amostra 2Cu-HCl e o resultado se encontra na Figura 30. Analisando os perfis de redução das amostras, observa-se que o catalisador 2Cu-HCl apresentou deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas, quando comparado com a amostra que não foi exposta à solução ácida. Em particular, esse deslocamento foi de 150 °C para 175 °C e de 171 °C para 192 °C, para o primeiro e o segundo pico de redução, respectivamente. A amostra 2Cu-HCl apresentou picos adicionais de redução centrados em cerca de 450 °C e 560 °C, referentes à redução do óxido de cério superficial e isolado, que não foi observado para o material 2Cu antes do processo com ácido. Esse pico de redução também foi observado para os catalisadores bimetálicos AuCu (Figura 29). Porém, esse material não exibiu pico de redução associado a partículas de Cu isoladas, na faixa de 300 °C a 400 °C, diferente do que havia sido observado para os materiais de AuCu investigados. Dessa forma, o surgimento do pico de redução entre 400 °C e 600 °C na amostra 2Cu-HCl e o deslocamento dos picos para maiores temperaturas, indicam que a presença de HCl no processo de síntese dos materiais de AuCu ocasionou uma segregação dos óxidos de cobre e cério. Entretanto, a ausência de picos de redução de cobre isolados para a amostra 2Cu-HCl sugere que esse processo de segregação do CuO e CeO₂ é mais pronunciado na presença de ouro. Portanto, os resultados de TPR confirmam que os catalisadores bimetálicos possivelmente apresentam espécies de Cu e CeO₂ isoladas, e conseqüentemente, uma interação cobre-céria relativamente mais fraca, como evidenciado pelos resultados de DRX e TEM e por resultados de estudos publicados anteriormente (JUNG et al., 2007).

Figura 30 - Perfil de redução do material 2Cu antes (curva preta) e após (curva vermelha) exposição a uma solução ácida de HCl.



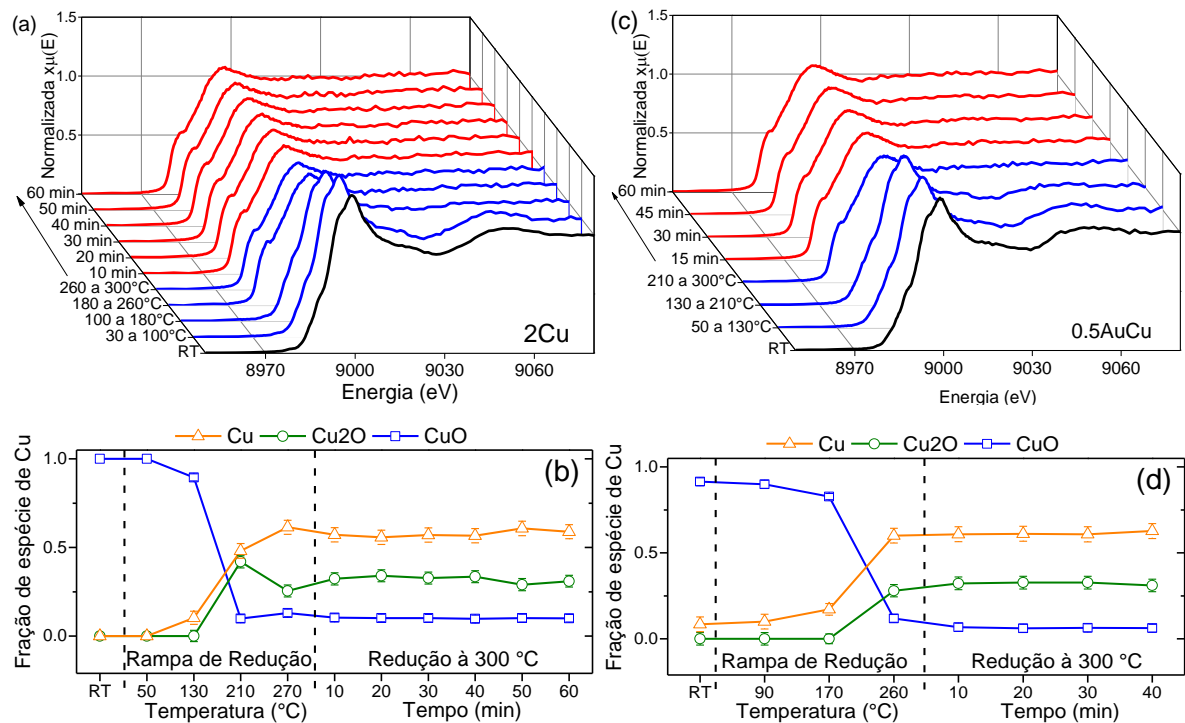
Fonte: Arquivo pessoal.

O estado de oxidação das espécies de cobre no catalisador 2Cu e no bimetálico com 0,50% de ouro foi investigado pela técnica de XANES in situ durante o processo de redução (Figura 31a e c). Os espectros de XANES da borda K do Cu referentes aos catalisadores foram comparados aos das referências de Cu metálico, Cu₂O e CuO, registrados em temperatura ambiente, e os resultados do ajuste de combinação linear são mostrados na Figura 31b e d e na Tabela 16. À temperatura ambiente, os catalisadores mostraram uma combinação de espécies de cobre de 100% de CuO para 2Cu e 91% de CuO e 9% de Cu metálico para o 0.5AuCu. A presença de Cu⁰ no catalisador bimetálico à temperatura ambiente pode indicar redução dessa espécie pelo ouro em contato próximo ao CeO₂ (GNANAKUMAR et al., 2014).

Analisando os resultados de XANES referentes à redução in situ dos catalisadores bimetálicos (Tabela 16), observa-se que, a partir da temperatura ambiente até 300 °C, os perfis dos espectros foram sendo alterados com o aumento da temperatura. Isso se deve a modificações do estado de oxidação das espécies de cobre presentes nos materiais, que ocorreram durante o pré-tratamento. A combinação das espécies de cobre após o processo de redução mostrou uma diminuição na quantidade de CuO de 100% para 10% (2Cu) e de 91% para 6% (0.5AuCu) e um aumento de Cu₂O e Cu de 0% para 31% e 59%, respectivamente, para 2Cu, e de 0% e 9% para 31% e 63%, respectivamente, para 0.5AuCu. Comparando esses resultados de XANES, uma característica comum é a variação insignificativa do estado de oxidação das espécies de cobre durante o processo de redução a 300 °C por 1 h. Os catalisadores apresentaram redução das espécies de CuO para Cu₂O e Cu metálico na rampa de temperatura,

antes de atingir 300 °C, e estas espécies mantiveram-se invariáveis em 1 hora a 300 °C sob atmosfera redutora. Resultado similar foi observado para o catalisador 2CPA, que mostrou 2% de CuO, 24% de Cu₂O e 74% de Cu metálico após ser submetido ao processo redutivo. Analisando a combinação das componentes de cobre dos materiais investigados, observou-se que esses catalisadores, após terem sido submetidos à etapa de redução até 300 °C, apresentaram proporções semelhantes de espécies de Cu²⁺, Cu¹⁺ e Cu⁰. Outra característica comum foi o baixo teor de espécies de CuO em ambas as amostras após a etapa de redução.

Figura 31 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 2Cu (a) e 0.5AuCu (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de cobre para 2Cu (b) e 0.5AuCu (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 16 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores de 2Cu e 0.5AuCu à temperatura ambiente e após 1 h de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C.

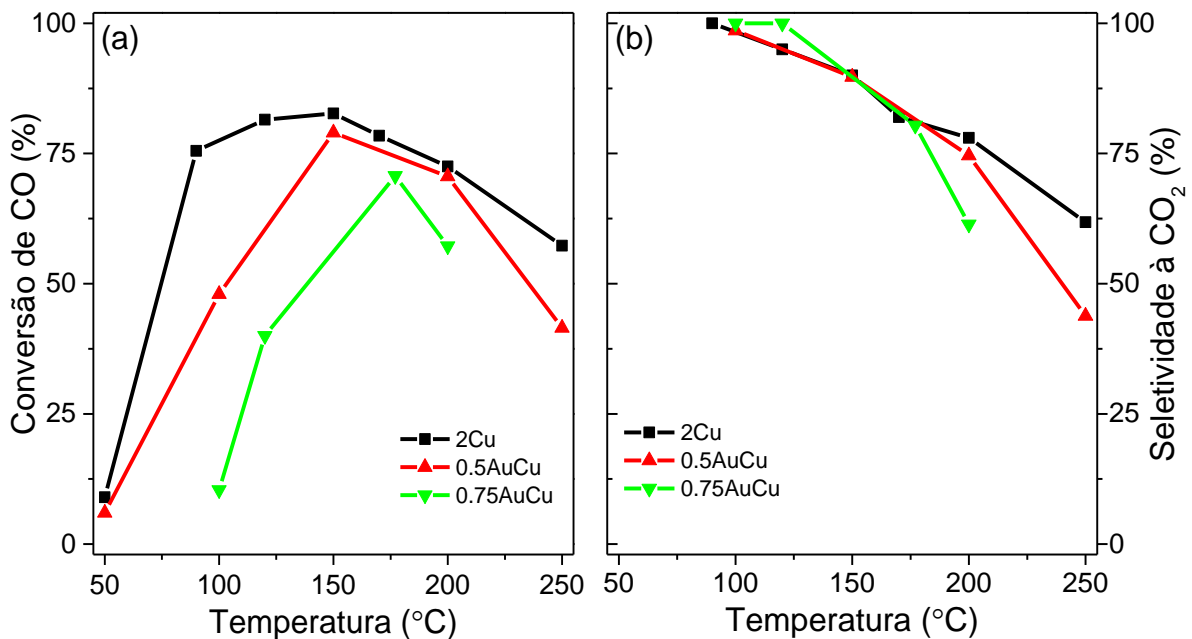
	Temperatura ambiente			Reduzida a 300 °C		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu
2Cu	100%	0%	0%	10%	31%	59%
0.5AuCu	91%	0%	9%	6%	31%	63%

Fonte: Arquivo pessoal.

4.3.4. Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico na reação de CO-PROX dos materiais de 2Cu e 2Cu contendo 0,50% e 0,75% de Au estão apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO₂ (b) dos catalisadores de AuCu com teores mássicos nominais de ouro de 0,50 e 0,75% e o monometálico 2Cu aplicados à reação de CO-PROX. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H₂/CO/O₂/N₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

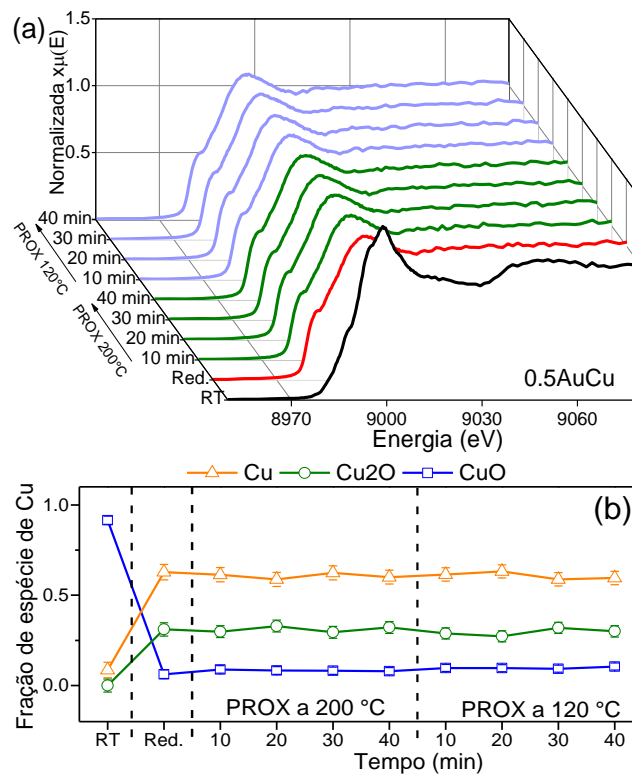
No geral, a reação nesses catalisadores iniciou acima de 50 °C, aumentou até 125-175 °C e depois diminuiu, devido à oxidação de H₂. Comparando a curva de conversão do material de 2Cu com aquelas dos materiais de AuCu, nota-se que a conversão de CO sobre AuCu deslocou-se para maiores temperaturas, sendo o deslocamento mais evidente para o catalisador de 0.75AuCu. Esse comportamento pode estar relacionado com o teor de cobre nos materiais, que é menor no catalisador de 0.75AuCu (1,07%) em relação aos materiais de 2Cu (1,66%) e 0.5AuCu (1,62%). Estes resultados estão de acordo com os do estudo do impacto do teor de cobre no desempenho dos materiais CPA, apresentado na seção 4.2.3. Além disso, o desempenho na reação de CO-PROX pode estar relacionado ao grande tamanho de partículas de ouro, como observado pela análise de TEM (Figura 28), e por outros autores (GAMBOA-ROSALES et al., 2011), e ao maior tamanho de partícula de cobre e menor interação entre o

cobre e a céria, como indicado pelo deslocamento dos picos de redução de TPR para maiores temperaturas com o aumento da concentração de ouro nas amostras (Figura 29 e Tabela 14). O material contendo 0,75% de AuCu apresentou o pior desempenho catalítico na reação de CO-PROX dentre os materiais promovidos com ouro investigados aqui. Neste material, a 100 °C, houve conversão de CO de cerca de 10% contra conversões de CO de 50% ou mais nos demais materiais. Além disso, foi observado que os catalisadores investigados apresentaram seletividade a CO₂ semelhante até cerca de 175 °C. Acima dessa temperatura, a seletividade a CO₂ seguiu a ordem: 0.75AuCu < 0.5AuCu < 2Cu. Esse comportamento pode ser justificado pelo aumento do teor de ouro nesses materiais. Como reportado na literatura, catalisadores de ouro apresentam menor seletividade na reação de CO-PROX, quando comparados aos catalisadores de cobre, devido a reação de oxidação de hidrogênio, que é mais pronunciada na presença desse metal (LIAO et al., 2013).

Para entender o impacto do processo de deposição de ouro no estado de oxidação das espécies de Cu do catalisador 2Cu e a influência do estado de oxidação das espécies de cobre no desempenho catalítico do material de 0.5AuCu, foi realizado experimento de XANES in situ com a amostra 0.5AuCu sob condição de reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C. Os espectros na borda K do cobre e a sequência de combinação linear desse material estão apresentadas na Figura 33 e na Tabela 17, respectivamente. Esses dados foram comparados com os resultados da amostra 2CPA (seção 4.2.4), que apresentou combinação de espécies de Cu reduzidas próximas ao do catalisador 2Cu, como evidenciado na seção 4.3.3. Analisando os dados referentes às espécies de cobre nesse catalisador, observa-se que, assim como ocorreu para o catalisador 2CPA, as porcentagens das espécies de Cu se mantiveram semelhantes às do material reduzido e constantes ao longo da reação, independente da temperatura. A fração dessas espécies da amostra 0.5AuCu ao longo da reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C foi de cerca de 10% de CuO, 30% de Cu₂O e 60% de Cu metálico, contra cerca de 5% CuO, 25% de Cu₂O e 70% Cu metálico para o catalisador 2CPA. Avaliando-se as combinações das componentes de Cu nos materiais, nota-se uma semelhança entre as composições do material monometálico 2CPA e do material bimetálico 0.5AuCu. Esses resultados sugerem que, para 0.5AuCu, o processo de deposição de ouro, que resultou em um teor mássico de Cu de 1,62% e na adição de 0,5% em massa de ouro, não alterou significativamente o estado de oxidação das espécies de Cu do material em comparação com o 2CPA. Além disso, pode-se inferir que não houve influência do estado de oxidação das espécies de Cu no desempenho catalítico do

material de 0.5AuCu. Entretanto, a exemplo do que foi observado nos estudos apresentados nas seções 4.2.3 e 4.2.4, é possível que o estado de oxidação das espécies de cobre do material 0.75AuCu, que contém um teor relativamente menor de Cu (1,07%), se altere dependendo da temperatura de reação, o que poderia justificar, ao menos em parte, o deslocamento acentuado da curva de conversão de CO para maiores temperaturas, observado para esse material (Figura 32).

Figura 33 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 0.5AuCu à temperatura ambiente (RT, curva preta), após a etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 17 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES da amostra 0.5AuCu sob condição de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C. Também são apresentados os dados do catalisador 2CPA, da seção 4.2, para efeito comparativo.

	PROX 200 °C			PROX 120 °C		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu
2CPA	4%	26%	70%	5%	25%	70%
0.5AuCu	8%	29%	63%	9%	32%	59%

Fonte: Arquivo pessoal.

Resumidamente o desempenho dos materiais de 2Cu e AuCu na reação de CO-PROX pode ser associado às características desses materiais. Nas seções 4.2.3 e 4.2.4 verificou-se que, na ausência de ouro, um teor de cobre tão baixo quanto 1% afetou significativamente a interação cobre-cério, que é essencial para reação de CO-PROX ocorrer, resultando na ativação do material em temperaturas relativamente mais altas. Na seção 4.3, os resultados de DRX e TPR indicaram que a presença de HCl no ambiente de síntese dos materiais bimetálicos resultou em segregação de Cu e Ce. A menor interação entre o cobre e a céria, pode ter contribuído para o desempenho relativamente pior dos materiais de AuCu, principalmente o de 0.75AuCu. Entretanto, esse meio ácido não foi responsável pela lixiviação do Cu, como evidenciado pelo dado de FRX da amostra 2Cu após o processo com HCl. Assim, o decréscimo no teor de cobre no catalisador de 0.75AuCu, de 1,66% no 2Cu para 1,07% no 0.75AuCu, pode ter ocorrido em função da adição de maior quantidade de ouro para essa amostra. O aumento na adição de ouro de 0,50% para 0,75%, pode ter colaborado também para deposição de partículas de ouro em sítios de Cu, resultando em menor interação entre Au-Cu-Ce e no deslocamento da oxidação de CO para temperaturas significativamente mais altas. Por outro lado, inicialmente, esperava-se que a adição de ouro favoreceria o desempenho dos materiais na reação de CO-PROX. Segundo trabalhos desenvolvidos com catalisadores de AuCu, a presença de ouro em materiais de cobre é responsável por uma melhora na conversão de CO e seletividade à formação de CO₂ na faixa de temperatura entre 20 °C e 120 °C (FONSECA et al., 2012; LEE; CHEN, 2016). Entretanto, o bom desempenho de catalisadores de ouro na oxidação de CO está atrelado a tamanhos de partícula de ouro de cerca de 5 nm (HARUTA, 2003). Catalisadores de ouro com tamanhos de partícula maiores que 10 nm estão associados a baixas atividades na conversão de CO (HARUTA, 2003; LOPEZ et al., 2004). Tendo em vista que a estimativa de tamanho de partícula de Au nos catalisadores bimetálicos compreendeu partículas maiores que 10 nm (seção 4.3.2), possivelmente a adição de ouro não contribuiu para uma melhora no desempenho do material de cobre-céria. De posse dessas informações, sugere-se que a piora no desempenho catalítico do material bimetálico de AuCu em relação ao material não-promovido de 2Cu ocorreu devido a menor interação entre as partículas de Cu e Ce, a presença de tamanhos de partículas de ouro maiores que 10 nm e ao bloqueio de sítios de cobre pela deposição de partículas de ouro. Portanto, no estudo dos materiais promovidos com ouro, não foi possível avaliar isoladamente o efeito da adição de ouro no desempenho de materiais à base de CuO/CeO₂. Essa questão permanece em aberto para trabalhos futuros.

4.4. Catalisadores de Cu/CeO₂ promovidos com Pt

A partir dos resultados dos catalisadores monometálicos de cobre, o material com 2% em massa de Cu sintetizado pelo método de co-precipitação foi selecionado para a preparação de catalisadores bimetálicos de CuO/CeO₂ promovidos com 0,5% de platina. Para essa etapa, foi utilizado o material monometálico de cobre 2Cu da seção 4.3. Um catalisador contendo 0,5% de Pt em 2Cu foi sintetizado pelo método comumente utilizado de impregnação (0.5PtCuI). Adicionalmente, sintetizou-se catalisadores contendo 0,5% de Pt suportado sobre 2Cu e CeO₂ pelo método de redução alcoólica (0.5PtCuA e 0.5PtA, respectivamente). Os materiais de Pt foram caracterizados e aplicados à reação de CO-PROX. Estes resultados foram comparados com os correspondentes ao material 2Cu.

4.4.1. Propriedades Químicas e Estruturais

As composições químicas dos catalisadores, em termos das porcentagens mássicas de cobre e de platina nos materiais, foram investigadas por FRX e estão apresentadas na Tabela 18. O material 2Cu apresentou teor de Cu de 1,66%, menor que o valor teórico de 2%, como mostrado na seção 4.3.2. O catalisador bimetálico sintetizado pelo método de impregnação apresentou valor de Cu de 1,67%, próximo do monometálico 2Cu. Por outro lado, o material 0.5PtCuA exibiu teor de Cu de 1,26%, que representa um decréscimo de 24% na quantidade de Cu quando comparada a da amostra 2Cu. Essa diferença pode ter ocorrido durante o processo de deposição das partículas de Pt pelo método de redução alcoólica, com uma possível lixiviação do Cu presente. Para compreender o impacto do método de síntese por redução alcoólica nas características do catalisador 2Cu, uma amostra desse material foi exposta a uma solução contendo uma razão volumétrica de etilenoglicol/água de 3/1, aquecida até 120 °C sob agitação vigorosa durante 190 min, composição próxima àquela empregada no procedimento de síntese por redução alcoólica, porém, sem o KBr e o precursor de Pt. O teor de cobre da amostra de 2Cu após essa etapa, nomeada de 2Cu-A, foi de 1,26%, igual ao do material de 0.5PtCuA sintetizado. Esse resultado indica que a lixiviação do cobre do catalisador 2Cu se deve ao processo de síntese de redução alcoólica. O método utilizado neste trabalho com etilenoglicol pode resultar em redução do CuO a partículas de cobre metálicas. Essas partículas reduzidas, por sua vez, podem ser lixiviadas durante a etapa de lavagem do material

(TEICHERT; DOERT; RUCK, 2018). Analisando-se a porcentagem mássica de platina nesses materiais, observou-se valores próximos ao teórico, com teores compreendidos na faixa de 0,44% (0.5PtCuA) a 0,55% de Pt (0.5PtCuI). Para estimar o erro envolvido nas análises de FRX, foram realizadas duas medidas para o catalisador 0.5PtCuA, com diferentes alíquotas desse material. O erro entre as medidas foi de 0,8% e 0,0% e o desvio padrão foi de 0,01% e 0,00% para os teores de Cu e de Pt, respectivamente. O baixo percentual de erro encontrado para esses materiais indica boa reprodutibilidade pela técnica de FRX e homogeneidade entre as alíquotas analisadas, assim como observado para os catalisadores de AuCu na seção 4.3.2.

Tabela 18 - Teor mássico experimental de Cu e de Pt, diâmetro de cristalito e média do parâmetro de rede da céria para o suporte de CeO₂, os catalisadores monometálicos de 2Cu e 0.5PtA e os catalisadores bimetálicos de 0.5PtCuA e 0.5PtCuI.

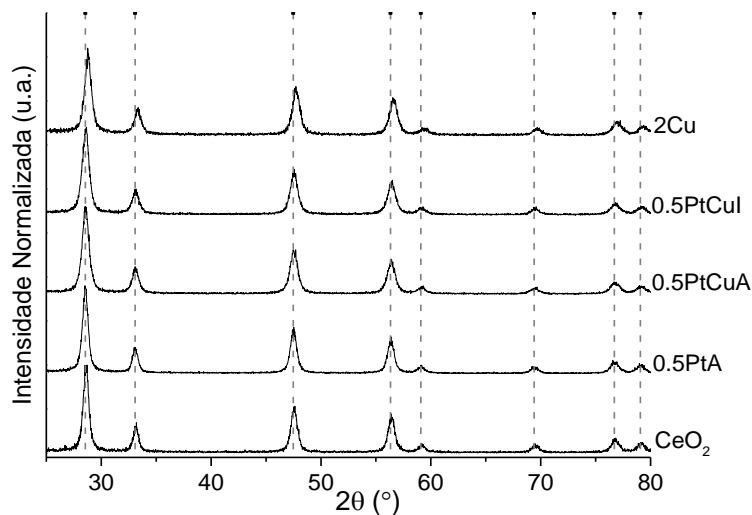
	FRX		DRX	
	Cu (%)	Pt (%)	\varnothing_{CeO_2} (nm)	a (nm)
2Cu	1,66	-	10,5	0,5372
0.5PtCuI	1,67	0,55	9,90	0,5405
0.5PtCuA	1,26 ± 0,01	0,44 ± 0,00	9,90	0,5406
0.5PtA	-	0,50	12,1	0,5410
CeO ₂	-	-	12,2	0,5400

Fonte: Arquivo pessoal.

Os difratogramas de raios X do óxido de cério, dos catalisadores monometálicos de Cu e Pt suportados em CeO₂ e dos catalisadores bimetálicos de PtCu contendo 0,5% de Pt suportados em 2Cu estão apresentados na Figura 34. Os perfis de DRX exibiram picos de difração típicos da céria do tipo fluorita de célula cúbica cristalina, PDF 34-0394, como discutido nas seções anteriores 4.1.2, 4.2.1 e 4.3.2. Analisando a posição em 2 θ dos picos de difração, para o material de 2Cu observou-se um deslocamento dos picos de 0,2° para menores ângulos em comparação com a posição dos picos do padrão de óxido de cério (seção 4.3.2). Como discutido na seção 4.3.2, o parâmetro de rede dessa amostra é de 0,5372 nm (Tabela 18), menor que o valor de 0,5411 nm referente ao óxido de cério padrão (NATL. BUR. STAND. (U.S.), 1983). Esse comportamento indica que houve a incorporação do cátion de cobre na rede de céria. Entretanto, após a adição de Pt no material 2Cu, as posições em 2 θ dos picos de difração característicos da céria passaram a coincidir com as dos picos do padrão de óxido de

cério. Essa diferença de tendência observada para os materiais promovidos com platina pode indicar uma segregação e/ou lixiviação do Cu da rede da céria. A possibilidade de lixiviação de Cu foi confirmada pela análise de FRX, através do decréscimo de 24% na quantidade de Cu no material de 0.5PtCuA, em concordância com o resultado de DRX (Tabela 18). Além disso, nos difratogramas dos materiais de 0.5PtCuI e 0.5PtCuA não se observou picos referentes à platina e ao cobre e no difratograma do material de 0.5PtA não foram evidenciados picos associados à platina, o que pode ser um indício de pequenos tamanhos de cristalito, formação de partículas amorfas e, para os materiais de CuO/CeO₂, formação de uma solução sólida entre o Cu e o Ce (JUNG et al., 2007). O parâmetro de rede médio e o diâmetro médio de cristalito de céria para os catalisadores de platina são apresentados na Tabela 18. O CeO₂ puro exibiu parâmetro de rede de 0,5400 nm e diâmetro de cristalito de 12,2 nm. Valores similares de parâmetro de rede foram encontrados para os materiais de Pt, em particular 0,5410 nm (0.5PtA), 0,5406 nm (0.5PtCuA) e 0,5405 nm (0.5PtCuI), reforçando a possibilidade de que o Cu deixa a rede de céria no processo de deposição de Pt sobre o 2Cu. Portanto, a ausência de picos de Cu nos difratogramas de 0.5PtCuI e 0.5PtCuA possivelmente não está associada à formação de uma solução sólida entre o Cu e o Ce. Em relação ao tamanho médio de cristalito, os valores variaram entre 9,90 nm (para os catalisadores bimetalícos de PtCu) e 12,2 nm (para o CeO₂). Portanto, as deposições de Pt sobre o suporte de céria e sobre o material de 2Cu não resultaram em diferenças significativas desse parâmetro.

Figura 34 - Difratogramas de raios X do suporte de CeO₂, dos catalisadores monometalícos de 2Cu e 0.5PtA e das amostras bimetalícas de 0,5% de PtCu.



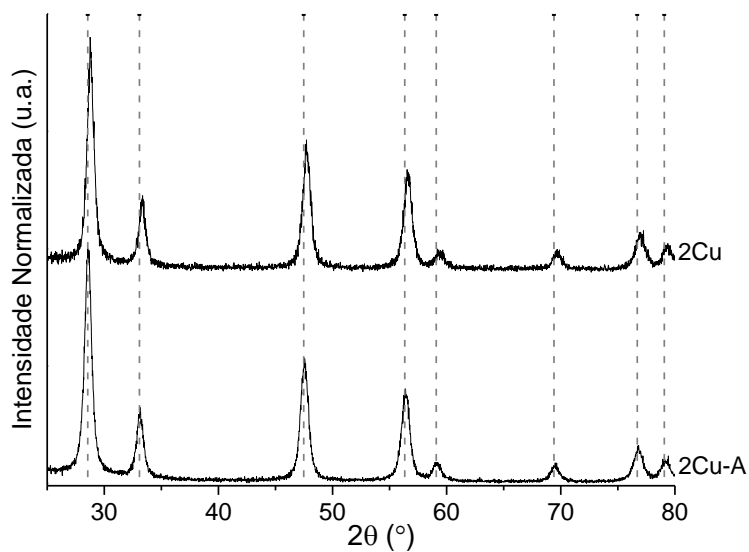
Fonte: Arquivo pessoal.

Para compreender o impacto do método de síntese por redução alcóolica nas características do catalisador 2Cu, foi realizado o experimento de DRX da amostra de 2Cu-A e comparado ao do material de 2Cu. Comparando os difratogramas das amostras 2Cu antes e após a exposição a uma solução de composição próxima à empregada no procedimento de síntese por redução alcóolica (Figura 35), observa-se que o material 2Cu-A apresentou deslocamento dos picos de DRX para menores ângulos, quando comparado ao material 2Cu. Nota-se um aumento no tamanho do parâmetro de rede da céria, de 0,5372 nm para 0,5404 nm. Analisando os resultados do material 2Cu-A e os do catalisador bimetálico de 0.5PtCuA, observa-se semelhança entre as amostras em relação a posição em 2θ e ao parâmetro de rede de céria. O diâmetro médio de cristalito de óxido de cério não apresentou diferença significativa após o processo com etilenoglicol, apenas uma discreta diminuição de 10,5 nm para 10,3 nm foi exibida. Esses resultados sugerem que as interações do material 2Cu com o etilenoglicol, componente do ambiente reacional no processo de síntese do catalisador bimetálico de Pt e Cu, foram suficientes para segregar e/ou lixiviar o Cu presente na rede do óxido de cério, como evidenciado pela posição dos picos de difração e o valor de parâmetro de rede de céria. Este comportamento é similar ao que foi evidenciado nos estudos dos materiais de cobre promovidos com ouro (seção 4.3.2), em que também se observou segregação de cobre da rede de céria, mas, naquele caso, em contato com o HCl. Embora o meio reacional dos métodos de síntese dos materiais de AuCu e PtCuA apresente diferenças significativas, uma observação semelhante para ambos é a segregação de cobre da rede de céria. Tanto a presença de HCl na deposição de coloides de ouro (JUNG et al., 2007), quanto o etilenoglicol na impregnação de Pt pelo método de redução alcóolica (TEICHERT; DOERT; RUCK, 2018), possuem caráter redutivos, com liberação de espécies de H^+ no meio. Entretanto, a presença de etilenoglicol provocou mudanças mais significativas nos materiais, uma vez que essas amostras apresentaram não só a segregação de partículas de cobre e céria, como também um decréscimo no teor de cobre de 24%, como evidenciado por DRX e FRX, respectivamente. Decréscimo de cobre semelhante foi observado pelos catalisadores bimetálicos de AuCu para teores de ouro acima de 0,50%, porém, essa diminuição é devida, provavelmente, da interação entre os coloides de Au e as partículas de Cu.

As imagens de HAADF-STEM do catalisador de 0.5PtCuA são exibidas na Figura 36 e comparadas às imagens do catalisador de 2Cu (Figura 27a e b). Como afirmado na seção 4.3.2, a amostra 2Cu apresentou partículas de Cu-céria de cerca de 12 nm com formas heterogêneas. Em contrapartida, analisando as imagens de 0.5PtCuA (Figura 36), observa-se,

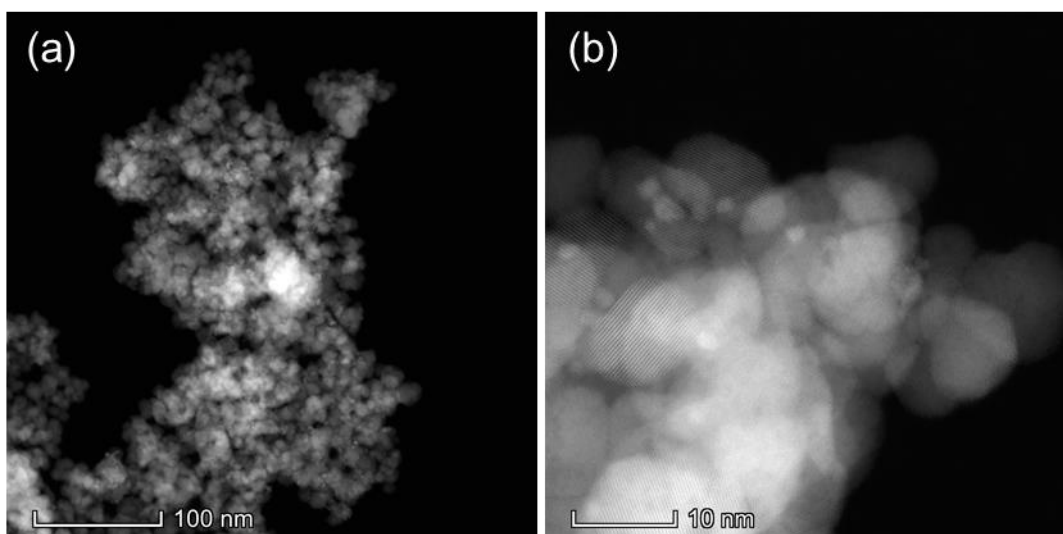
além de partículas de cerca de 12 nm, a existência de partículas esféricas menores, com cerca de 3 nm, que se destacam como regiões mais claras na imagem, na superfície do material. Devido a inexistência dessas partículas no material 2Cu e a diferença de contraste entre essas partículas e o restante da amostra, pode-se sugerir que sejam partículas de Pt. Alternativamente, podem ser partículas de cobre segregadas sobre a superfície da céria, resultante do processo de deposição da platina, como discutido nos resultados de FRX e DRX nesta seção.

Figura 35 - Difratomogramas de DRX de amostras de 2Cu antes (2Cu) e após (2Cu-A) a exposição a uma solução de composição próxima à empregada no procedimento de síntese por redução alcóolica.



Fonte: Arquivo pessoal.

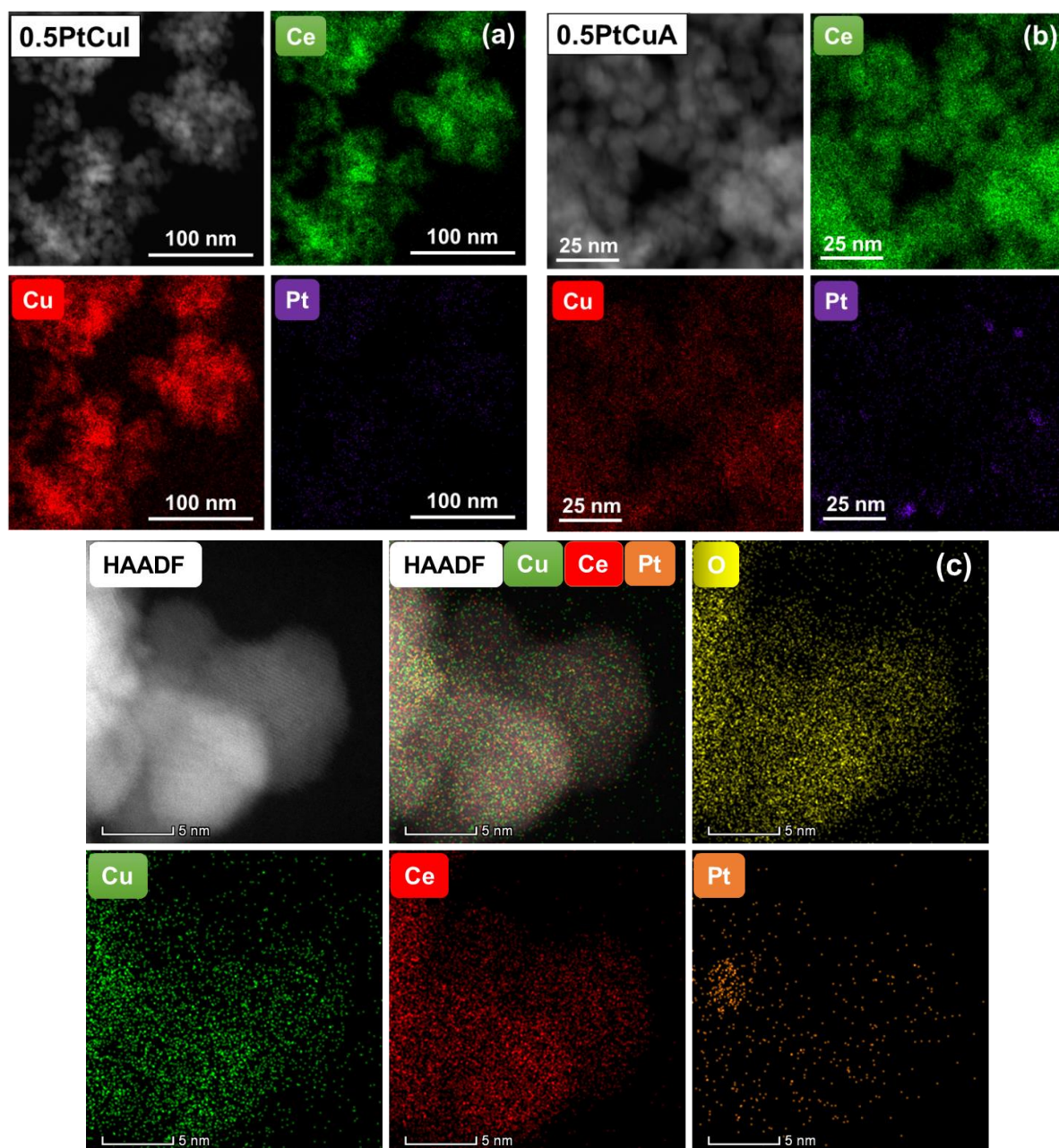
Figura 36 - Imagens de HAADF-STEM do catalisador de 0.5PtCuA, em baixa (a) e alta (b) magnificação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Para avaliar a dispersão de Pt sobre os catalisadores de 0.5PtCuI e 0.5PtCuA e esclarecer o impacto do método de síntese na distribuição de Cu nos materiais foi realizado um mapeamento químico por EDS, mostrado na Figura 37.

Figura 37 - Imagem de HAADF-STEM e mapeamento químico por EDS das amostras 0.5PtCu sintetizadas por impregnação (a) e por redução alcóolica (b e c), em baixa e alta magnificação, respectivamente.



Fonte: Arquivo pessoal.

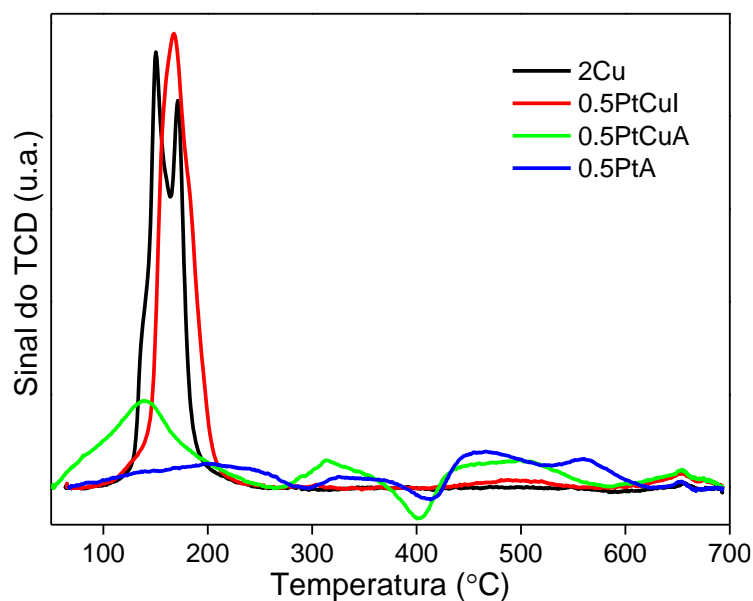
Comparando-se as imagens de mapeamento dos dois materiais (Figura 37a e b), é notória a diferença entre as dispersões de partículas de Pt nos catalisadores de Cu suportado em CeO_2 promovidos com platina por diferentes métodos. A amostra 0.5PtCuI, sintetizada por impregnação de Pt sobre o 2Cu, apresenta uma dispersão uniforme de Pt sobre o material. Por outro lado, o método de síntese por redução alcóolica gerou partículas de Pt distribuídas de forma heterogênea, com aglomeração de partículas em alguns pontos. Analisando o mapa de distribuição de elementos do catalisador 0.5PtCuA em alta magnificação (Figura 37c), torna-se mais evidente que a Pt se encontra distribuída pela matriz, com aglomeração de partículas de Pt em determinados pontos. Analisando-se as imagens da Figura 37, não foi observada uma diferença significativa entre as distribuições de espécies de Cu nos materiais após a adição de Pt, diferente do que havia sido observado para o catalisador de 0.5AuCu (Figura 28). Esse resultado sugere que os materiais bimetálicos de PtCu não apresentaram segregação das partículas de cobre sobre a superfície das amostras. Essas evidências indicam que, para o catalisador 0.5PtCuA, o cobre saiu da rede de céria por lixiviação, em concordância com os dados de FRX (Tabela 18). Portanto, as partículas de cerca de 3 nm (exibidas na Figura 36) possivelmente são partículas de Pt sobre a matriz 2Cu.

4.4.2. Ensaio de Redução dos Catalisadores

O perfil de redução e o consumo de hidrogênio da temperatura ambiente até 400 °C dos catalisadores de 2Cu, 0.5PtA, 0.5PtCuA e 0.5PtCuI são apresentadas na Figura 38 e Tabela 19, respectivamente. A amostra 2Cu apresentou dois picos sobrepostos centrados em 150 °C e 171 °C, atribuídos à redução de partículas de óxido de cobre superficiais, CuO bulk e também à redução de óxido de cério (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES; MATRALIS, 2005; LAGUNA et al., 2010), como previamente discutido nas seções 4.1.3, 4.2.2 e 4.3.3. Após a adição de 0,5% de massa de platina pelo método de impregnação, o perfil de redução do material modificou, apresentando um pico de redução intenso centrado em 168 °C e um aumento no consumo de hidrogênio para os picos até 400 °C, quando comparado ao catalisador 2Cu, de 56,6 para 64,5 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. Esse resultado indica que além das espécies de Cu e céria superficial, como relatado para o material 2Cu, há redução das espécies de PtO_2 , presentes neste material (AYASTUY et al., 2006). Portanto, o pico de redução em 168 °C é atribuído à redução dos óxidos de platina, de cobre e da superfície de CeO_2 em contato próximo com o Cu e com a

Pt. Por outro lado, o catalisador de 0.5PtCuA exibiu três picos de redução, centrados em 140 °C, 314 °C e 500 °C. Os dois últimos picos são característicos da redução de partículas de CuO e CeO₂ isoladas (LUO et al., 1997), respectivamente. Em contrapartida, o pico de redução a 140 °C, atribuído a redução de espécies de Cu interagindo fortemente com a céria, apresentou deslocamento para menor temperatura, de 150 °C para 140 °C, quando comparado com o catalisador 2Cu. Além disso, esse material mostrou consumo de hidrogênio de 35,6 μmol/g_{cat}, 37% menor que o apresentado pelo catalisador 2Cu. As diferenças de redutibilidade das amostras de 2Cu e 0.5PtCuA podem estar associadas à menor quantidade de Cu existente nesse material bimetalúco, de 1,26% contra 1,66% da amostra 2Cu, como analisado por FRX, e/ou a presença de Pt pode ter promovido a redução das espécies de cobre e céria para menores temperaturas, devido ao fenômeno de spillover de hidrogênio (GAO et al., 2013), ou ainda a redução de óxidos de cobre pelo etilenoglicol presente no meio de síntese desse material 0.5PtCuA (TEICHERT; DOERT; RUCK, 2018). A existência dos picos de redução em temperaturas acima de 300 °C para esse catalisador sugere a segregação de Cu e Ce, em concordância com os dados de FRX (Tabela 18) e DRX (Figura 34), que mostraram que o etilenoglicol presente no processo de síntese por redução alcóolica pode ocasionar a segregação e lixiviação de espécies de Cu da céria. Além disso, pode ocorrer ainda reação entre o H⁺ presente no precursor de Pt (H₂PtCl₆), e o catalisador 2Cu, o que resultaria na separação de fases dos óxidos de cobre e cério (JUNG et al., 2007), como discutido para os catalisadores AuCu na seção 4.3. Entretanto, comparando a redutibilidade dos materiais de PtCu sintetizados por impregnação e redução alcóolica, observa-se picos de redução do óxido de cobre e cério superficial segregados somente para o catalisador 0.5PtCuA. Esse resultado indica que a baixa concentração de H⁺ do precursor de Pt pode não ter sido suficiente para causar segregação significativa das espécies de Cu e Ce nos catalisadores de PtCu, como observado nos materiais de AuCu com maior concentração de H⁺ no meio reacional. Embora os dados de DRX do catalisador 0.5PtCuI tenha evidenciado segregação do Cu da rede de céria, isso não resultou em menor interação entre o Cu e a CeO₂, como mostrado pela ausência de picos de redução dessas espécies isoladas no perfil de TPR dessa amostra. Portanto, esses dados indicam que, a segregação de Cu e céria e a lixiviação das partículas de cobre do catalisador 0.5PtCuA foram resultantes do processo de síntese desse material com etilenoglicol.

Figura 38 - Perfil de redução dos catalisadores monometálicos de Cu e Pt e bimetalicos PtCu suportados em CeO₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 19 - Consumo de H₂ no experimento de TPR-H₂ da temperatura ambiente até 400 °C para o conjunto de catalisadores de Cu e Pt.

	TPR
	H ₂ (μmol/g _{cat})
2Cu	56,6
0.5PtCuI	64,5
0.5PtCuA	35,6
0.5PtA	14,6

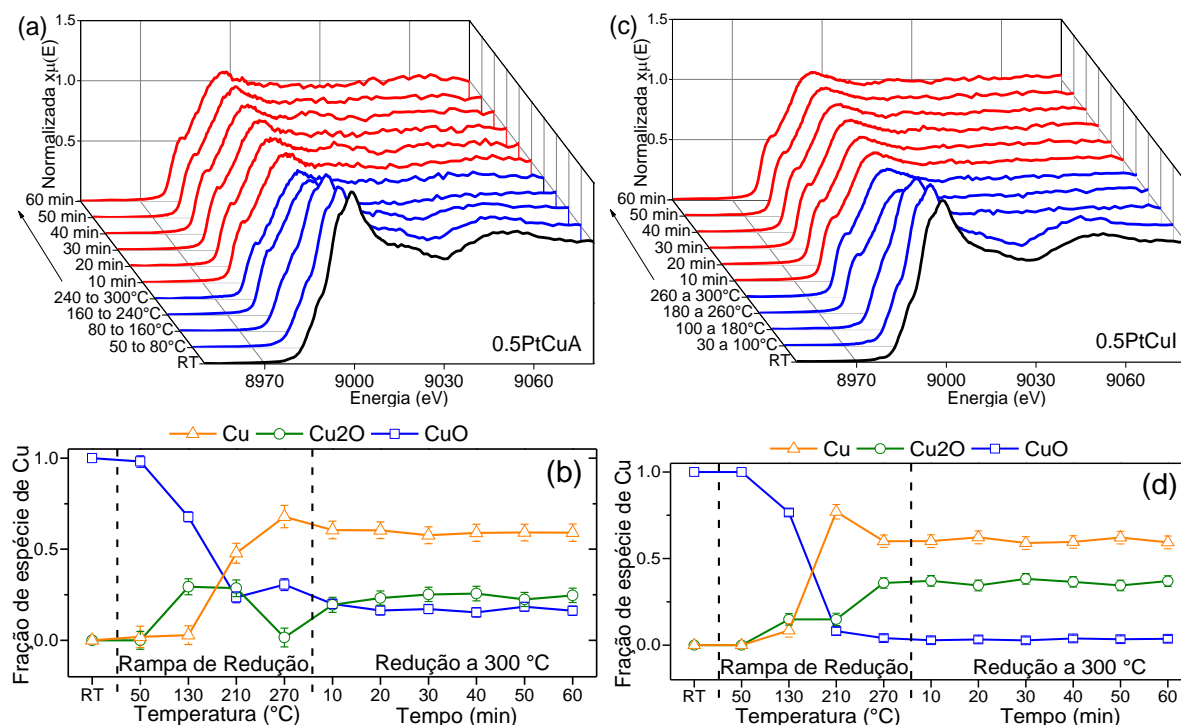
Fonte: Arquivo pessoal.

Finalmente, analisando o catalisador monometálico de Pt, foram observados quatro picos de redução, centrados em cerca de 200 °C, 355 °C, 465 °C e 560 °C. Os dois últimos picos são devido à redução da céria superficial (LUO et al., 1997). Enquanto que os picos de redução a 200 °C e a 355 °C se devem, respectivamente, à redução da céria superficial interagindo mais e menos fortemente com as partículas de Pt (AYASTUY et al., 2006; GAO et al., 2013). Além disso, o catalisador 0.5PtA apresentou o menor consumo de hidrogênio entre os materiais investigados, com 14,6 μmol/g_{cat}. Uma vez que no processo de síntese de redução com álcool, o etilenoglicol atua como agente redutor das partículas de Pt, não é esperado consumo de hidrogênio nesses materiais até 400 °C para redução de platina. Dessa forma, esse

consumo de hidrogênio é devido à redução da céria superficial em contato com a platina (AYASTUY et al., 2006).

Os estados de oxidação das espécies de cobre nos catalisadores bimetálicos PtCu foram investigados pela técnica de XANES in situ durante o processo de redução (Figura 39a e c). Os espectros de XANES da borda K do Cu dos catalisadores foram comparados aos das referências de cobre, registrados em temperatura ambiente, e os resultados do ajuste de combinação linear são mostrados na Figura 39b e d e na Tabela 20.

Figura 39 - Espectros de XANES na borda K do Cu dos catalisadores de 0.5PtCuA (a) e 0.5PtCuI (c) à temperatura ambiente (RT, curva preta) e durante a redução sob vazão de hidrogênio com aquecimento até 300 °C (curvas azuis) e a 300 °C por 1 h (curvas vermelhas) e as respectivas LCF das espécies de Cu para 0.5PtCuA (b) e 0.5PtCuI (d).



Fonte: Arquivo pessoal.

À temperatura ambiente, ambos os catalisadores mostraram uma combinação de espécies de cobre de 100% de CuO, similar à do catalisador de 2Cu. Analisando-se os dados de XANES relativos à redução in situ dos catalisadores 0.5PtCuI e 0.5PtCuA, observou-se uma alteração no perfil dos espectros com o aumento da temperatura até 300 °C. Entretanto, durante uma hora sob atmosfera redutora a 300 °C, não houve alteração significativa na composição das espécies de cobre para ambos os materiais. Após o processo de pré-tratamento, verifica-se que houve uma redução das espécies de Cu²⁺ para Cu⁰ e Cu¹⁺. Os catalisadores de 0.5PtCuI e

0.5PtCuA apresentaram o mesmo percentual de Cu metálico, 59%. Já a fração de espécies de Cu^{2+} e Cu^{1+} foram diferentes entre os materiais. O catalisador 0.5PtCuA apresentou 16% de CuO e 25% de Cu_2O , contra 4% e 37% apresentados pelo material 0.5PtCuI, respectivamente. Esses resultados foram, então, comparados com o do catalisador 2Cu (10% de CuO e 31% de Cu_2O), investigado na seção 4.3. Para facilitar a comparação, os percentuais de espécies de cobre no material de 2Cu à temperatura ambiente e após uma hora de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C são reapresentados na Tabela 20. Analisando-se os dados dos materiais bimetálicos PtCu e do monometálico 2Cu, observa-se uma mistura de espécies de Cu^{2+} , Cu^{1+} e Cu^0 após os catalisadores terem sido submetidos à etapa de redução, mesmo que em proporções relativamente diferentes. Resultado similar ao material 2Cu foi observado para o catalisador 2CPA, seção 4.2, que mostrou 2% de CuO, 24% de Cu_2O e 74% de Cu metálico após ser submetido ao processo redutivo.

Tabela 20 - Percentual das espécies de cobre nos catalisadores bimetálicos à temperatura ambiente e após 1 h de pré-tratamento sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C. Também são reapresentados os dados do catalisador 2Cu, reproduzidos da seção 4.3.

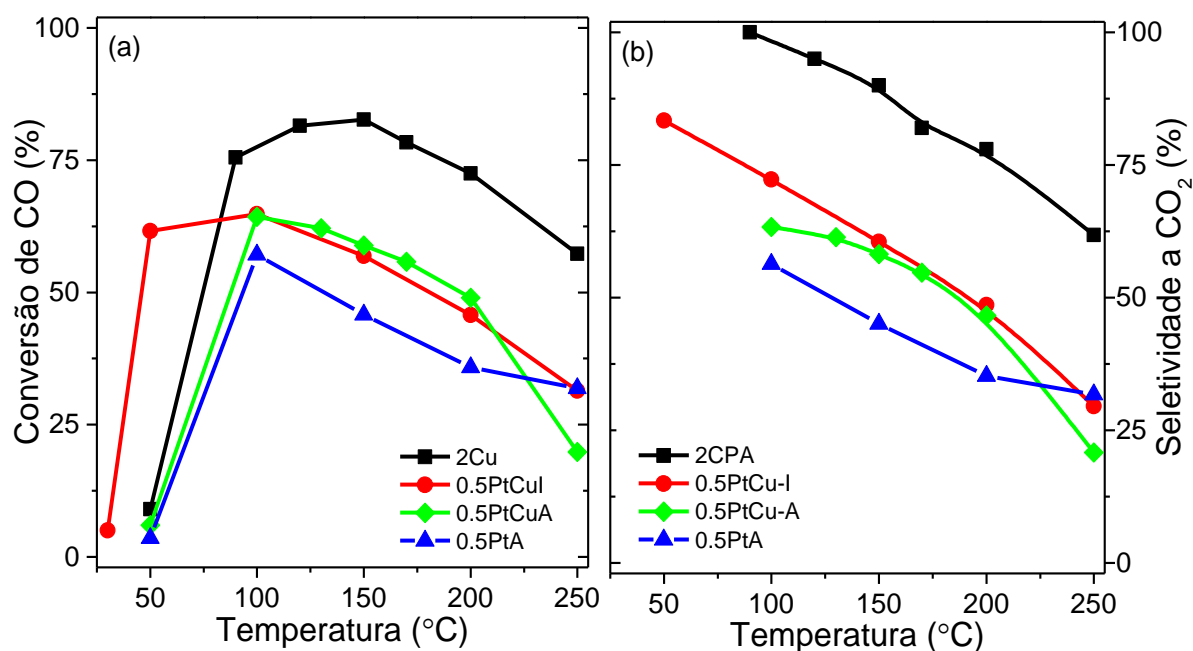
	Temperatura ambiente			Reduzida a 300 °C		
	CuO	Cu_2O	Cu	CuO	Cu_2O	Cu
2Cu	100%	0%	0%	10%	31%	59%
0.5PtCuA	100%	0%	0%	16%	25%	59%
0.5PtCuI	100%	0%	0%	4%	37%	59%

Fonte: Arquivo pessoal.

4.4.3. Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico na reação de CO-PROX dos materiais monometálicos 0.5PtA e 2Cu e dos bimetálicos contendo 0,5% de Pt em 2% Cu suportado em CeO_2 , sintetizados por redução alcóolica e por impregnação, são exibidos na Figura 40.

Figura 40 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO_2 (b) referentes à reação de CO-PROX sobre os catalisadores monometálicos de 2% Cu e 0,5% Pt e dos bimetálicos de PtCu com teor mássico nominal de 0,5% de platina. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$.



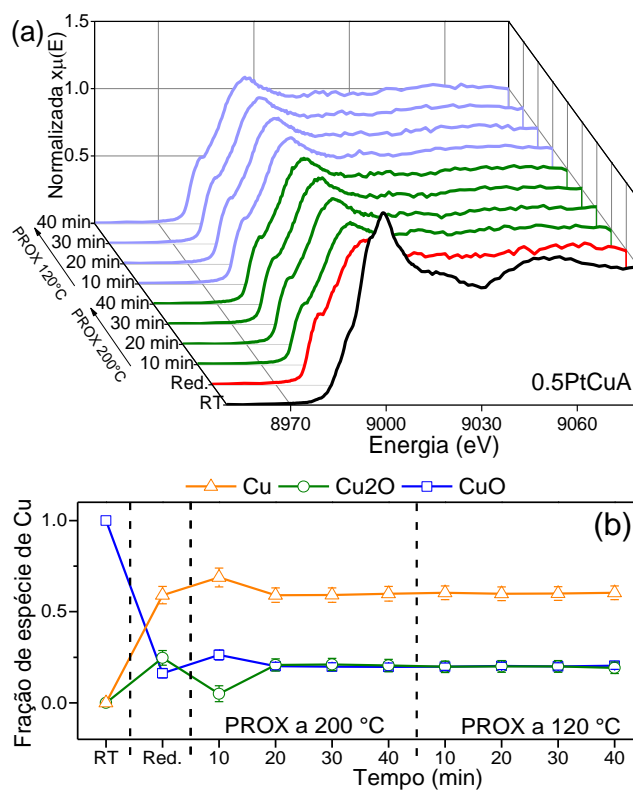
Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando-se o desempenho do catalisador 0.5PtCuI, nota-se que, dentre os materiais contendo Pt, ele apresentou a melhor conversão de CO até 75 °C. É evidente que, para esse material, houve um deslocamento da curva de conversão de CO para menores temperaturas em relação às dos demais materiais investigados. Especificamente, a conversão de CO sobre 0.5PtCuI iniciou em aproximadamente 30 °C, enquanto a reação sobre 0.5PtCuA, 0.5PtA e 2Cu começou somente acima de 50 °C. A 50 °C o catalisador 0.5PtCuI apresentou conversão de CO de cerca de 62% com 83% de seletividade à formação de CO_2 . Acima de 100 °C os comportamentos dos catalisadores de 0.5PtCuI e 0.5PtCuA foram similares, com uma queda acentuada na conversão de CO a CO_2 . A 100 °C o catalisador 0.5PtCuI exibiu 72% de seletividade à formação de CO_2 , contra 63% da amostra 0.5PtCuA. Já a 200 °C, ambos apresentaram valores de seletividade próximos de 47%. Em 250 °C, a conversão de CO e a seletividade a CO_2 foram, respectivamente, de 31% e 29% para o catalisador de 0.5PtCuI e 20% e 21% para o de 0.5PtCuA. Essas diferenças de atividade podem ser atribuídas ao contato entre Pt-Cu-CeO₂, que se origina de forma diferente no procedimento de síntese. Por outro lado, analisando-se os materiais monometálicos, observa-se que o catalisador 2Cu exibiu um desempenho muito superior ao do catalisador de Pt. Particularmente, a 100 °C a conversão de

CO foi de cerca de 78% para o catalisador 2Cu, contra 57% da amostra 0.5PtA. O desempenho catalítico do 2Cu também foi superior ao dos materiais bimetálicos de PtCu acima de 75 °C. Por outro lado, a diferença notável no desempenho catalítico entre os materiais de platina na presença de cobre pode ser justificada pela maior mobilidade de oxigênio e a maior seletividade à CO₂ apresentada com a incorporação do cobre nesses catalisadores (KUGAI et al., 2013b).

Para investigar a estabilidade das espécies de Cu do material 0.5PtCuA pré-tratado sob atmosfera redutora, foram realizados experimentos de XANES in situ sob condições de reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C. Os espectros na borda K do cobre e a sequência de combinação linear desse material estão apresentadas na Figura 41 e Tabela 21, respectivamente.

Figura 41 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu da amostra 0.5PtCuA à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas sequências de combinação de espécies de cobre (b).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 21 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir de dados de XANES da amostra 0.5PtCuA sob condições de reação de CO-PROX a 200 °C e a 120 °C. Também são apresentados os dados do catalisador 2CPA, da seção 4.2, para efeito comparativo.

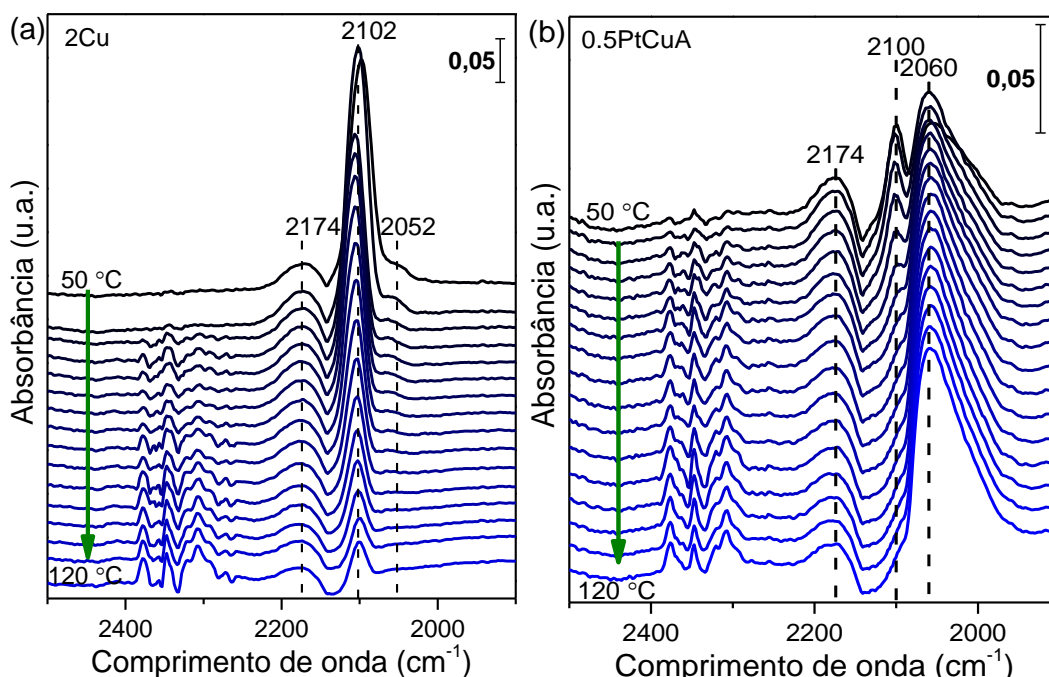
	PROX 200 °C			PROX 120 °C		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu
2CPA	4%	26%	70%	5%	25%	70%
0.5PtCuA	20%	21%	59%	20%	20%	60%

Fonte: Arquivo pessoal.

Os dados de XANES do catalisador bimetálico mostram que as frações de espécies de Cu se mantiveram estáveis a 120 °C e a 200 °C e semelhantes à do material reduzido. A composição de espécies de Cu da amostra 0.5PtCuA ao longo da reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C foi de cerca de 20% de CuO, 20% de Cu₂O e 60% de Cu metálico, contra cerca de 5% CuO, 25% de Cu₂O e 70% Cu metálico para o catalisador 2CPA (seção 4.2.4). Nota-se uma semelhança na porcentagem de espécies de Cu¹⁺ para ambos os catalisadores. Por outro lado, o catalisador bimetálico apresentou quantidade de Cu²⁺ quatro vezes superior ao monometálico de 2CPA.

Para identificar a natureza das espécies envolvidas na adsorção de CO na reação de CO-PROX, foram realizados experimentos de DRIFTS in situ durante a reação de CO-PROX nos catalisadores de 2Cu e 0.5PtCuA, no intervalo de temperatura entre 50 °C e 120 °C. Os resultados dessas investigações são apresentados na Figura 42. Analisando a faixa espectral de 1800 a 2400 cm⁻¹, observa-se bandas na região de número de onda de 2000 cm⁻¹ a 2300 cm⁻¹, correspondentes à vibração de estiramento C-O de espécies CO adsorvidas sobre cobre em diferentes estados de oxidação (SCHUMANN et al., 2017; WANG et al., 2017) e bandas na região de 2100 cm⁻¹ a 2170 cm⁻¹ e 2300 cm⁻¹ a 2400 cm⁻¹, são associadas à vibração de CO em fase gasosa (WANG et al., 2017; YAO et al., 2014) e à vibração rotacional de CO₂ gasoso (GUO; ZHOU, 2016), respectivamente. Além disso, para o catalisador 0.5PtCuA, bandas na região de 1900 cm⁻¹ a 2200 cm⁻¹ podem referir-se a vibrações de estiramento C-O de Ptⁿ⁺-CO (IVANOVA et al., 2007).

Figura 42 - Espectros de DRIFTS in situ dos catalisadores de 2Cu (a) e 0.5PtCuA (b) durante a reação de CO-PROX entre 50 °C e 120 °C. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/22 mL/min de H₂/CO/O₂/N₂. Os espectros foram computados com a junção de 126 interferogramas, que correspondem a um intervalo de cerca de 5 °C. O espectro de referência foi obtido sob vazão de nitrogênio à temperatura de 120 °C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando se os espectros do catalisador 2Cu, evidencia-se três picos principais centrados em torno de 2174 cm⁻¹, 2102 cm⁻¹ e 2052 cm⁻¹, similares aos observados e discutidos anteriormente na seção 4.2.5, em que se investigou a quimissorção de CO sobre o catalisador 2CPA a 50 °C. O pico de vibração mais intenso, centrado em 2102 cm⁻¹, é atribuído ao estiramento C=O de espécies CO adsorvidas em sítios de Cu¹⁺ (SCHUMANN et al., 2017). Por outro lado, o pico pouco intenso em 2052 cm⁻¹ está relacionado à adsorção de CO em espécies de Cu⁰ (WANG et al., 2017; YAO et al., 2014). E, por último, as bandas de IR em 2174 cm⁻¹ e 2100 cm⁻¹ e na região de 2350 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração simétrica C-O de espécies CO em fase gasosa (PAREDES-NUNEZ et al., 2015; WANG et al., 2017) e de CO₂ em fase gasosa (GUO; ZHOU, 2016), respectivamente. Comparando os espectros coletados de 50 °C a 120 °C, nota-se mudanças significativas nas intensidades dessas bandas ao longo da rampa de temperatura nas condições da reação de CO-PROX. No geral, a intensidade dos picos de IR referentes à interação de CO com diferentes espécies de Cu em 2052 cm⁻¹ e 2102 cm⁻¹ diminuiu com o aumento da temperatura. A 120 °C observa-se ausência da banda de CO-Cu⁰ e diminuição acentuada da intensidade do pico em 2102 cm⁻¹. Por outro lado, a intensidade da

banda em 2350 cm^{-1} aumentou com a elevação da temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse resultado indica a formação de CO_2 como produto da reação, às custas do consumo de espécies CO , o que está de acordo com os resultados catalíticos apresentados na Figura 40. Já o pico em 2174 cm^{-1} , referente ao CO em fase gasosa, permaneceu com intensidade constante durante todo o experimento. As bandas de IR referentes ao CO e CO_2 em fase gasosa também foram evidenciadas para o catalisador bimetálico 0.5PtCuA (Figura 42b). A intensidade do pico em 2174 cm^{-1} não se alterou e a da banda por volta de 2350 cm^{-1} aumentou em função do aumento da temperatura, assim como foi observado para o catalisador 2Cu . O material bimetálico também apresentou um pico em 2100 cm^{-1} , atribuído ao CO adsorvido nos sítios de Cu^{1+} . Além disso, nota-se uma banda intensa em 2060 cm^{-1} para o catalisador 0.5PtCuA . Segundo dados da literatura, essa banda pode ser atribuída ao CO adsorvido linearmente em átomos de baixa coordenação, como, por exemplo, em defeitos de partículas metálicas de platina, ou seja, $\text{Pt}^0\text{-CO}$ (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 1998). Durante a reação de CO-PROX de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi observada uma diminuição de intensidade do pico referente ao $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$, diferente do que ocorreu para a banda em 2060 cm^{-1} , que permaneceu com a intensidade praticamente constante na faixa de temperatura investigada. Esses resultados mostram que a adição de Pt ao catalisador de CuO/CeO_2 , altera o mecanismo da reação de CO-PROX . Na presença de Pt , o CO se adsorve tanto em sítios de Cu^{1+} , quanto em sítios de Pt^0 . Não se pode excluir a possibilidade de que a adsorção de CO esteja ocorrendo também sobre Cu^0 .

Os dados de DRIFTS (Figura 42) revelam ainda que, até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, a dessorção de CO de sítios de cobre ocorre mais facilmente que aquela de sítios de platina, que nas condições investigadas se encontram bloqueados pelo CO adsorvido. Estes resultados são consistentes com aqueles apresentados na Figura 40, que mostram que o catalisador 0.5PtCuA converte menos CO que o catalisador 2Cu em todo o intervalo de temperatura investigado. Além disso, a maior quantidade de espécies de CuO evidenciadas pelo resultado de XANES in situ durante a reação de CO-PROX para o catalisador 0.5PtCuA , quando comparadas às do material 2Cu , sugere que essas espécies sejam as responsáveis por doar oxigênio para oxidar o CO adsorvido sobre a Pt .

Em resumo, os resultados dos materiais bimetálicos de PtCu revelaram que o método de síntese por redução alcóolica resultou em partículas de Pt de cerca de 3 nm , distribuídas de forma heterogênea sobre o catalisador 2Cu (Figura 36), diferente do material impregnado, que apresentou uma distribuição homogênea das partículas de Pt , como

evidenciado pelos dados de STEM e mapeamento de EDS (Figura 36 e 37). Os resultados de FRX (Tabela 18), DRX (Figura 34 e Tabela 18) e TPR (Figura 38 e Tabela 19) mostraram que o método de redução com etilenoglicol causou lixiviação de Cu da rede de céria, diminuindo a quantidade de cobre presente no material e diminuindo também a interação entre o cobre e a céria. Os resultados catalíticos dos materiais mono e bimetálicos (contendo 0,50% de Pt) demonstraram que, acima de 75 °C, o melhor desempenho foi o do catalisador monometálico de 2Cu. Por outro lado, abaixo dessa temperatura, a amostra 0.5PtCuI exibiu o melhor desempenho entre os materiais estudados. Pelas análises in situ de XANES sob condições de redução dos catalisadores de 2Cu e 0.5PtCu, verificou-se que a composição de espécies de Cu foi de 10% de Cu²⁺, 31% de Cu¹⁺ e 59% de Cu⁰ (para 2Cu), 16% de Cu²⁺, 25% de Cu¹⁺ e 59% de Cu⁰ (para 0.5PtCuA) e 4% de Cu²⁺, 37% de Cu¹⁺ e 59% de Cu⁰ (para 0.5PtCuI). Por outro lado, sob condições de reação de CO-PROX a 120 °C e a 200 °C o material de 0.5PtCuA apresentou fração de espécies de Cu de cerca de 20% de Cu²⁺, 20% de Cu¹⁺ e 60% de Cu⁰, contra cerca de 5% Cu²⁺, 25% de Cu¹⁺ e 70% Cu⁰ para o catalisador 2CPA (seção 4.2). Os resultados de DRIFTS in situ mostraram que espécies CO adsorveram-se majoritariamente sobre Pt⁰ no catalisador de 0.5PtCuA e se mantiveram estáveis nesses sítios até 120 °C, o que pode explicar em parte o desempenho catalítico relativamente pior desse material na reação de CO-PROX. Combinando os resultados de DRIFTS e XANES in situ do catalisador 0.5PtCuA, sugere-se que as espécies de Cu²⁺ são responsáveis pelo fornecimento de oxigênio para oxidação de CO adsorvido nas espécies de Pt⁰. A promoção do catalisador de CuO/CeO₂ com platina, que é um elemento caro, resultou em benefícios à conversão de CO e seletividade a CO₂ em condições limitadas de temperatura, especificamente abaixo de 75 °C. O melhor desempenho do catalisador de 0.5PtCuI abaixo de 75 °C pode ser associado a dois fatores. A primeira razão é a presença de uma maior quantidade de cobre, quando comparado ao 0.5PtCuA, 1,67% vs. 1,26%, respectivamente, e a segunda razão é a maior dispersão de partículas de Pt apresentada por esse material, como evidenciado pelo resultado de mapeamento químico por EDS (Figura 37b e c).

4.5. Reação de CO-PROX real

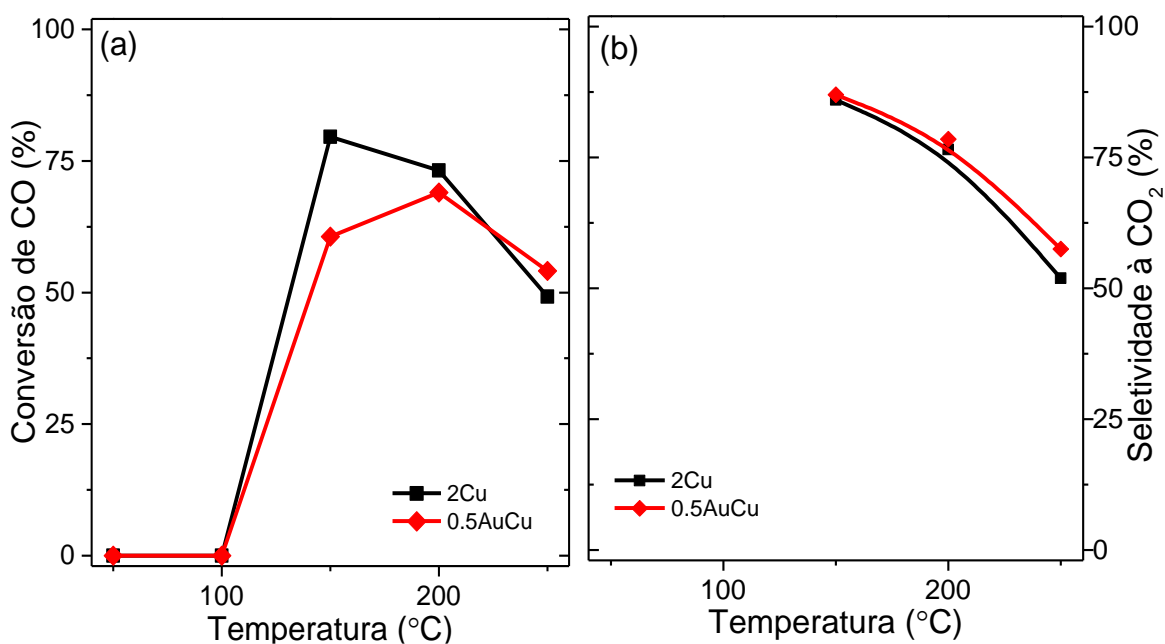
A partir dos resultados dos catalisadores bimetálicos nas seções 4.3 e 4.4, investigou-se os materiais 2Cu, 0.50AuCu, 0.5PtCuI, 0.5PtCuA e 0.5PtA sob condições de CO-PROX real, que incluem CO₂ e H₂O, além de CO, O₂ e H₂. Para melhor compreensão dos resultados catalíticos, foram selecionados três catalisadores para serem estudados por XANES in situ em condições semelhantes.

4.5.1. Avaliação Catalítica

A atividade dos catalisadores 0.5AuCu e 2Cu aplicados a CO-PROX na presença de 15% de CO₂ e 10% de H₂O e a seletividade da reação sobre esses materiais são mostradas na Figura 43. No geral, os catalisadores apresentaram comportamento semelhante em termos de conversão de CO e seletividade a CO₂. A conversão de CO nos catalisadores iniciou acima de 100 °C, atingindo o máximo de 80% a 150 °C para a amostra 2Cu, contra 61% para o 0.5AuCu. Acima dessa temperatura, os materiais mostraram decréscimo na conversão de CO com o aumento da temperatura, atingindo cerca de 50% a 250 °C para ambos os catalisadores. A seletividade a CO₂ para essas amostras foi semelhante e variou de cerca de 90% a 150 °C para aproximadamente 50% a 250 °C. Esses resultados indicam que a adição de 0,50% de ouro ao catalisador 2Cu não melhorou o desempenho desse material na reação de CO-PROX real, assim como já tinha sido observado para a reação de CO-PROX ideal (Figura 32). Comparando os resultados de conversão de CO referentes aos catalisadores aplicados às reações de CO-PROX ideal e real, foi possível observar um deslocamento das curvas de conversão para maiores temperaturas na presença de CO₂ e água. Os catalisadores de Au, assim como os de cobre, também são sensíveis à presença de CO₂ e vapor de água (AYASTUY et al., 2006). O comportamento observado pode ser associado à interação dos sítios ativos com a água e à adsorção competitiva de CO₂ e CO. Além disso, o CO₂ pode formar carbonatos nos sítios interfaciais da céria, causando uma diminuição na atividade redox da interface entre o CuO e a CeO₂ (AYASTUY et al., 2010). O efeito negativo da presença de CO₂ e água em temperaturas abaixo de 150 °C na atividade dos catalisadores explorados aqui concorda com o que foi previamente relatado em estudos envolvendo catalisadores de CuO/CeO₂ (POTEMKIN et al., 2014). Investigou-se no presente trabalho a influência do CO₂ e da H₂O no estado de oxidação

das espécies de Cu componentes dos catalisadores e a relação entre o estado de oxidação dessas espécies e o desempenho catalítico dos materiais na CO-PROX real. Os resultados desse estudo serão apresentados mais adiante.

Figura 43 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO₂ (b) na reação de CO-PROX real nos catalisadores de 2Cu e 0.5AuCu. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/7,5/5/22 mL/min de H₂/CO/O₂/CO₂/H₂O/N₂.

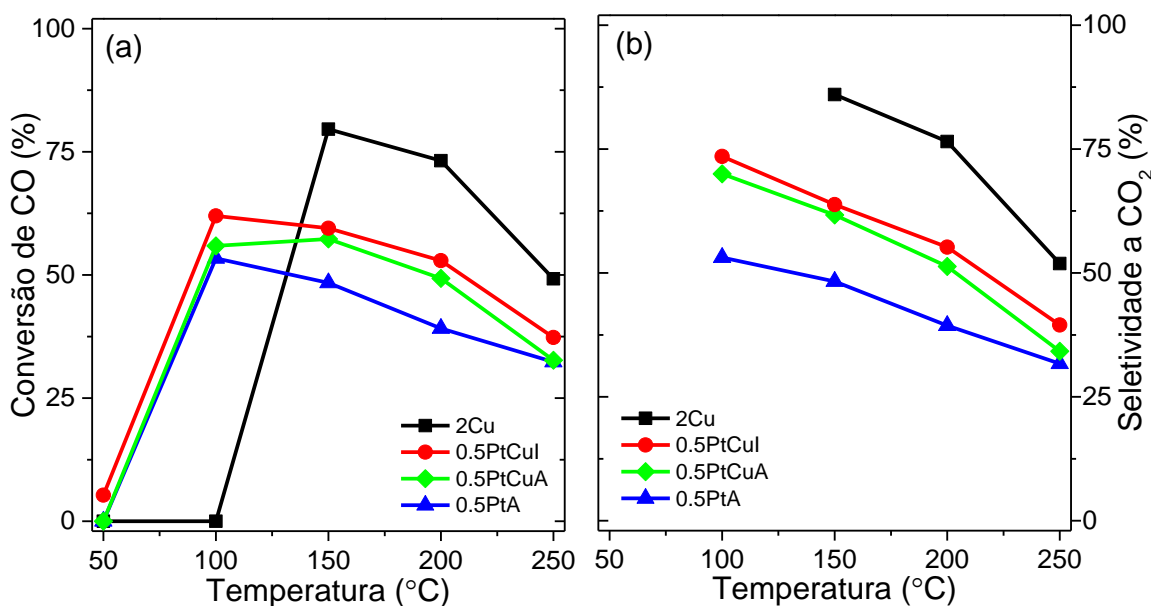


Fonte: Arquivo pessoal.

A atividade e a seletividade da reação de CO-PROX real também foram avaliadas para os catalisadores de 0.5PtA, 0.5PtCuI e 0.5PtCuA. Os resultados de conversão de CO e seletividade a CO₂ são mostrados na Figura 44. Para comparação, também é apresentado na mesma figura o resultado do material 2Cu. De forma geral, observou-se que os catalisadores bimetálicos de PtCu apresentaram comportamento semelhante de conversão de CO e seletividade a CO₂ na faixa de temperatura investigada. A conversão de CO sobre esses materiais iniciou em temperaturas próximas de 50 °C. Por outro lado, sobre 2Cu, ela começou cerca de 50 °C acima, ou seja, em aproximadamente 100 °C. O mesmo comportamento foi observado para a seletividade a CO₂ nesses materiais. Os catalisadores de Pt obtiveram máxima seletividade à 100 °C, enquanto o monometálico 2Cu exibiu o valor máximo à 150 °C. Na temperatura de 100 °C, a conversão de CO e a seletividade a CO₂ foram máximas para os materiais de Pt, com 53% e 53% (para a amostra 0.5PtA), 56% e 70% (para a amostra 0.5PtCuA), 62% e 64% (para a amostra 0.5PtCuI), respectivamente. Acima de 150 °C, o

material monometálico de Cu exibiu maior conversão de CO e seletividade a CO₂ dentre os materiais investigados. No 2Cu, a máxima conversão de CO foi de 80% a 150 °C, contra 48%, 57% e 60% para os materiais de 0.5PtA, 0.5PtCuA e 0.5PtCuI, respectivamente. Enquanto a seletividade a CO₂ nessa temperatura foi de 85% para o 2Cu contra 48% para 0.5PtA, 62% para o 0.5PtCuA e 64% para o material 0.5PtCuI. Acima da temperatura de máxima conversão de CO, os materiais apresentaram um decréscimo na conversão com o aumento da temperatura, atingindo cerca de 33% a 250 °C para os três catalisadores de Pt, contra 49% para o catalisador 2Cu. O mesmo comportamento foi observado para a seletividade a CO₂, atingindo cerca de 35% para os catalisadores de Pt a 250 °C contra 52% para o material de 2Cu. Portanto, esses dados mostram que a adição de platina ao catalisador 2Cu melhorou o desempenho desses materiais na reação de CO-PROX real (em presença de CO₂ e água) na faixa de temperatura abaixo de 150 °C.

Figura 44 - Conversão de CO (a) e seletividade a CO₂ (b) referentes à reação de CO-PROX real nos catalisadores de 2Cu, 0.5PtA, 0.5PtCuI e 0.5PtCuA. Relação volumétrica de alimentação de gases: 25/2/1/7,5/5/22 mL/min de H₂/CO/O₂/CO₂/H₂O/N₂.



Fonte: Arquivo pessoal.

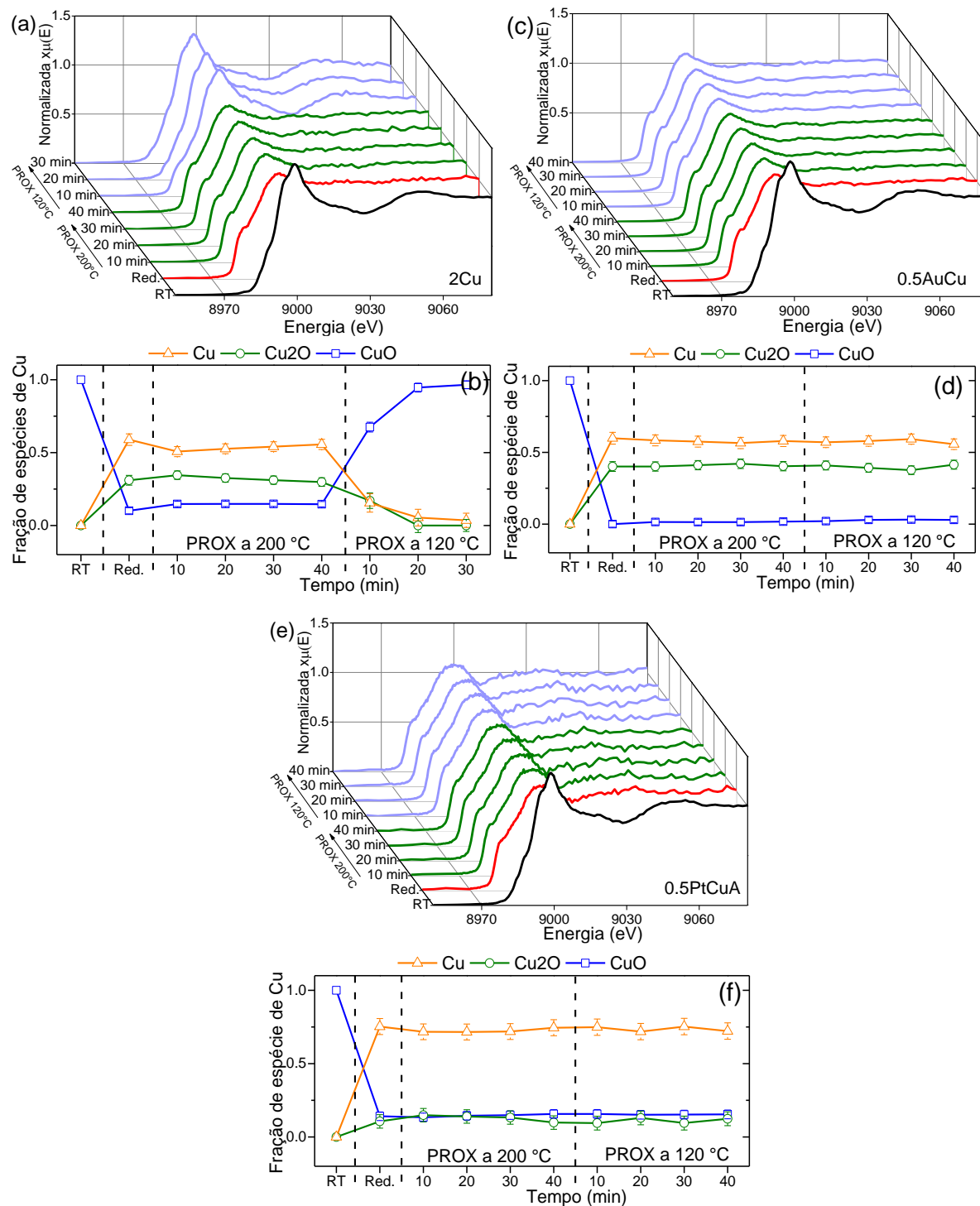
Comparando os resultados de conversão de CO nos catalisadores nas reações de CO-PROX ideal e real (Figura 40 e Figura 44, respectivamente), foi possível observar que a presença de Pt inibiu o deslocamento para maiores temperaturas na presença de CO₂ e água. O efeito negativo desses compostos foi observado somente para o material 2Cu. O comportamento

exibido pelos catalisadores de Pt pode ser justificados devido à resistência desses materiais à desativação pela água, embora possa ocorrer uma pequena inibição da atividade pela presença do CO₂ (AYASTUY et al., 2006).

O estado de oxidação das espécies de Cu nos catalisadores 2Cu, 0.5AuCu e 0.5PtCuA foram analisados pela técnica de XANES in situ sob condições reacionais de CO-PROX real a 120 °C e a 200 °C. Os espectros na borda K do cobre e a sequência de combinação linear desses materiais estão apresentadas na Figura 45 e Tabela 22, respectivamente. Sob vazão de reação, a 200 °C, o catalisador 2Cu apresentou uma mistura de espécies de cobre com 15% de Cu²⁺, 31% de Cu¹⁺ e 54% de Cu⁰. O decréscimo na temperatura de 200 °C a 120 °C ocasionou uma oxidação significativa de espécies de Cu¹⁺ e Cu⁰, o que resultou em uma mistura de 96% de Cu²⁺ e 4% de Cu⁰ a 120 °C. Essa oxidação impactou drasticamente no desempenho catalítico desse material, que teve a sua conversão de CO diminuída de 73% a 200 °C para 32% a 120 °C, semelhante ao comportamento apresentado pelo material 1CPA na seção 4.2. Comparando os dados de XANES do catalisador monometálico 2Cu com os dos materiais bimetálicos 0.5AuCu e 0.5PtCuA, nota-se que, diferente do que ocorreu com o 2Cu, as frações de espécies de Cu do 0.5AuCu e do 0.5PtCuA mantiveram-se estáveis a 120 °C e a 200 °C, e foram semelhantes à do material reduzido, com cerca de 2% de Cu²⁺, 40% de Cu¹⁺ e 58% de Cu⁰ para o catalisador 0.5AuCu e 15% de Cu²⁺, 10% de Cu¹⁺ e 75% de Cu⁰ para o catalisador 0.5PtCuA. Porém, ao relacionar o estado de oxidação das espécies de Cu com o resultado catalítico desses materiais, nota-se que, embora a composição de fases de cobre tenha permanecido constante, o catalisador 0.5AuCu apresentou piora na conversão de CO com a redução da temperatura de 200 °C para 120 °C, exibindo um decréscimo de 69% para 24%. Diferente do que ocorreu para o material 2Cu, o estado de oxidação das espécies de Cu não influenciou o desempenho catalítico desse material. Esse resultado indica que, para catalisadores bimetálicos de AuCu, a adsorção de CO é promovida nas espécies de ouro. Dessa forma, a presença de CO₂ e água na reação de CO-PROX sobre catalisadores de AuCu impacta o desempenho catalítico desse material. A desativação observada para o 0.5AuCu com a diminuição da temperatura de 200 °C para 120 °C, pode estar relacionada com a co-adsorção de espécies de CO₂ e/ou H₂O/OH nas partículas ou na interface de ouro. Esse acúmulo de espécies carbonáceas causam bloqueio dos sítios de ouro ativos na reação, impactando o desempenho catalítico (SCHUBERT et al., 2001). O aumento da temperatura de 120 °C para 200 °C na presença de água na corrente de alimentação da reação

de CO-PROX, pode transformar as espécies de carbonatos em espécies menos estáveis, o que reduz a tendência à desativação.

Figura 45 - (a) Espectros de XANES na borda K do Cu das amostras de 2Cu (a), 0.5AuCu (c) e 0.5PtCuA (e) à temperatura ambiente (RT, curva preta), após etapa de redução (curva vermelha), durante a reação de CO-PROX real a 200 °C e a 120 °C (curvas verdes e azuis, respectivamente) e as respectivas LCF das espécies de cobre (b), (d) e (f).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 22 - Percentual de espécies de cobre determinado a partir dos dados de XANES das amostras 2Cu, 0.5AuCu e 0.5PtCuA sob condições de reação de CO-PROX real a 200 °C e a 120 °C e as respectivas conversões de CO.

	PROX 200 °C				PROX 120 °C			
	CuO	Cu ₂ O	Cu	X _{CO}	CuO	Cu ₂ O	Cu	X _{CO}
2Cu	15%	31%	54%	73%	96%	0%	4%	32%
0.5AuCu	1%	42%	57%	69%	3%	38%	59%	24%
0.5PtCuA	15%	13%	72%	49%	15%	10%	75%	56%

Fonte: Arquivo pessoal.

Por outro lado, o catalisador de 0.5PtCuA mostrou estabilidade da composição de espécies de cobre durante a reação e apresentou conversão de CO semelhante em ambas as temperaturas, com 49% a 200 °C e 56% a 120 °C. Embora o resultado de XANES in situ desse material tenha apresentado frações similares de espécies de cobre na reação de CO-PROX real, os resultados de DRIFTS in situ durante a reação de CO-PROX ideal (Figura 42) demonstraram que para os catalisadores bimetálicos de PtCu a adsorção de CO ocorre preferencialmente nos sítios de Pt metálica. Dessa forma, possivelmente o sítio de adsorção de CO para esse material é semelhante na presença ou ausência de água e CO₂ na reação de CO-PROX. Sendo assim, o estado de oxidação de espécies de cobre para esse material não impacta no desempenho catalítico do mesmo.

Portanto, a adição de metais nobres ao catalisador 2Cu impactou no estado de oxidação das partículas de cobre para as amostras de 0.5AuCu e 0.5PtCuA. A promoção do catalisador 2Cu com Au e Pt impediu a oxidação das espécies de Cu sob condição reacional, como evidenciado pelos resultados de XANES in situ (Figura 45). Comparando a fração das espécies de Cu com o desempenho catalítico do material bimetálico de 0.5AuCu na reação de CO-PROX real, foi observado que a desativação com a diminuição da temperatura de 200 °C para 120 °C não está relacionada ao estado de oxidação do cobre no material. A menor conversão de CO sobre o catalisador 0.5AuCu a 120 °C pode estar relacionada ao bloqueio dos sítios de ouro ativos na reação devido ao acúmulo de espécies de carbonatos. Em contrapartida, o aumento da temperatura de 120 °C para 200 °C na reação de CO-PROX na presença de água, possivelmente transformou essas espécies de carbonatos em espécies menos estáveis, o que reduziu a tendência à desativação e melhorou a conversão de CO de 24% a 120 °C para 69% a 200 °C. Por outro lado, o catalisador de 0.5PtCuA apresentou conversão de CO de cerca de 50%

a 120 °C e a 200 °C na reação de CO-PROX real e estabilidade das frações de espécies de Cu em ambas as temperaturas. Entretanto, os resultados de DRIFTS in situ na reação de CO-PROX ideal desse material (Figura 42) demonstraram que a adsorção de CO ocorreu preferencialmente nos sítios de Pt metálica. Dessa forma, a diferença de comportamento dos materiais de 2Cu e 0.5PtCuA na reação de CO-PROX real, com ausência de deslocamento para maiores temperaturas da conversão de CO do catalisador de 2Cu promovido com Pt (Figura 44) sugere que na presença de água e CO₂ o sítio de adsorção de CO para esse material seja semelhante, ou seja, Pt⁰. Esses resultados indicam que no material de 0.5PtCuA o desempenho catalítico está associado a presença de Pt, que apresenta resistência à desativação pela água, embora possa ocorrer uma pequena inibição da atividade pela presença do CO₂. Portanto, diferente do que foi evidenciado pelos catalisadores de 2Cu e 0.5AuCu, o material de 0.5PtCuA apresentou maior resistência a presença de água e CO₂ na reação de CO-PROX até 100 °C. Entretanto, o aumento da temperatura de 100 °C para 150 °C possivelmente transformou as espécies de carbonatos em espécies menos estáveis, o que reduziu a desativação causada pelo bloqueio de sítios de ouro e cobre nos materiais de 2Cu e 0.5AuCu e impactou positivamente no desempenho catalítico desses materiais.

5. DISCUSSÕES GLOBAIS

Neste trabalho foi possível demonstrar as potencialidades da aplicação de catalisadores CuO/CeO₂ com um bom desempenho na reação de CO-PROX.

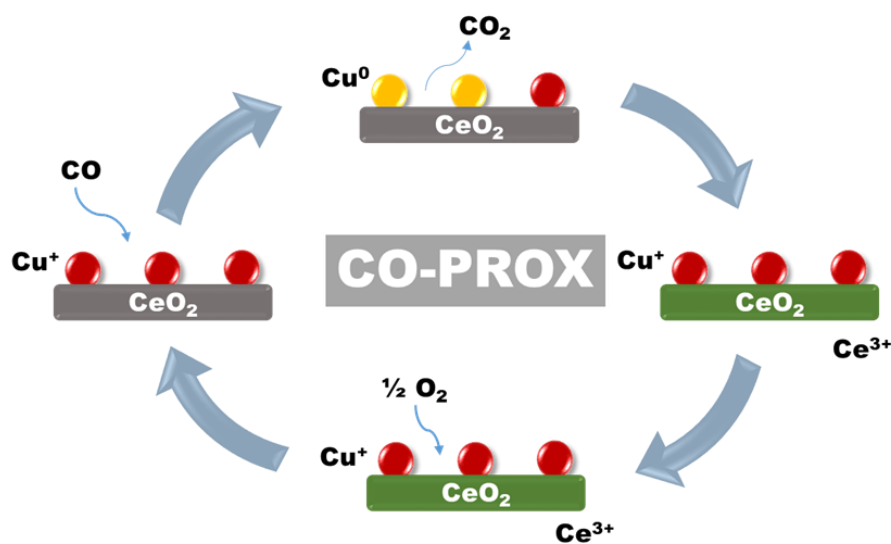
Primeiramente, na **seção 4.1** avaliou-se o impacto do método de síntese nas propriedades de redução e catalíticas de materiais de CuO/CeO₂. Foi observado que o método de síntese afetou as interações cobre-céria e o desempenho catalítico frente à reação de CO-PROX. Estabeleceu-se uma relação entre o desempenho na reação de CO-PROX e a estabilidade do catalisador submetido a sucessivos ciclos redox, sendo o melhor desempenho catalítico associado à melhor estabilidade redox.

Após a compreensão do impacto do método de síntese nas propriedades de redução para o sistema CuO/CeO₂, e devido à falta de consenso e um entendimento claro sobre o papel desempenhado pelas espécies de cobre no mecanismo da reação CO-PROX, na **seção 4.2** foi então estudada a influência da composição da fase metálica, com teor mássico de Cu variando entre 1 e 3%, nas propriedades estruturais e na especiação química de cobre dos catalisadores co-precipitados e impregnados. Análises in situ de XANES sob condições de CO-PROX comparadas com os resultados catalíticos dos materiais investigados mostraram que os catalisadores co-precipitados apresentaram espécies de Cu¹⁺ e Cu⁰, enquanto o catalisador impregnado exibiu espécies de Cu²⁺ e Cu¹⁺ ao longo da reação. Entretanto, os resultados de DRIFTS in situ inferiram que a adsorção de CO ocorre preferencialmente pela espécie de Cu¹⁺ para ambos os métodos de síntese. Dessa forma, foi sugerido que os materiais co-precipitados seguem, preferencialmente, o mecanismo de reação representado na Figura 46. Neste mecanismo, espécies de Cu¹⁺ adsorvem CO, que reage com o oxigênio do Cu₂O, resultando em CO₂ e Cu⁰. Então, o Cu⁰ é oxidado a Cu¹⁺ pelo Ce⁴⁺ e o Ce⁴⁺ é reduzido pelo Cu⁰ a Ce³⁺, produzindo uma vacância de oxigênio. Finalmente, o Ce³⁺ é re-oxidado a Ce⁴⁺ pelo oxigênio da mistura de gases da alimentação da reação de CO-PROX.

Em contrapartida, a oxidação de CO nos materiais impregnados ocorre preferivelmente pelo mecanismo de Mars-van Krevelen, representado na Figura 47. Neste mecanismo o CO quimissorve sobre Cu¹⁺ e forma espécies de Cu¹⁺-carbonatos. O carbonato quimissorvido migra para a interface do CuO-CeO₂. Então, o oxigênio da rede da CeO₂ reage com o carbonato na interface, mantendo a espécie de Cu¹⁺ e formando CO₂, Ce³⁺ e vacâncias de oxigênio. Para completar o ciclo, ocorre a reposição do oxigênio da cérria pelo oxigênio da

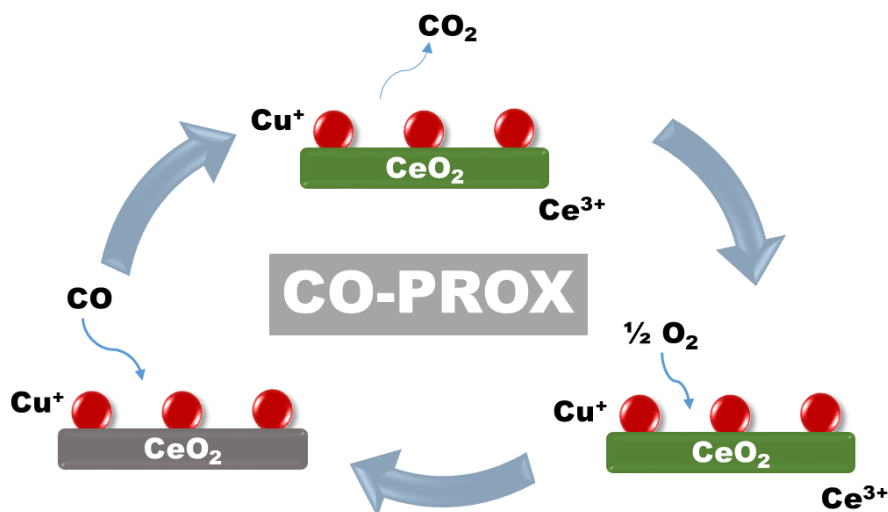
alimentação de gases da reação de PROX. Portanto, esses resultados indicam que os materiais sintetizados por diferentes métodos podem seguir diferentes caminhos preferenciais de reação. Essa interpretação mostra um avanço em relação aos dados publicados na literatura.

Figura 46 - Esquema ilustrativo do mecanismo de reação de CO-PROX sobre catalisadores CuO/CeO₂ sintetizados pelo método de co-precipitação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 47 – Esquema ilustrativo do mecanismo de reação de CO-PROX sobre catalisadores CuO/CeO₂ sintetizados pelo método de impregnação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Com o intuito de compreender o efeito da adição de Au e Pt no estado de oxidação do cobre, nas propriedades e no desempenho de catalisadores CuO/CeO₂ na reação de CO-PROX, nas **seções 4.3 e 4.4** investigou-se a adição de Au e Pt no material contendo 2% em massa de cobre suportado em CeO₂. Os resultados dos materiais bimetálicos de Au-Cu, abordados na **seção 4.3**, mostraram que um aumento no teor mássico de ouro causou uma piora na oxidação de CO. Dessa forma, sugere-se que a piora no desempenho catalítico do material bimetálico de AuCu em relação ao material não-promovido de cobre-céria ocorreu devido a presença de tamanhos de partículas de ouro maiores que 10 nm e a possibilidade do bloqueio de sítios de cobre pela deposição de partículas de ouro, resultando em menor interação entre Au-Cu-Ce e no deslocamento da oxidação de CO para temperaturas significativamente mais altas. Portanto, no estudo dos materiais promovidos com ouro, não foi possível avaliar isoladamente o efeito da adição de ouro no desempenho de materiais à base de CuO/CeO₂. Essa questão permanece em aberto para trabalhos futuros. Por outro lado, a promoção do catalisador de cobre-céria com platina, que é um elemento caro, resultou em benefícios à conversão de CO e seletividade a CO₂ em condições limitadas de temperatura, especificamente abaixo de 75 °C. O melhor desempenho do catalisador de 0.5PtCuI abaixo de 75 °C pode ser associado ao maior teor de Cu e a maior dispersão de partículas de Pt.

Finalmente, na **seção 4.5** foi investigado o efeito da adição de CO₂ e água à reação de CO-PROX na atividade e no estado de oxidação das espécies de cobre dos catalisadores monometálicos de Cu/CeO₂ e Pt/CeO₂ e bimetálicos de AuCu e PtCu. Os resultados mostraram que a adição de metais nobres ao catalisador 2Cu impactou no estado de oxidação das partículas de cobre das amostras bimetálicas de AuCu e PtCu. Os resultados sugerem que o desempenho catalítico está associado à presença de Pt, que apresenta resistência à desativação pela água. Portanto, diferente do que foi evidenciado para os catalisadores de Cu-céria e AuCu-céria, o material PtCu-céria apresentou maior resistência à presença de água e CO₂ na reação de CO-PROX até 100 °C. Entretanto, o aumento da temperatura de 100 °C para 150 °C possivelmente transformou as espécies de carbonatos dos catalisadores de Cu-céria e AuCu-céria em espécies menos estáveis, o que reduziu a desativação causada pelo bloqueio de sítios de ouro e cobre.

6. CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado explorou diferentes aspectos do uso do sistema de catalisadores de CuO/CeO₂ na catálise, desde as interações cobre-céria impactadas pelos diferentes métodos de síntese, as especiações químicas do cobre nos materiais com diferentes teores de cobre e os mecanismos de reação de CO-PROX. Foi avaliado ainda o impacto da adição de ouro e platina nas propriedades físico-químicas e no estado de oxidação do cobre no desempenho catalítico dos materiais.

O estudo do impacto dos métodos de síntese mostrou que os catalisadores apresentam comportamentos distintos quando submetidos a ciclos de redução e oxidação. Os materiais sintetizados pelos métodos de co-precipitação e deposição-precipitação com ureia apresentaram menores modificações nos perfis de redução das amostras após ciclos redox sucessivos e as maiores taxas de reação em relação a conversão de CO na reação de CO-PROX. Esse resultado demonstra a importância de estudar ciclos redox consecutivos, uma vez que as modificações estruturais dos materiais decorrentes da instabilidade nesse processo impactam no desempenho na reação.

Com relação ao efeito do percentual metálico de cobre nos catalisadores, o melhor desempenho catalítico na reação de CO-PROX foi observado para o material de 1% de CuO/CeO₂ sintetizado pelo método de impregnação. Os estudos comparando os métodos de co-precipitação e impregnação com teores de cobre entre 1 e 3%, forneceram uma nova perspectiva sobre o mecanismo da reação de PROX sobre os catalisadores CuO/CeO₂, suportados por resultados consistentes de DRIFTS e XANES in situ. Estes mostraram que materiais sintetizados por diferentes métodos podem seguir diferentes caminhos preferenciais de reação, o que representa um avanço em relação aos dados publicados na literatura. Enquanto os materiais co-precipitados apresentaram espécies de Cu¹⁺ e Cu⁰, o impregnado exibiu espécies de Cu²⁺ e Cu¹⁺ ao longo da reação. Além disso, a adsorção de CO ocorreu principalmente através da espécie de Cu⁺, em vez de Cu²⁺, conforme sugerido anteriormente na literatura. Dessa forma, os catalisadores co-precipitados seguem preferencialmente um mecanismo de reação inédito, proposto no presente trabalho, e nos materiais impregnados ocorre preferivelmente pelo mecanismo de Mars-van Krevelen. Nossos estudos revelaram ainda que a reação de CO-PROX em catalisadores de CuO/CeO₂ sintetizados por co-precipitação é impactada pelo estado de

oxidação das espécies de Cu, que por sua vez podem variar com a temperatura da reação, dependendo do teor de Cu.

A adição de ouro ao catalisador 2% CuO/CeO₂ não resultou em melhora no desempenho catalítico tanto na PROX ideal quanto na real. Os resultados indicaram que o método de síntese envolvendo a deposição de coloides de nanopartículas de ouro ocasionou um aumento no tamanho dessas partículas e uma segregação entre o cobre e a céria. Esse fato resultou em menor interação entre Au-Cu-Ce, impactando na performance catalítica. Por outro lado, a adição de 0,5% em massa de Pt ao material monometálico de cobre resultou em melhora na reação de CO-PROX ideal abaixo de 75 °C para o catalisador bimetálico sintetizado pelo método de impregnação. Além disso, na presença de CO₂ e água na corrente de alimentação da reação de PROX, a adição de Pt resultou em melhora na conversão de CO até 100 °C, o que está associado à presença de Pt, que apresenta resistência à desativação pela água.

7. PUBLICAÇÕES

Esta tese de doutorado resultou em publicações em revistas científicas e conferências internacionais e nacionais. Seguem abaixo a listagem:

A **seção 4.1** resultou em:

1. Artigo “New insights about the effect of the synthesis method on the CuO-CeO₂ redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf publicado na revista *Journal of Environmental Management* em abril de 2019.

Citação: MIRANDA CRUZ, A. R. et al. New insights about the effect of the synthesis method on the CuO-CeO₂ redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications. *Journal of Environmental Management*, v. 242, p. 272–278, 2019.

2. Apresentação na conferência internacional 13th European Congress on Catalysis do trabalho “Impact of the precipitant agent on the preparation of CuO/CeO₂ catalysts by the deposition-precipitation method for the CO-PROX reaction” por Aline Rodrigues Lopes Miranda, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2017.

Citação: MIRANDA, A. R. L.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Impact of the precipitant agent on the preparation of CuO/CeO₂ catalysts by the deposition-precipitation method for the CO-PROX reaction. In: 13th European Congress on Catalysis, 2017, Florence, Italy.

3. Apresentação na conferência internacional 1st Latin America Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems do trabalho “Impact of the synthesis method of CuO/CeO₂ catalysts on its characteristics and performance towards the CO-PROX reaction” por Aline Rodrigues Lopes Miranda, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2018.

Citação: MIRANDA, A. R. L.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Impact of the synthesis method of CuO/CeO₂ catalysts on its characteristics and performance towards the

CO-PROX reaction. In: 1st Latin America Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 2018, Rio de Janeiro.

A **seção 4.2** resultou em:

1. Artigo “Active copper species of co-precipitated copper-ceria catalysts in the CO-PROX reaction: An in situ XANES and DRIFTS study” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf publicado na revista *Catalysis Today* em setembro de 2020.

Citação: MIRANDA CRUZ, ALINE RODRIGUES; ASSAF, ELISABETE MOREIRA; Gomes, Janaina Fernandes; ASSAF, JOSÉ MANSUR. Active copper species of co-precipitated copper-ceria catalysts in the CO-PROX reaction: An in situ XANES and DRIFTS study. *CATALYSIS TODAY*, v. x, p. xx, 2020.

2. Apresentação na conferência Sustainable Gas Research & Innovation "Transforming gas to transform the future" do trabalho “Impact of the copper content and the preparation method on the CuO/CeO₂ catalysts for the CO-PROX reaction” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2018.

Citação: CRUZ, A. R. M.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Impact of the copper content and the preparation method on the CuO/CeO₂ catalysts for the CO-PROX reaction. In: Sustainable Gas Research & Innovation, 2018, São Paulo.

3. Apresentação na conferência Energy Transition Research And Innovation do trabalho “CO-PROX reaction on 1-3 wt. % CuO/CeO₂ catalysts: an in situ XANES study” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2019.

Citação: CRUZ, A. R. M.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. CO-PROX reaction on 1-3 wt. % CuO/CeO₂ catalysts: an in situ XANES study. In: ENERGY TRANSITION RESEARCH AND INNOVATION, 2019, São Paulo.

4. Apresentação na conferência 3ª Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações do trabalho “Catalisadores com 1 a 3% CuO/CeO₂ aplicados à reação de oxidação

preferencial de CO” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2019.

Citação: CRUZ, A. R. M.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Catalisadores com 1 a 3% CuO/CeO₂ aplicados à reação de oxidação preferencial de CO. In: 3ª Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações, 2019, Campinas.

5. Apresentação na conferência 20 Congresso Brasileiro de Catálise do trabalho “CO-PROX sobre catalisadores de CuO/CeO₂ com 1 a 3% de cobre” por Aline Rodrigues Miranda Cruz, Elisabete Moreira Assaf, Janaina Fernandes Gomes e José Mansur Assaf em 2019.

Citação: CRUZ, A. R. M.; ASSAF, ELISABETE MOREIRA; GOMES, J. F.; ASSAF, JOSÉ MANSUR. CO-PROX sobre catalisadores de CuO/CeO₂ com 1 a 3% de cobre. In: 20 Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo.

8. PERSPECTIVAS

Diante dos avanços encontrados nesse trabalho em relação à literatura, sugere-se estudos adicionais a serem realizados para esclarecer e/ou complementar os dados aqui adquiridos. São eles:

- (1) Investigar os catalisadores de CuO/CeO₂ pela técnica de EXAFS in situ durante a redução e reação de CO-PROX para compreender a estrutura das ligações entre o cobre e o cério durante os diferentes processos;
- (2) Estudar os catalisadores bimetálicos de Au-Cu com o tamanho das partículas de Au controlados;
- (3) Analisar os catalisadores por DRIFTS in situ sob condições de reação de CO-PROX real;
- (4) Investigar a reação de CO-PROX com diferentes vazões de CO₂;
- (5) Investigar a reação de CO-PROX com diferentes vazões de água.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 4, p. 291–301, 2001.
- ANTONIASSI, R. M. et al. Carbon-supported Pt nanoparticles with (100) preferential orientation with enhanced electrocatalytic properties for carbon monoxide, methanol and ethanol oxidation in acidic medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 48, p. 28786–28796, 2017.
- ARAÚJO, V. D. et al. CuO-CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5498–5507, 2012.
- AVGOUROPOULOS, G. et al. CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Letters**, v. 73, n. 1, p. 33–40, 2001.
- AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; MATRALIS, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 87–93, 2005.
- AYASTUY, J. L. et al. Selective CO oxidation over CeXZr₁-XO₂-supported Pt catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 391–399, 2006.
- AYASTUY, J. L. et al. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1232–1244, 2010.
- BAKER, M. L. et al. K- and L-edge X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) Determination of Differential Orbital Covalency (DOC) of Transition Metal Sites. **Coordination chemistry reviews**, v. 345, p. 182–208, 15 ago. 2017.
- BION, N. et al. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks. **Topics in Catalysis**, v. 51, n. 1–4, p. 76–88, 2008.
- CARGNELLO, M. et al. Active and stable embedded Au@CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 12, p. 4335–4345, 2010.
- CARRAHER, C. E. Physical Characterization of Polymeric Materials. **Applied Polymer Science: 21st Century**, p. 851–872, 2000.
- CECILIA, J. et al. Catalytic Behaviour of CuO-CeO₂ Systems Prepared by Different Synthetic Methodologies in the CO-PROX Reaction under CO₂-H₂O Feed Stream. **Catalysts**, v. 7, n. 5, p. 160, 2017.
- CHANG, L.; CHEN, Y.; SASIREKHA, N. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Stream over Au/MgO_x-TiO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 12, p. 4098–4105, 2008.
- CHIMENTÃO, R. J. et al. Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/TiO₂ alloy catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, n. 1–2, p. 159–168, 2007.
- FONSECA, J. D. S. L. et al. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 34–41, 2012.
- GAMARRA, D. et al. Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 1, p. 110–116, 2007.
- GAMARRA, D.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over

- CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 1, p. 189–195, 2009.
- GAMBOA-ROSALES, N. K. et al. Effect of Au promoter in CuO/CeO₂ catalysts for the oxygen-assisted WGS reaction. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 63–71, 2011.
- GAO, Y. et al. Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts. **ChemCatChem**, v. 5, n. 12, p. 3610–3620, 2013.
- GAUR, A.; SHRIVASTAVA, B. D. Speciation using X-ray absorption fine structure (XAFS). **Review Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 361–398, 2015.
- GNANAKUMAR, E. S. et al. Role of nanointerfaces in Cu- and Cu + Au-based near-ambient-temperature CO oxidation catalysts. **ChemCatChem**, v. 6, n. 11, p. 3116–3124, 2014.
- GUO, X.; ZHOU, R. A new insight into the morphology effect of ceria on CuO/CeO₂ catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 11, p. 3862–3871, 2016.
- GURBANI, A. et al. Comparative study of CuO-CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 547–553, 2009.
- GURBANI, A. et al. CuO-CeO₂ catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11582–11590, 2010.
- GUTIERREZ, A. et al. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 15, p. 8967–8977, 2011.
- HABBACHE, N. et al. Leaching of copper oxide with different acid solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2–3, p. 503–508, 2009.
- HARUTA, M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. **Chemical Record**, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003.
- HONG, X.; SUN, Y. Effect of Preparation Methods on the Performance of Pt/CeO₂ Catalysts for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide. **Catalysis Letters**, v. 146, n. 10, p. 2001–2008, 2016.
- ISHIDA, T. et al. Advances in Gold Catalysis and Understanding the Catalytic Mechanism. **Chemical Record**, p. 1–16, 2016.
- IVANOVA, E. et al. FTIR spectroscopy study of CO and NO adsorption and co-adsorption on Pt/TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, n. 1–2, p. 179–184, 2007.
- JIA, A. et al. Study of Catalytic Activity at the CuO–CeO₂ Interface for CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21605–21610, 2010.
- JIN, H. et al. In-situ DRIFTS and XANES identification of copper species in the ternary composite oxide catalysts CuMnCeO during CO preferential oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 10, p. 3919–3931, 2015.
- JUNG, C. R. et al. Doping effect of precious metal on the activity of CuO-CeO₂ catalyst for selective oxidation of CO. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, n. 1, p. 112–120, 2007.
- KARIM, W. et al. Catalyst support effects on hydrogen spillover. **Nature**, v. 541, n. 7635, p. 68–71, 2017.
- KO, E. et al. A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. **Catalysis Today**, v. 116, p. 377–383, 2006.
- KONSOLAKIS, M. The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 49–66, 2016.
- KUGAI, J. et al. Effect of CeO₂ support properties on structure of Pt-Cu nanoparticles

synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 347–355, 2013a.

KUGAI, J. et al. Active Metal-Oxide Interfaces in Supported Pt-Cu/CeO₂ and Mechanically Mixed Pt-Cu+CeO₂ Catalysts Synthesized by an Electron Beam Irradiation Method for Selective CO Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 11, p. 1182–1187, 2013b.

LAGUNA, O. H. et al. Iron-modified ceria and Au/ceria catalysts for total and preferential oxidation of CO (TOX and PROX). **Catalysis Today**, v. 157, n. 1–4, p. 155–159, 2010.

LEE, D. S.; CHEN, Y. W. Au/CuO-CeO₂ catalyst for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream: Effect of CuO content. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3605–3612, 2016.

LIAO, X. et al. 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.

LIU, W.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. **Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity** *Journal of Catalysis*, 1995.

LIU, X. et al. Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 103–108, 2011.

LIU, Z.; Å, R. Z.; ZHENG, X. Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, p. 125–129, 2008.

LIU, Z.; ZHOU, R.; ZHENG, X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, n. 1–2, p. 137–142, 2007.

LOPEZ-SANCHEZ, J. A. et al. Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 551–556, 2011.

LOPEZ, N. et al. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 1, p. 232–235, 2004.

LUO, M.-F. et al. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, n. 1–2, p. 121–131, 1997.

MACHLIN, E. S. Thermodynamics of Solid Solutions. In: **An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 294p. 63–90.

MACIEL, C. G. et al. Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 747–753, 2011.

MACIEL, C. G. et al. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction. **Fuel**, v. 97, p. 245–252, 2012a.

MACIEL, C. G. et al. Study of CuO/CeO₂ catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). **Applied Catalysis A: General**, v. 431–432, p. 25–32, 2012b.

MACIEL, C. G.; BELGACEM, M. N.; ASSAF, J. M. Performance of CuO-CeO₂ Catalysts with Low Copper Content in CO Preferential Oxidation Reaction. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 2, p. 316–321, 2011.

MALECKA, B.; RAJSKA, M. Preparation and characterization of Au supported MO_x-Al₂O₃ (M = Mn, Cu) powders for low-temperature CO oxidation. **Materialy Ceramiczne**, v. 62, n. 4, p. 540–544, 2010.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX).

- Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3–4, p. 175–183, 2005.
- MARKETSANDMARKETS. **Hydrogen Generation Market by Generation, Application (Petroleum Refinery, Ammonia Production, Methanol Production, Transportation, Power Generation), Technology (Steam Reforming, Water Electrolysis, & Others), Storage, and Region - Global Forecast to 202**. [s.l: s.n.].
- MARTIN, M. N. et al. Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly. **Langmuir**, v. 26, n. 10, p. 7410–7417, 2010.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Influence of mutual platinum-dispersed ceria interactions on the promoting effect of ceria for the CO oxidation reaction in a Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 22, p. 4357–4365, 1998.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Spectroscopic study of a Cu/CeO₂ catalyst subjected to redox treatments in carbon monoxide and oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 182, n. 2, p. 367–377, 1999.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 195, n. 1, p. 207–216, 2000.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3–4, p. 207–216, 2006.
- MARTÍNEZ-ARIAS, A. et al. Characterization of Active Sites/Entities and Redox/Catalytic Correlations in Copper-Ceria-Based Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Streams. **Catalysts**, v. 3, n. 2, p. 378–400, 2013.
- MOSCU, A.; SCHUURMAN, Y.; MEUNIER, F. C. Recent progresses on the use of supported bimetallic catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX). In: **Royal Society of Chemistry**. vol. 28 ed. [s.l: s.n.]. p. 237–267.
- MOZER, T. S. et al. The effect of copper on the selective carbon monoxide oxidation over alumina supported gold catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 1, p. 209–215, 2009.
- MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687–6718, 2015.
- NATL. BUR. STAND. (U.S.). **Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Monogr. 25**, 1983.
- PAREDES-NUNEZ, A. et al. Spectrum baseline artefacts and correction of gas-phase species signal during diffuse reflectance FT-IR analyses of catalysts at variable temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 17–22, 2015.
- PEAK, D. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Encyclopedia of Soils in the Environment**, p. 80–85, 2005.
- POTEMKIN, D. I. et al. Bimetallic Au-Cu/CeO₂ catalyst: Synthesis, structure, and catalytic properties in the CO preferential oxidation. **Catalysis in Industry**, v. 6, n. 1, p. 36–43, 2014.
- SAAVEDRA, J. et al. Controlling activity and selectivity using water in the Au-catalysed preferential oxidation of CO in H₂. **Nature Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 584–589, 2016.
- SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, p. 98–100, 1918.
- SCHMAL, M. **Catalise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SCHUBERT, M. M. et al. Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 3–4, p. 143–150, 2001.
- SCHUMANN, J. et al. IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol

- Synthesis Catalysts: Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer. **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 19–20, p. 1735–1743, 2017.
- SCIRÈ, S. et al. Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. **Applied Catalysis A: General**, v. 417–418, n. 1–2, p. 66–75, 2012.
- SILVERSMIT, G. et al. In-situ XAS study on the Cu and Ce local structural changes in a CuO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst under propane reduction and re-oxidation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 9, p. 1274–1284, 2009.
- SNYTIKOV, P. V. et al. Copper-cerium oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-containing mixtures: II. Physicochemical characterization of the catalysts. **Kinetics and Catalysis**, v. 48, n. 3, p. 448–456, 2007.
- SOLSONA, B. et al. Total Oxidation of Propane Using CeO₂ and CuO-CeO₂ Catalysts Prepared Using Templates of Different Nature. **Catalysts**, v. 7, n. 4, p. 96, 2017.
- SORIA, J. et al. ESR study of the clustering of Cu ions on the ceria surface in impregnated CuO/CeO₂. **Solid State Ionics**, v. 63–65, p. 755–761, 1993.
- SUDARSANAM, P. et al. Heterostructured Copper-Ceria and Iron-Ceria Nanorods: Role of Morphology, Redox, and Acid Properties in Catalytic Diesel Soot Combustion. **Langmuir**, v. 34, n. 8, p. 2663–2673, 2018.
- SUN, J.; WANG, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1078–1090, 2014.
- SUN, S. et al. Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO₂ catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 6, p. 3166–3181, 2015.
- TANG, X. et al. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 191–198, 2004.
- TANG, X. et al. CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, n. 1–2, p. 116–125, 2005.
- TANG, X. et al. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 3–4, p. 265–273, 2006.
- TEICHERT, J.; DOERT, T.; RUCK, M. Mechanisms of the polyol reduction of copper(ii) salts depending on the anion type and diol chain length. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 39, p. 14085–14093, 2018.
- TURNER, J. A. Sustainable hydrogen production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972–974, 2004.
- WANG, F. et al. In Situ EPR Study of the Redox Properties of CuO–CeO₂ Catalysts for Preferential CO Oxidation (PROX). **ACS Catalysis**, v. 6, n. 6, p. 3520–3530, 2016.
- WANG, W. et al. Crystal Plane Effect of Ceria on Supported Copper Oxide Cluster Catalyst for CO Oxidation: Importance of Metal–Support Interaction. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 1313–1329, 2017.
- WANG, X. et al. Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 42, p. 19595–19603, 2005.
- YAO, S. et al. Unraveling the dynamic nature of a CuO/CeO₂ catalyst for CO oxidation in Operando: A combined study of XANES (fluorescence) and drifts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1650–1661, 2014.
- ZHANG, A. et al. Promotion of Au³⁺ reduction on catalytic performance over the Au/CuO-CeO₂ catalysts for preferential CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 22, p. 10322–10333, 2018.
- ZHANG, R.; MILLER, J. T.; BAERTSCH, C. D. Identifying the active redox oxygen sites in