

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

**Oxidação preferencial de CO em catalisadores à base de ouro –
Estudo do efeito do suporte e do método de síntese do catalisador**

Aline Rodrigues Lopes Miranda

São Carlos
2016

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

**OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO EM CATALISADORES À BASE
DE OURO – ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE E DO MÉTODO DE
SÍNTESE DO CATALISADOR**

Aline Rodrigues Lopes Miranda

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

Co-orientador: Dra. Janaina Fernandes Gomes

São Carlos

2016

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

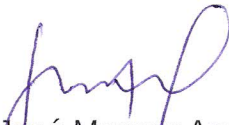
M672o Miranda, Aline Rodrigues Lopes
 Oxidação preferencial de CO em catalisadores à base
de ouro : Estudo do efeito do suporte e do método de
síntese do catalisador / Aline Rodrigues Lopes
Miranda. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
 87 p.

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

 1. Nanopartículas de ouro. 2. Influência de
suportes. 3. Catálise. 4. Oxidação de CO. 5. PROX.
I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ALINE RODRIGUES LOPES MIRANDA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE MARÇO DE 2016.

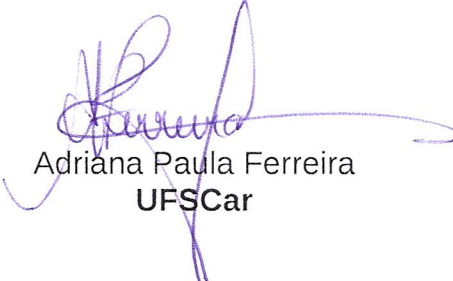
BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Pedro Henrique Cury Camargo
USP



Adriana Paula Ferreira
UFSCar



Janaina Fernandes Gomes
UFSCar

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



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por guiar o meu caminho e me dar forças para chegar até aqui.

Ao meu pai por ser sempre presente, seja na forma de uma ligação carinhosa ou um quitute saboroso. À minha mãe pelas orações, pela preocupação diária e por acreditar sempre em mim. À minha irmã Liala pelos aconselhamentos, amizade e companheirismo. À minha querida família, em especial a minha Vó Mila pela torcida e incentivo. Ao Clan por me mostrarem que a distância é só um contratempo em uma amizade verdadeira. Amo vocês.

Aos meus orientadores, Mansur e Janaína, pelos ensinamentos, paciência, disponibilidade e por me direcionarem na conclusão deste trabalho. Ao Pedro Camargo pela colaboração no projeto.

Aos irmãos que São Carlos me deu, Adriana e Alisson, por toda ajuda no laboratório, ou fora dele, e por estarem sempre presentes nesses 2 anos. Aos amigos de laboratório que contribuíram nessa caminhada: Alexandre, André, Andreza, Chacha, Laiane, Letícia, Janete, Ananda, Marília, Paula, Murillo, Adriano e à todos os amigos do Labcat. À Katy pela ótima convivência, paciência e amizade.

Aos técnicos do departamento, em especial ao Eudoro e ao Oscar que ajudaram muito nas adaptações e manutenções da linha de reações. À Alexandra, Rômulo e Samuel por serem sempre solícitos.

Aos alunos do GRAND (IQ/USP), em especial ao Anderson e Thenner, pelo acolhimento enquanto estive em seus laboratórios e pela colaboração.

Ao PPGEQ-UFSCar e ao programa de recursos humanos da Agência Nacional do Petróleo (ANP PRH-44) pelo auxílio financeiro do projeto.

À todos que de alguma forma colaboraram para esse trabalho.

Obrigada!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Motivação.....	13
1.2. Catalisadores à base de Metais Suportados para Reações de Oxidação Total e Parcial de CO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Oxidação Preferencial de CO	19
2.2. Catalisadores de Ouro Suportados.....	20
2.2.1. Nanopartículas de Ouro.....	22
2.2.2. Métodos de Preparação de Catalisadores de Ouro.....	23
2.3. O Impacto do Suporte no Desempenho Catalítico de Materiais à Base de Ouro	24
3. OBJETIVO.....	27
3.1. Objetivo Geral	27
3.2. Objetivos Específicos.....	27
4. METODOLOGIA.....	28
4.1. Preparação dos Catalisadores.....	28
4.1.1. Preparação dos Suportes	28
4.1.2. Síntese de Catalisadores de Au / suportes pelo método de Poliol Modificado	29
4.1.3. Síntese de Catalisadores de Au / suportes pelo método de Deposição Precipitação	30
4.2. Caracterização	31
4.2.1. Difração de Raios X.....	31
4.2.2. Fluorescência de Raios X.....	33
4.2.3. Método de Brunauer, Emmett e Teller	34

4.2.4. Redução à Temperatura Programada	35
4.2.5. Microscopia Eletrônica.....	36
4.2.6. Análise Termogravimétrica	37
4.3. Avaliação Catalítica.....	38
4.3.1. Aparato Experimental	38
4.3.2. Teste Catalítico	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Caracterização	42
5.1.1. Difração de Raios X	42
5.1.2. Fluorescência de Raios X e Método de Brunauer, Emmett e Teller	49
5.1.3. Redução à Temperatura Programada	51
5.1.4. Microscopia Eletrônica.....	58
5.2. Avaliação Catalítica.....	66
5.2.1. Oxidação de CO com Rampa de Temperatura.....	67
5.2.2. Oxidação preferencial de CO com Rampa de Temperatura	71
5.2.3. Análise Termogravimétrica	76
5.2.4. Estabilidade de Au/CeO ₂ -DP na Reação de Oxidação Preferencial de CO	78
6. CONCLUSÕES	82
7. REFERÊNCIAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das etapas do processo da produção de gás rico em H ₂ para células a combustível de membrana polimérica.....	15
Figura 2: Gráfico do número de documentos de na área de catálise utilizando Au publicados por ano.	22
Figura 3: Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.	39
Figura 4: Fluxograma da linha reacional.	39
Figura 5: Difratomogramas dos catalisadores de Au/CeO ₂ e do suporte de CeO ₂	42
Figura 6: Difratomogramas dos catalisadores de Au/MnO ₂ e do suporte de MnO ₂	45
Figura 7: Difratomogramas do catalisador Au/SiO ₂ -DP e do suporte de SiO ₂	46
Figura 8: Difratomogramas dos catalisadores de Au/TiO ₂ e do suporte de TiO ₂	47
Figura 9: Perfis de redução dos catalisadores de Au/CeO ₂ e do suporte de CeO ₂ . ..	51
Figura 10: Representação esquemática da oxidação CO catalisada por ouro em CeO ₂ nanocristalino.	52
Figura 11: Perfis de redução dos catalisadores de Au/MnO ₂ e do suporte de MnO ₂	54
Figura 12: Perfis de redução dos catalisadores de Au/SiO ₂ e do suporte de SiO ₂	55
Figura 13: Perfis de redução dos catalisadores de Au/TiO ₂ e do suporte de TiO ₂ . ..	56
Figura 14: Imagens de MEV (a) e de MET (b) e (c) do catalisador de Au/CeO ₂ -DP.	59
Figura 15: (a) e (b) Imagens de MET do catalisador Au/CeO ₂ -PM.	60
Figura 16: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/MnO ₂ -DP.	61

Figura 17: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/MnO ₂ -PM.	63
Figura 18: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/TiO ₂ -DP.	64
Figura 19: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/TiO ₂ -PM.	65
Figura 20: Conversão de CO na reação de oxidação total de CO com rampa de temperatura para os catalisadores de Au/suportes sintetizados pelo método de deposição precipitação.	67
Figura 21: Conversão de CO na reação de oxidação total de CO com rampa de temperatura para os catalisadores de Au/suportes sintetizados pelo método poliol modificado.	68
Figura 22: Conversão de (a) CO e (b) O ₂ na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores sintetizados pelo método de deposição precipitação.	71
Figura 23: Conversão de (a) CO e (b) O ₂ na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores sintetizados pelo método de poliol modificado.	72
Figura 24: Conversão de CO na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores com melhor desempenho.	73
Figura 25: Seletividade à CO ₂ na reação de PROX com rampa de temperatura para os catalisadores com melhor desempenho.	74

Figura 26: Resultados da análise termogravimétrica pós reação para os catalisadores: (a) Au/CeO ₂ -DP, Au/MnO ₂ -DP, Au/SiO ₂ -DP e Au/TiO ₂ -DP e (b) Au/CeO ₂ -PM, Au/MnO ₂ -PM e Au/TiO ₂ -PM.	76
Figura 27: Resultado da análise termogravimétrica pós reação para o catalisador Au/MnO ₂ -DP.....	78
Figura 28: Reação de estabilidade de PROX (a) conversão à CO e O ₂ pelo tempo e (b) mols de produto formado por mols de reagente alimentado.	79
Figura 29: Seletividade aos produtos formados na reação de estabilidade de PROX pelo tempo.....	80
Figura 30: Resultado da análise termogravimétrica da reação de estabilidade de PROX para o catalisador Au/CeO ₂ -DP.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos catalisadores sintetizados pelos métodos de poliol modificado e deposição precipitação.....	31
Tabela 2: Diâmetro médio aparente de cristalito dos óxidos puros e dos óxidos dos catalisadores suportados pelos diferentes métodos.....	43
Tabela 3: Diâmetro médio aparente de cristalitos de ouro presentes nos catalisadores de ouro suportados em óxidos.	48
Tabela 4: Porcentagens mássicas de ouro e áreas superficiais dos catalisadores de ouro suportados em diferentes óxidos sintetizados por DP e por PM.	49
Tabela 5: Quantidade de H ₂ consumido pelos catalisadores nos ensaios de redução à temperatura programada.....	57
Tabela 6: Diâmetro médio de partículas de ouro dos catalisadores suportados em MnO ₂ e TiO ₂	61

RESUMO

A reação de oxidação preferencial de CO (PROX) é utilizada na purificação de correntes de hidrogênio para diversas aplicações. Desde a descoberta da melhoria das propriedades catalíticas de partículas de ouro, em escala nanométrica, na reação de oxidação de CO a baixa temperatura, catalisadores de Au têm sido objeto de numerosas investigações em oxidação de CO e de PROX. No que diz respeito a catálise heterogênea, a atividade do catalisador é determinada por vários fatores: o tamanho das nanopartículas, a carga e dispersão metálica, a natureza e a porosidade do suporte, e a interação metal/suporte. Para entender a dependência do suporte e a influência do método de síntese nas propriedades dos materiais e nos desempenhos catalíticos, foram sintetizados com sucesso nanopartículas de ouro suportadas em 3 diferentes óxidos (CeO_2 , MnO_2 e TiO_2) pelos métodos de deposição precipitação (DP) com ureia e poliol modificado (PM) utilizando PVP como agente surfactante e borohidreto de sódio como agente redutor. Adicionalmente, Au/SiO_2 foi obtido pelo método DP. Foram realizadas caracterizações para avaliar a cristalinidade, porcentual mássico de metal, temperaturas de redução e respectivos consumos de gás redutor dos óxidos puros e dos materiais suportados sintetizados por ambos os métodos. Além disso, foram obtidas imagens de microscopia para avaliar a morfologia dos materiais e o diâmetro das nanopartículas de ouro. Os catalisadores de Au sintetizados pelo método DP apresentaram menores tamanhos de partícula, comparados aos catalisadores obtidos pelo método PM. A avaliação catalítica nas reações de oxidação de CO e PROX foram realizadas através de rampa de temperatura, começando pela temperatura ambiente e aquecendo até cerca de 200 °C. Como parâmetro comparativo, a razão entre a massa de catalisador e a vazão dos gases alimentados manteve-se constante em 1 mg / 1 mL/min em todas as reações. Os resultados mostraram que o catalisador de Au suportado em TiO_2 obtido pelo método DP apresentou conversão total de CO em temperatura ambiente, porém com a alimentação simultânea de H_2 , esse catalisador tende a oxidar o H_2 , diminuindo a atividade à conversão de CO. Por outro lado, o catalisador de Au/CeO_2 preparado pelo método DP apresentou atividade até cerca de 200 °C na PROX e melhor seletividade à formação de CO_2 .

Palavras-Chave: Nanopartículas de Ouro. Influência de suportes. Catálise. Oxidação de CO. PROX.

ABSTRACT

The CO preferential oxidation reaction (PROX) is used in the purification of hydrogen streams for various applications. Since the discovery of improved catalytic properties of gold particles, at nanometer range, in the CO oxidation reaction at low temperature, Au catalysts have been the subject of numerous investigations of CO oxidation and PROX. Concerning the heterogeneous catalysis, the catalyst activity is determined by several factors: the nanoparticles size, the metal loading and dispersion, the nature and porosity of the support, and the metal/support interaction. To understand the dependence of the support and the influence of the synthesizing method on the material properties and catalytic performances, gold nanoparticles supported on three different oxides (CeO_2 , MnO_2 and TiO_2) were successfully synthesized by the deposition precipitation (DP) method, using urea, and modified polyol (MP) method, using PVP as surfactant and sodium borohydride as reducing agent. Additionally, Au/SiO_2 was obtained by the DP method. Characterizations were performed to assess the crystallinity, the metal mass percentage, the reduction temperatures and the respective reducing gas consumptions of pure oxides and supported materials synthesized by both methods. In addition, microscopic pictures were obtained to evaluate the materials morphology and the gold nanoparticles diameter. The Au catalysts synthesized by the DP method presented smaller particle sizes as compared to catalysts obtained by the MP method. Catalytic evaluation of the CO oxidation and PROX reactions were performed using temperature ramp starting at room temperature up to 200 °C. As a comparative parameter, the ratio between the catalyst mass and the gas feed flow remained constant at 1 mg / 1 mL / min for all reactions. The results showed that Au supported on TiO_2 prepared by the DP method presented complete CO conversion at room temperature, but with the simultaneous supply of H_2 , this catalyst tends to oxidize H_2 , decreasing the CO conversion activity. On the other hand, the Au/CeO_2 catalyst prepared by the DP method presented activity up to about 200 °C for PROX and better selectivity towards the CO_2 formation.

Keywords: Gold nanoparticles. Supports influence. Catalysis. CO oxidation. PROX.

1. INTRODUÇÃO

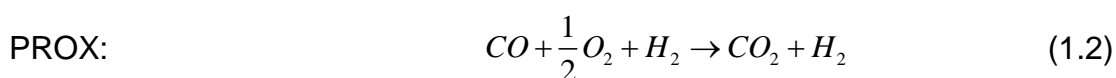
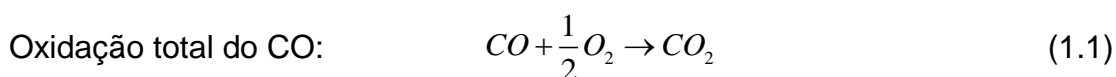
1.1. Motivação

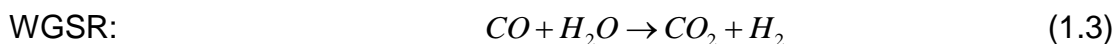
Com a crescente demanda por energia, o contínuo esgotamento do petróleo mais superficial e a restrição dos regulamentos ambientais, aumentou o interesse em pesquisas que buscam encontrar modos de produção de energia que reduzam os impactos econômicos, ambientais e sociais no mundo. Entre as possíveis fontes alternativas de energia, o hidrogênio (H_2) destaca-se como uma fonte potencial muito atraente, uma vez que a sua combustão produz apenas água e energia, e pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas (SUN; WANG, 2014). Tecnologias para a produção de H_2 tem sido intensivamente investigadas nas últimas décadas com o objetivo de utilizar gases ricos em H_2 na alimentação de células a combustível (GUTIERREZ et al., 2011). A célula é um dispositivo de conversão de energia eletroquímica. Ela converte diretamente, e sem combustão, a energia química proveniente de combustíveis em eletricidade (ZUO; FU; MANTHIRAM, 2012). Essas têm o potencial de dobrar a eficiência de geração de energia elétrica e reduzir a emissão de dióxido de carbono (CO_2) em comparação com motores a combustão (GUTIERREZ et al., 2011).

Entre os vários tipos de células a combustível, a do tipo membrana polimérica (do inglês, Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC) é considerada muito promissora para a geração de energia e tem atraído atenção nas últimas décadas (ZUO; FU; MANTHIRAM, 2012). A PEMFC apresenta baixa temperatura operacional, usualmente inferior a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e entre 70 e $90\text{ }^\circ\text{C}$. Sua temperatura é limitada pelo balanço de água e pelas propriedades do polímero usado como eletrólito. Operando em temperaturas acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, torna-se difícil a retenção de água nas membranas, dificultando a condutividade de prótons e interferindo negativamente no desempenho das células. O uso das PEMFCs predominam entre os pequenos geradores de energia para fins residenciais/comerciais e automotivos (AHMED; KRUMPELT, 2001; ZUO; FU; MANTHIRAM, 2012).

Uma das principais desvantagens da PEMFC é que ela funciona melhor com o hidrogênio puro como combustível. Entretanto, na ausência de hidrogênio puro na alimentação, essas células a combustível são capazes de converter hidrogênio em eletricidade a partir de reações de reforma de combustíveis fósseis ou biocombustíveis, sem perdas significativas no desempenho (AHMED; KRUMPELT, 2001; GRISEL; NIEUWENHUYS, 2001). No entanto, essas reações de reforma tem como subproduto quantidade significativa de monóxido de carbono (CO) (LAGUNA et al., 2010; ZUO; FU; MANTHIRAM, 2012). Na faixa de temperatura de operação da PEMFC, o CO pode se adsorver fortemente sobre a superfície dos catalisadores de platina, comumente empregados na célula, bloqueando os sítios ativos e impedindo, assim, que a reação de interesse se processe. A eliminação da contaminação por monóxido de carbono na corrente rica em H₂ é, portanto, necessária para utilizar o hidrogênio como combustível na PEMFC (LAGUNA et al., 2010).

Em busca de níveis mais baixos de CO em correntes de hidrogênio, reações de oxidação total de CO (reação 1.1), oxidação preferencial de CO (PROX) (reação 1.2) e reação de deslocamento gás-água (do inglês water-gas Shift reaction - WGSR) (reação 1.3) vem sendo investigadas para o desenvolvimento do hidrogênio como base energética e têm sido extensivamente estudadas (LAGUNA et al., 2010). Atualmente a reação de deslocamento gás-água é o principal meio de reduzir a concentração de CO em correntes ricas em hidrogênio a teores entre 0,5 e 1 % em mols. Entretanto, esse valor ainda é muito alto e precisa ser reduzido, visto que a concentração de CO desejável para manter um nível aceitável de desempenho na célula a combustível de membrana polimérica é de 5×10^{-3} % (BION et al., 2008; KRUMPELT et al., 2002).





A entalpia (H) representa o máxima de energia de um sistema termodinâmico, teoricamente passível de ser removida na forma de calor. O valor da variação de entalpia das reações (1.1) a (1.3) são $-283,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para as reações de oxidação total e parcial de CO, e $-41,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a reação de deslocamento gás-água. Como todos os valores de variação de H foram menores que zero, essas reações são consideradas exotérmicas, pois liberam calor para o ambiente.

Em função da baixa carga do sistema e da baixa energia requerida, a PROX mostra-se promissora em reduzir a concentração de CO em correntes ricas de H_2 . Em presença de ar atmosférico, o CO é oxidado seletivamente a CO_2 sobre catalisadores à base de metais suportados (KRUMPELT et al., 2002).

As etapas envolvidas no processo da produção de gás rico em H_2 para células a combustível de baixa temperatura (PEMFC) estão apresentadas na Figura 1.

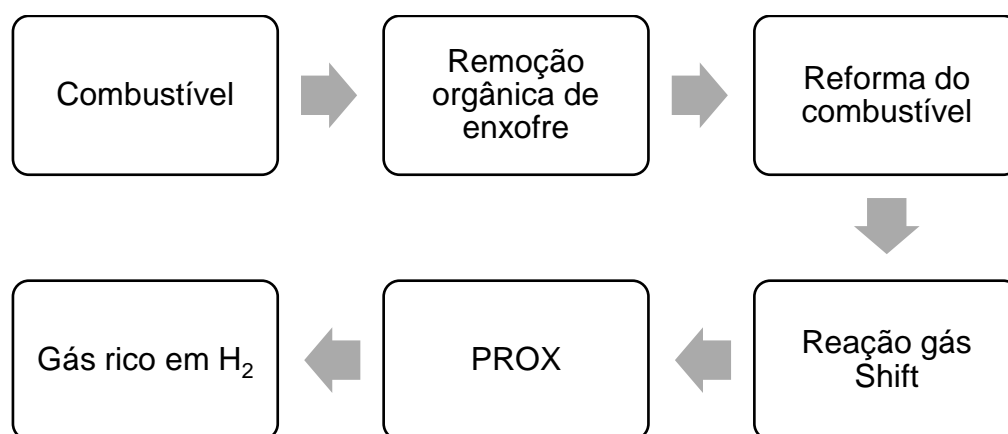


Figura 1: Esquema das etapas do processo da produção de gás rico em H_2 para células a combustível de membrana polimérica.
Fonte: Arquivo pessoal.

1.2. Catalisadores à base de Metais Suportados para Reações de Oxidação Total e Parcial de CO

Reações industriais, tais como a oxidação total do CO e a oxidação preferencial do CO, são comumente catalisadas por materiais à base de metal suportado em óxidos (AZAR et al., 2006).

Nanopartículas de ouro (Au) suportadas têm se mostrado muito eficientes na catálise de várias reações. A performance catalítica do metal depende de vários fatores, entre eles o tamanho de partícula, a dispersão metálica, o suporte escolhido e o método de preparação utilizado (AZAR et al., 2006; HARUTA, 1997).

As propriedades catalíticas do ouro em dimensões nanométricas foram investigadas primeiramente por Haruta e colaboradores (1987). Nestes estudos, eles empregaram nanopartículas de ouro na oxidação de CO e observaram um desempenho singular. Mais especificamente, nas condições investigadas, a reação se processava em temperatura abaixo da ambiente (HARUTA et al., 1987). Desde então, houve um aumento do interesse na aplicação de ouro em diferentes ramos da indústria, especialmente no setor de energia. Dessa forma, estudos teóricos e experimentais vêm sendo realizados com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre as propriedades ímpares das nanopartículas de Au (MALECKA; RAJSKA, 2010; ZANELLA et al., 2002).

Em aplicações catalíticas, geralmente os melhores desempenhos são obtidos com partículas de ouro menores que 5 nm. Sabe-se que para a oxidação do CO utilizando Au/TiO₂, o tamanho ótimo de partícula está no intervalo entre 2 nm e 3 nm. O tamanho de partícula e a dispersão metálica dependem do método de preparação do catalisador e do controle cuidadoso das condições de reação (BAMWENDA et al., 1997; ZANELLA et al., 2002).

Dentre os diversos métodos de preparação de nanopartículas de Au relatados na literatura, as técnicas de co-precipitação e deposição-precipitação têm se destacado das demais. Isso se deve à elevada atividade catalítica em reações como a oxidação do CO, exibida pelos materiais obtidos por co-precipitação e deposição-precipitação (HARUTA; DATÉ, 2001).

Zhang e colaboradores (2015) investigaram a síntese de Au/MnO₂ por quatro diferentes métodos de preparação: síntese física (SF), deposição-precipitação com ureia (DPU), deposição-precipitação com NaOH (DPN) e deposição-redução por NaBH₄, protegido por PVP (DR). No trabalho foi calculado o tamanho de partícula de ouro para cada método de síntese utilizado. A média de tamanho de partícula metálica foi de 2,34 nm com 12 % de Au para o método SF, 9,64 nm com 11 % de Au para o método DPU, 7,22 nm com 9 % de Au para o método DPN e 14,33 nm para 3 % de Au para o método DR. As partículas de ouro apresentaram tamanhos diversos, variando conforme o método de preparo e o percentual de carga metálica utilizado. Os autores propuseram que o método de preparação influencia fortemente a interação entre o Au e o suporte (ZHANG et al., 2015).

A escolha do suporte pode influenciar fortemente o desempenho dos catalisadores de Au, devido ao efeito de interação entre o metal e o óxido. Estudos sobre essa forte interação foram amplamente realizados. Entretanto, a compreensão do desempenho do catalisador de ouro em função do suporte tem sido desenvolvido continuamente (CHANG; SASIREKHA; CHEN, 2007; TANG et al., 2015). Novas descobertas ou nova compreensão da forte interação existente entre o ouro e os óxidos podem ter influência significativa sobre catalisadores suportados, e podem ainda levar a uma inovação no desenvolvimento de catalisadores e suas aplicações (TANG et al., 2015).

Devido ao grande potencial de aplicação industrial, juntamente com as necessidades ambientais mundiais, o desenvolvimento de catalisadores à base de nanopartículas de Au dispersas em óxidos e a aplicação destes materiais nas oxidações total e preferencial do CO como meio de purificação de correntes de hidrogênio para emprego em células a combustível tem se mostrado de grande interesse e relevância.

Vários aspectos destes catalisadores precisam ser estudados para viabilizar a sua aplicação. Em particular, foram investigados dois diferentes métodos de preparo de catalisadores em quatro diferentes suportes: CeO₂, MnO₂, SiO₂ e TiO₂. Foram avaliados o impacto tanto do método de preparo e quanto dos diferentes óxidos em tamanhos de partícula metálica, em temperaturas de redução dos óxidos puros e

suportados e em desempenho catalítico, avaliando a estabilidade e atividade do catalisador, bem como a seletividade e conversão das reações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Oxidação Preferencial de CO

A reação de oxidação preferencial de CO (reação 1.2) consiste na oxidação de CO a CO₂ (reação 1.1), sem a simultânea oxidação do H₂ a H₂O (reação 2.1) (BION et al., 2008).



Para a maioria dos catalisadores, a PROX ocorre na faixa de temperaturas entre 25 e 200 °C. Em altas temperaturas (150-300 °C), a reação de oxidação do CO pode ocorrer acompanhada de reações paralelas, tais como a oxidação de hidrogênio (reação 2.1), a reação reversa de gás Shift (reação 2.2) e/ou a reação de metanação do CO (reação 2.3), sendo que a última consome 3 mols de H₂ por mol de CO (BION et al., 2008).



Catalisadores para a reação de PROX devem ser ativos e seletivos à formação de CO₂. Em torno de 80 °C, o catalisador deve oxidar de 0,5 a 1 % em mols de CO, presente na corrente de saída da reação de deslocamento gás-água, restando

menos de 5×10^{-3} % em mols de CO na corrente de saída da PROX, sem oxidar uma grande quantidade de H₂. A oxidação de H₂ a água leva a uma diminuição na eficiência global do combustível. Além disso, dependendo da natureza do catalisador, a água produzida por meio da oxidação de H₂ pode afetar a sua atividade. Quanto mais baixa for a seletividade do processo, maior a razão requerida de O₂/CO para oxidar completamente o CO a CO₂ (GHENCIU, 2002).

2.2. Catalisadores de Ouro Suportados

Vários trabalhos relatam o uso de catalisadores metálicos suportados para a reação de oxidação preferencial de CO na presença de H₂. Os principais metais nobres estudados são platina, paládio, rutênio e ródio, suportados em alumina, sílica, zeólitas ou céria (BION et al., 2008).

O elevado custo dos metais nobres tem aumentado o interesse em substituí-los por outros materiais com custo mais baixo. Além disso, procura-se ainda um bom catalisador que opere em temperaturas mais baixas que as dos sistemas convencionais (MALECKA; RAJSKA, 2010).

Em comparação com outros metais nobres, o ouro apresenta vantagens como preço mais baixo que o da platina, maior estabilidade na reação de oxidação de CO que o paládio. A atividade das nanopartículas de ouro é, em geral, mais elevada que a de nanopartículas de outros metais nobres (CHANG et al., 2006).

Em contraste com catalisadores à base de metais do grupo da platina, catalisadores de nanopartículas de ouro suportados em óxido são intrinsecamente mais ativos para a oxidação de CO que para a oxidação de H₂, e, adicionalmente, são quase insensíveis ao CO₂. Por estas razões, catalisadores de ouro suportados em óxido são bons candidatos à aplicação em células a combustível do tipo membrana polimérica (CHANG; SASIREKHA; CHEN, 2007).

Por muito tempo o ouro foi considerado um catalisador pouco ativo. Este cenário mudou depois do trabalho pioneiro de Haruta, Yamada e Kobayashi (1989). Eles mostraram que nanopartículas de ouro apresentam propriedades distintas das do sólido estendido (do inglês, bulk gold) e que catalisadores de nanopartículas de ouro suportados são ativos em temperaturas abaixo da ambiente (HARUTA; YAMADA; KOBAYASHI, 1989). Desde então, há um crescente interesse em se investigar reações catalíticas sobre Au (AZAR et al., 2006; DATE; HARUTA, 2001; MALECKA; RAJSKA, 2010).

Embora o sólido estendido seja pouco reativo, a natureza catalítica do ouro pode ser ajustada para muitas reações importantes por meio do controle de suas dimensões (tamanho das nanopartículas), da seleção adequada de materiais para suportar as partículas metálicas e da interação metal-suporte (HARUTA, 1997).

Segundo Hutchings e Haruta (2005), as perspectivas para a catálise sobre ouro são excepcionais (HUTCHINGS; HARUTA, 2005). A Figura 2 mostra os números anuais de publicações abordando a catálise sobre ouro. O serviço de banco de dados de publicação "Scopus" foi utilizado para esta pesquisa. Os artigos que contêm as palavras "Au" e "catalysis" (em português, catálise) no título, no resumo e como palavras-chave foram contados no número de documentos. Em 1990, 44 documentos sobre esse tema foram publicados, em 2005 esse número passou para 718, e em 2015 atingiu 2390 publicações. Observa-se um aumento expressivo no número de documentos publicados nas últimas décadas.

De acordo com Haruta (2003), há três principais abordagens envolvendo catalisadores de ouro. Primeiramente, como as nanopartículas de ouro são catalisadores muito ativos em várias reações, especialmente em temperaturas inferiores a 200 °C, elas podem ser empregadas em novas rotas verdes para sínteses químicas e processos mais eficientes. Em segundo lugar, como as nanopartículas de ouro são eficazes na limpeza de ar contaminado em temperatura ambiente e sob condições de umidade, sem consumir energia para o aquecimento do sistema, elas podem ser combinadas com uma variedade de suportes para aplicações ambientais. E, por último, como as nanopartículas de ouro são notoriamente muito estáveis, elas podem servir como modelo para estudos que visam o entendimento de efeitos presentes em nanoescala (HARUTA, 2003).

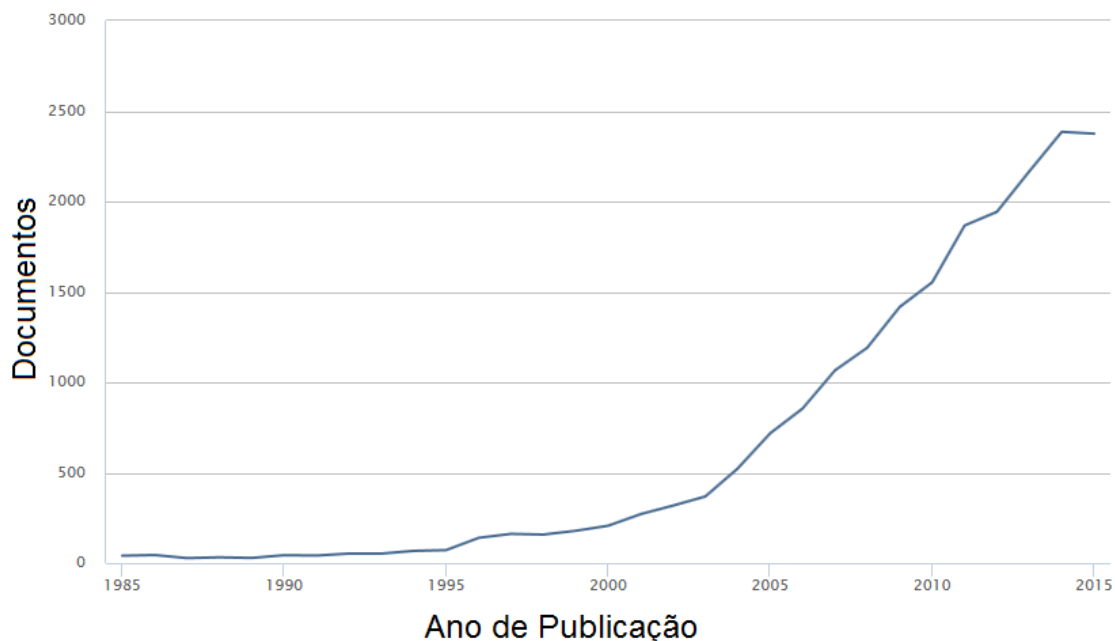


Figura 2: Gráfico do número de documentos de na área de catálise utilizando Au publicados por ano. Fonte: SCOPUS, 2016.

2.2.1. Nanopartículas de Ouro

A designação nano é aplicada a materiais que possuem uma das dimensões (comprimento, largura ou altura) inferior a 100 nm. O interesse nesse tipo de material tem aumentado devido não apenas à sua importância científica fundamental, mas também às potenciais aplicações, que resultam de suas propriedades elétricas, magnéticas, óticas e catalíticas (LIU et al., 2013).

Sabe-se que as fases, tamanhos e morfologias de nanomateriais tem grande influência sobre suas propriedades e aplicações. Portanto, muitas pesquisas têm concentrado esforços no controle racional da fase, forma, tamanho, e dimensionalidade dos nanomateriais (LIU et al., 2013).

Jia e colaboradores (2000) estudaram o efeito do tamanho de partículas de ouro na atividade catalítica para a oxidação de monóxido de carbono, utilizando Al_2O_3 como suporte. No trabalho foi calculado a taxa de reação em função do tamanho

de partículas. Verificou-se máxima atividade catalítica em partículas de ouro com tamanho em torno de 3 nm, apresentando uma taxa de reação de 5000 Pa/min. Para partículas acima de 3 nm foi observado decréscimo acentuado na taxa de reação, de 1000 Pa/min (JIA et al., 2000).

Similarmente, estudos mostram que a taxa específica (do inglês, Turnover Frequency – TOF) de oxidação de CO na reação de PROX depende fortemente do tamanho das partículas de Au. Além disso, ela também é influenciada pela dispersão de Au no material. Em particular, o aumento da dispersão de Au leva a um aumento da taxa específica de oxidação de CO na reação de PROX (BION et al., 2008).

2.2.2. Métodos de Preparação de Catalisadores de Ouro

Catalisadores de metais nobres são principalmente preparados por métodos de impregnação com excesso de solvente ou em umidade incipiente. Neste método, parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor metálico sobre um suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. No entanto, estes métodos produzem catalisadores de ouro pouco ativos e dificilmente levam a uma alta dispersão, com exceção de alguns casos, em que as cargas de ouro são muito baixas (HARUTA, 1997; SCHMAL, 2011).

Sabe-se que os catalisadores preparados pelo método de umidade incipiente são geralmente menos ativos para a oxidação de CO em baixa temperatura que os preparados pelo método de deposição-precipitação (DP). Este método, que inclui etapas de nucleação, precipitação e crescimento dos cristais, origina partículas de ouro hemisféricas; já o método de impregnação produz partículas de ouro esféricas e maiores que as obtidas pelo método de DP (CHANG; SASIREKHA; CHEN, 2007; SCHMAL, 2011).

Bamwenda e colaboradores (1997) estudaram o efeito do método de preparo de catalisadores Au/TiO₂. Segundo estes autores, a atividade catalítica para a reação de oxidação de CO, em termos da temperatura de 50 % de conversão de CO, segue a seguinte ordem decrescente: Au/TiO₂ obtido por deposição-precipitação » Au/TiO₂ obtido por impregnação » TiO₂. Com Au, o método DP produziu pequenas partículas, enquanto que o método de impregnação resultou em partículas muito maiores e com baixa dispersão metálica. Esses resultados mostram que o método de preparo tem grande influência sobre o diâmetro médio das partículas e sobre a atividade catalítica (BAMWENDA et al., 1997).

No método de DP, utilizam-se precursores de Au contendo cloro (Cl). Espécies aniônicas, como [AuCl₂(OH)₂]⁻ e [AuCl(OH)₃]⁻, presentes nestes precursores de Au, são fundamentais para se obter uma ótima cobertura sobre a superfície do óxido, aumentando assim a dispersão no material. Entretanto, logo após a deposição do Au sobre o suporte, os íons cloro devem ser eliminados por meio de lavagens, visto que a presença destes íons pode acelerar significativamente a sinterização das partículas de Au, resultando na desativação do catalisador durante a reação de PROX (BION et al., 2008).

2.3. O Impacto do Suporte no Desempenho Catalítico de Materiais à Base de Ouro

Quando se depositam partículas de ouro em diferentes óxidos metálicos, verifica-se que o desempenho catalítico do material muda dramaticamente (BION et al., 2008). Boccuzzi e colaboradores (1996) investigaram a oxidação de CO sobre catalisadores de Au suportados em ZnO e TiO₂. Os estudos indicaram que o CO adsorvido em partículas de ouro reagiu com espécies de oxigênio que, provavelmente, foram transportadas a partir do perímetro da interface entre o Au e o suporte de óxido metálico. Sendo assim, a atividade de Au/suporte para a oxidação de CO é fortemente dependente da natureza da interação das partículas de Au com o suporte e da

distância da interface do perímetro do suporte (BAMWENDA et al., 1997; BOCCUZZI et al., 1996).

Catalisadores de Au/TiO₂ possuem elevada atividade para reações de oxidação de CO. Da mesma forma, estes materiais são bastante ativos para a oxidação de H₂, resultando, assim, em baixa seletividade à formação de CO₂ na presença de H₂. Por outro lado, catalisadores de Au/MnO₂ são seletivos à formação de CO₂ em corrente ricas em H₂, mas apresentam baixa conversão de CO. Chang, Sasirekha e Chen (2007) estudaram a atividade catalítica de nanopartículas de Au suportadas em MnO₂-TiO₂, preparados pelo método de deposição por precipitação, na reação de PROX. Observaram que a adição de MnO₂ ao catalisador de Au/TiO₂ favoreceu a seletividade à formação de CO₂ em corrente de hidrogênio, sem afetar a conversão de CO, em temperaturas entre 50 °C e 100 °C. O desempenho do catalisador Au/MnO₂-TiO₂ foi atribuído (i) a interações do ouro com o suporte MnO₂-TiO₂, (ii) à combinação ideal entre ouro metálico e ouro deficiente em elétrons na superfície do catalisador e (iii) ao efeito sinérgico do tamanho das partículas de ouro (CHANG; SASIREKHA; CHEN, 2007).

Óxido de cério (CeO₂) tem sido amplamente relatado como um suporte ativo para catalisadores em reações de oxidação devido 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 (LAGUNA et al., 2010).

Apesar dos avanços nesta área, o entendimento do desempenho de catalisadores de ouro em função dos variados suportes ainda é um desafio (CHANG; SASIREKHA; CHEN, 2007).

Nas últimas décadas, catalisadores de Au suportados têm atraído extensa e crescente atenção devido ao desempenho catalítico único para vários tipos de reações químicas importantes. No entanto, a aplicação prática de catalisadores de Au suportados enfrenta grandes desafios, e um dos principais problemas é a baixa estabilidade de nanopartículas de Au, que tendem a sinterizar facilmente sob reação e perdem as suas atividades. Assim, é de grande importância em catálise heterogênea o desenvolvimento de catalisadores de Au suportados estáveis. Sendo necessária a

compreensão da forte interação metal-suporte e do efeito do suporte sobre o metal depende do método de preparo utilizado (TANG et al., 2015).

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

A proposta desse trabalho foi estudar o desempenho catalítico de nanopartículas metálicas de ouro dispersas em um suporte, preparadas por dois métodos distintos, na reação de oxidação total de CO e na reação de oxidação preferencial de CO (PROX). Utilizou-se o método convencional de deposição-precipitação com ureia e o método de poliol modificado em que se empregou polivinilpirrolidona e borohidreto de sódio. Além disso, foi avaliada a interação metal-óxido, comparando-se o desempenho catalítico das nanopartículas de Au sobre CeO₂, MnO₂, SiO₂ e TiO₂.

3.2. Objetivos Específicos

- Investigar a conversão de CO em função do aumento da temperatura;
- Investigar a seletividade à formação de CO₂;
- Investigar a contribuição do suporte das partículas na reação;
- Investigar o impacto do método de preparo do catalisador na reação;
- Investigar a estabilidade em 24 horas de reação dos catalisadores mais promissores.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação dos Catalisadores

4.1.1. Preparação dos Suportes

O suporte de óxido de cério (IV) (CeO_2) foi preparado pelo método de precipitação de nitrato de cério com hidróxido de amônio (NH_4OH) numa solução aquosa. Esta técnica baseia-se na metodologia de Hou e colaboradores (2014) (HOU et al., 2014).

50 mL de uma solução de nitrato de cério (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,999 %, Sigma-Aldrich) 0,5 M foi neutralizada lentamente pela adição, gota a gota, de uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH , 27 %, Synth) 1 M em um béquer de 500 mL. A neutralização ocorreu sob agitação de 300 rpm e aquecimento de 60 °C, até atingir pH igual a 9.

A mistura resultante ficou sob agitação de 100 rpm e temperatura de 60 °C por 3 horas. Após esse período, o precipitado foi filtrado e lavado em filtro acoplado a uma bomba à vácuo, com água destilada, até que o filtrado atingisse pH neutro. O precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 15 horas. A amostra foi, então, calcinada a 400 °C durante 4 horas com rampa de 1 °C/min e fluxo de ar de 30 mL/min.

Os suportes de MnO_2 , SiO_2 e TiO_2 (Alfa Aesar) foram adquiridos comercialmente.

4.1.2. Síntese de Catalisadores de Au / suportes pelo método de Poliol Modificado

A síntese de catalisadores de Au suportados foi realizada pelo método de poliol modificado (PM) em parceria com o grupo de síntese controlada de nanomateriais do Instituto de Química (IQ) da Universidade de São Paulo (USP), coordenado pelo Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo.

No método de poliol modificado, o controle de tamanho de partícula e de dispersão do metal foi feito por meio do emprego de polivinilpirrolidona (PVP) e de borohidreto de sódio (NaBH_4). O PVP é um polímero capaz de realizar interações intermoleculares, mesmo em soluções aquosas diluídas a diferentes temperaturas, e interações intramoleculares das próprias cadeias de PVP. Em solução, ele funciona como um agente surfactante, revestindo o material e impedindo o seu crescimento. O agente redutor NaBH_4 teve sua atividade atenuada na presença de PVP, através da estabilização da ligação boro-hidreto com grupos volumosos estericamente. Esse redutor garantiu ao método a formação de partículas de Au com dimensões nanométricas.

Diluiu-se 1,33 g de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich, M.M. 55.000 g/mol) em 100 mL de etileno glicol (EG). Colocou-se a solução formada em um balão de 125 mL sob agitação e em banho de óleo a 90 °C. Sob agitação vigorosa, colocou-se 500 mg de TiO_2 . Em seguida, adicionou-se concomitantemente 7,5 mL de solução de ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Sigma-Aldrich) 24 mM e 7,5 mL de solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 , 98 %, Sigma-Aldrich) 120 mM.

Após 1 hora sob agitação, o material foi centrifugado e lavado com água e etanol. A seguir, secou-se o material em estufa a 80 °C por aproximadamente 3 horas.

O mesmo procedimento foi adotado para os demais suportes. Os catalisadores sintetizados pelo presente método foram chamados de Au/óxido-PM. Obtiveram-se assim os seguintes catalisadores: Au/ CeO_2 -PM, Au/ MnO_2 -PM e Au/ TiO_2 -PM.

4.1.3. Síntese de Catalisadores de Au / suportes pelo método de Deposição Precipitação

Catalisadores de Au suportados foram preparados pelo método convencional de deposição precipitação (DP). Neste método, a ureia foi utilizada como agente precipitante. Esta técnica baseia-se na metodologia de Bond e Thompson¹, citado por Zanella e colaboradores (2002).

Na síntese do catalisador de Au/TiO₂ do trabalho de Zanella e colaboradores (2002), foi utilizado HAuCl₄ como precursor metálico e a amostra foi calcinada a 300 °C. No presente trabalho, modificações foram realizadas para atender a disponibilidade do laboratório e melhorar o processo. Dessa forma, foi utilizado AuCl₃ como precursor metálico de Au e as amostras não foram calcinadas.

Em um béquer de 500 mL adicionou-se 170 mL de uma solução de cloreto de ouro (AuCl₃, 99 %, Strem Chemicals) 0,53 mM e 1 g de TiO₂. A mistura foi colocada sob aquecimento em 80 °C e agitada vigorosamente. Em seguida, adicionou-se 0,75 g de ureia ((NH₂)₂CO, 99,0 – 100,5 %, Synth).

Após 4 horas de envelhecimento, a suspensão foi centrifugada a 7500 rpm por 8 minutos e lavada com água deionizada. Esse processo foi repetido 3 vezes. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

O mesmo procedimento foi adotado para os demais suportes. Os catalisadores sintetizados pelo presente método foram chamados de Au/óxido-DP. Obtiveram-se assim os catalisadores: Au/CeO₂-DP, Au/MnO₂-DP, Au/SiO₂-DP e Au/TiO₂-DP.

O catalisador de ouro suportado em sílica foi sintetizado somente pelo método de deposição precipitação. Esse catalisador foi utilizado como um material de referência, pois sabe-se que o suporte de SiO₂ é considerado inerte para as reações

¹Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319.

de oxidação total e parcial do monóxido de carbono, na faixa de temperatura de interesse.

Os sete catalisadores sintetizados pelos métodos de poliol modificado e deposição precipitação foram organizados na Tabela 1.

Tabela 1: Relação dos catalisadores sintetizados pelos métodos de poliol modificado e deposição precipitação.

Catalisadores	Método de Síntese	Precursor de Au
Au/CeO ₂ -PM	Poliol Modificado (PM)	HAuCl ₄
Au/MnO ₂ -PM		
Au/TiO ₂ -PM		
Au/CeO ₂ -DP	Deposição Precipitação (DP)	AuCl ₃
Au/MnO ₂ -DP		
Au/SiO ₂ -DP		
Au/TiO ₂ -DP		

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2. Caracterização

4.2.1. Difração de Raios X

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 4.1).

Lei de Bragg:
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (4.1)$$

Em que:

n = número de onda;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de incidência (ângulo de Bragg);

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

A análise de um difratograma de pó evidencia picos, que são interpretados em termos das distâncias interplanares, composição, pureza e grau de cristalinidade. A largura a meia altura dos picos fornece o diâmetro médio de cristalito. O tamanho dos cristalitos pode ser calculado através da equação de Scherrer (equação 4.2) (SCHMAL, 2011).

Equação de Scherrer:
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Em que:

D = diâmetro médio do cristalito;

k = constante que depende da forma das partículas (0,9 para partículas esféricas);

λ = comprimento de onda da radiação de cobre (1,5406 Å);

β = largura do pico a meia altura (FWHM);

θ = ângulo de Bragg.

Os catalisadores de ouro suportados e os óxidos puros foram analisados no difratômetro Rigaku Multiflex, pelo método do pó, através da radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV - 30 mA). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 10 a 100° , com velocidade de varredura de 0,02 %/s. Os difratogramas obtidos foram comparados com difratogramas de compostos padrões de referência, do banco de dados Powder Diffraction File 2 (PDF2), disponível em International Centre for Diffraction Data® (ICDD®).

4.2.2. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise química, que permite a identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) dos elementos presentes numa amostra.

Na espectrometria de FRX uma fonte de radiação de elevada energia, radiação gama, provoca a excitação dos átomos da amostra. O átomo absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado, o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”. O átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é característica para cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação.

As análises foram realizadas em um equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.2.3. Método de Brunauer, Emmett e Teller

O método de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido por método B.E.T., é o principal modelo utilizado para cálculo da área superficial específica de catalisadores.

O procedimento foi realizado em um equipamento Micrometics ASAP 2020. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 200 °C por 2 horas. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a -196 °C sob fluxo de N₂. A partir da linearização da equação de B.E.T. (equação 4.3) e do volume de N₂ adsorvido nas multicamadas do catalisador 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.

$$\frac{P_A}{V(P_0 - P_A)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)}{cV_m} \times \frac{P_A}{P_0} \quad (4.3)$$

Onde:

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

V_m = volume de N₂ para cobrir a amostra (adsorbato) com uma única camada;

P_A = pressão do N₂ no sistema gás-sólido;

P₀ = pressão de vapor do N₂ à temperatura do sistema;

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

Conhecendo-se o volume da monocamada, calculou-se a área superficial específica, empregando-se a equação 4.4.

$$S_g = 4,37 \frac{V_m}{m_{cat}} \quad (4.4)$$

Onde:

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

4.2.4. Redução à Temperatura Programada

Nos experimentos de redução dos materiais à temperatura programada empregou-se fluxo de H₂ como atmosfera redutora. Esse método é comumente conhecido por RTP-H₂.

O procedimento foi realizado em um equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer. Utilizou-se na análise aproximadamente 70 mg de material. Os catalisadores de Au suportados sintetizados pelo método de poliol modificado foram pré-tratados com fluxo de 30 mL/min de ar sintético (20% O₂/N₂) a 450 °C, com rampa de 5 °C/min durante 1 hora. Esse procedimento foi realizado com a finalidade de remover o PVP presente na amostra.

Os suportes e os catalisadores de Au suportados obtidos por ambos os métodos foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de 30 mL/min de uma mistura de 5 % H₂/N₂. A taxa de redução foi medida continuamente por meio da composição do gás de saída do reator.

A partir da análise dos dados de RTP-H₂, obteve-se um gráfico do consumo de hidrogênio *versus* temperatura. A interpretação dos perfis de redução fornece a temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de gás redutor. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, um ou mais picos podem ser gerados (SCHMAL, 2011).

A quantidade de H₂ consumida pode ser calculada pela deconvolução da curva de RTP da amostra (equação 4.5) e pela curva de calibração da redução do CuO a Cu⁰, metal padrão.

$$n_{H_2} = \frac{n \times A_T}{A_R} \quad (4.5)$$

Onde:

n = número de mols de H₂ consumido para a redução do CuO;

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

A_R = área total obtida a partir da deconvolução da curva de redução do padrão CuO.

4.2.5. Microscopia Eletrônica

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. Quando as análises de microscopia eletrônica são realizadas pós-reação, é possível avaliar ainda a deposição de coque sobre o catalisador, sinterizações e mudanças de forma das 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 varredura (MEV) o alcance é de cerca de 10 nm, podendo chegar a 1 - 2 nm para os equipamentos de alta resolução. Já em microscópios eletrônicos de transmissão (MET) convencional e de alta resolução, o alcance pode chegar a cerca de 1 nm e 0,1 - 0,05 nm, respectivamente (SCHMAL, 2011).

Para obter o histograma de distribuição de tamanho de partículas de ouro, analisou-se as imagens obtidas no microscópio eletrônico de transmissão. As imagens 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 250 partículas para cada um dos catalisadores, construiu-se histogramas com a distribuição do tamanho de partícula para cada amostra.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio JEOL 1010 operando a 80 kV, do IQ-USP/SP. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento MET TECNAI G2F20, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.2.6. Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas permitem determinar a perda de massa do material durante o seu aquecimento em temperatura programada.

O procedimento foi realizado em um equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG- DTG 60 H, da Shimadzu. As amostras analisadas foram as

testadas previamente em ambas as reações, de oxidação total e preferencial de CO. Colocou-se cerca de 10 mg de amostra em um cadinho, com fluxo de 50 mL/min de ar sintético (20 % O₂/N₂), sob aquecimento desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de 10 °C/min. A perda de massa foi acompanhada por uma microbalança sensível em microgramas, presente no equipamento (SCHMAL, 2011). Através da queima de carbono pela atmosfera oxidante (O₂), foi possível avaliar a formação de coque no catalisador pós-reação.

4.3. Avaliação Catalítica

4.3.1. Aparato Experimental

O desempenho dos catalisadores nas reações de oxidação de CO e oxidação preferencial de CO foi avaliado em um reator tubular de leito fixo com 5 mm de diâmetro interno, operando sob pressão atmosférica (Figura 3).

Para realizar os ensaios, pesou-se 50 mg de catalisador e o mesmo foi acomodado sobre lã de quartzo dentro do reator. Os testes foram feitos com rampa de temperatura, começando pela temperatura ambiente e aquecendo até cerca de 250 °C. Os testes catalíticos foram realizados na linha de reação 5 da sala de reatores do DEQ-UFSCar, conforme o esquema apresentado na Figura 4.

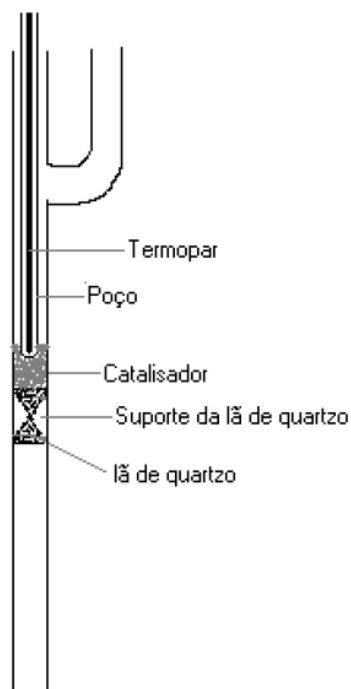


Figura 3: Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.
Fonte: GARCIA, 2009.

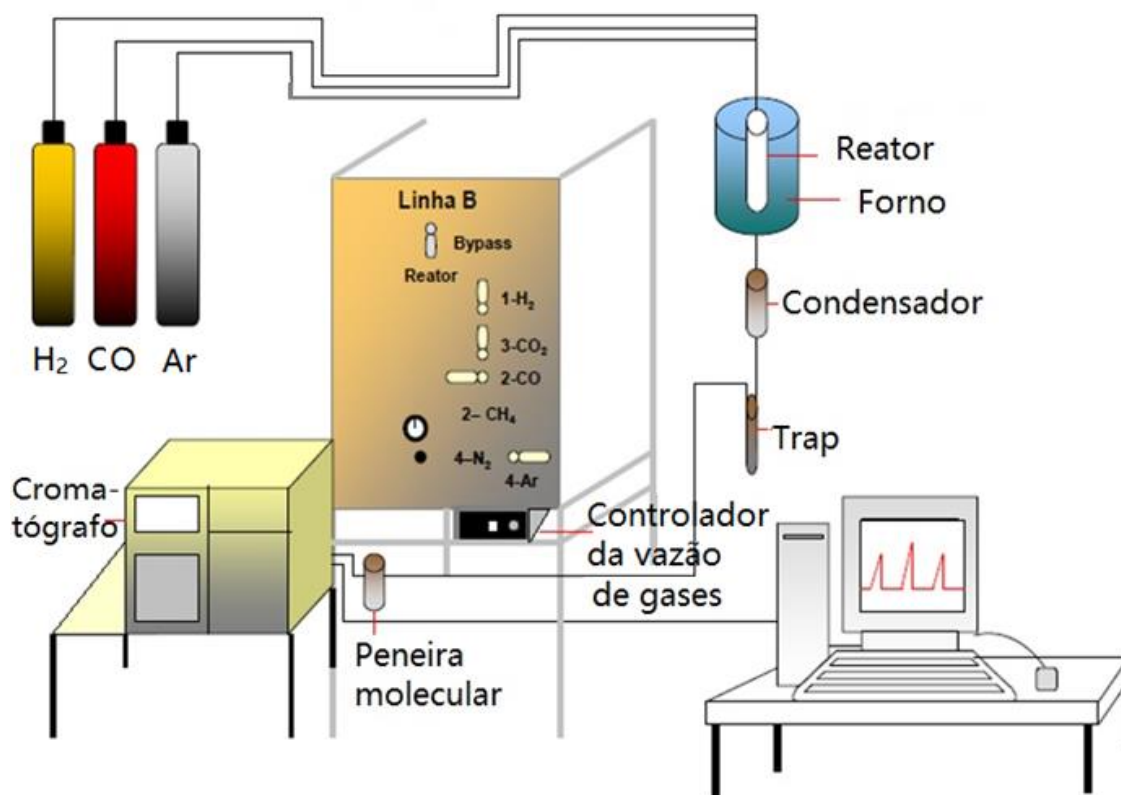


Figura 4: Fluxograma da linha reacional.
Fonte: Adaptado de GARCIA, 2009.

Primeiramente os gases foram pressurizados e a vazão requerida foi selecionada no controlador. O reator, localizado dentro do forno em temperatura controlada pelo controlador, foi então exposto à alimentação contínua de gases. A corrente de produtos foi direcionada continuamente e em linha para um cromatógrafo em fase gasosa Varian 3800, passando antes por 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 pelo cromatógrafo em fase gasosa.

O cromatógrafo usado compreende um detector TCD, duas colunas Porapak-N e uma peneira molecular 5A. Estudos de conversão e seletividade foram realizados por meio de análises de alíquotas dos gases não-reagidos e produtos formados, detectados pelo cromatógrafo.

4.3.2. *Teste Catalítico*

Primeiramente, montou-se o reator em linha, e, na sequência, possíveis vazamentos de gases foram avaliados. Após esse procedimento, os catalisadores obtidos pelo método de polirol modificado passaram por um pré-tratamento, visando a remoção de polivinilpirrolidona (PVP). As amostras de Au/CeO₂-PM, Au/MnO₂-PM e Au/TiO₂-PM foram tratadas por meio de oxidação sob fluxo de ar sintético (20 % O₂/N₂) de 30 mL/min a 450 °C por 1 hora, seguida de redução sob fluxo de H₂ (99,99 % H₂) nas mesmas condições. Os catalisadores obtidos pelo método de deposição precipitação não passaram por pré-tratamento.

A vazão desejada de gases foi estabelecida mantendo-se em todas as reações a razão da massa de catalisador por vazão dos gases, em inglês weight per flow, sigla W/F, em 1 mg / 1 mL/min. Para a oxidação de CO, utilizou-se uma razão de alimentação de 2:1:22 de CO:O₂:N₂, respectivamente. Já na oxidação preferencial do CO, empregou-se uma razão de 25:2:1:22 de H₂:CO:O₂:N₂ respectivamente.

O desempenho catalítico dos materiais foi avaliado através da porcentagem de conversão dos reagentes (X_i) e da seletividade aos produtos formados (S_j), calculados pelas equações 4.6 e 4.7, respectivamente.

$$X_i = \frac{n_{i_0} - n_i}{n_{i_0}} \times 100\% \quad (4.6)$$

$$S_j = 0,5 \times \frac{n_j}{n_{i_0} - n_i} \times 100\% \quad (4.7)$$

Onde:

n_{i_0} = número de mols de entrada do componente i;

n_i = número de mols de saída do componente i;

n_j = número de mols de saída do produto j.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização

5.1.1. Difração de Raios X

A Figura 5 apresenta um comparativo entre os difratogramas dos materiais contendo óxido de cério, em particular CeO_2 puro, Au/CeO_2 -PM e Au/CeO_2 -DP.

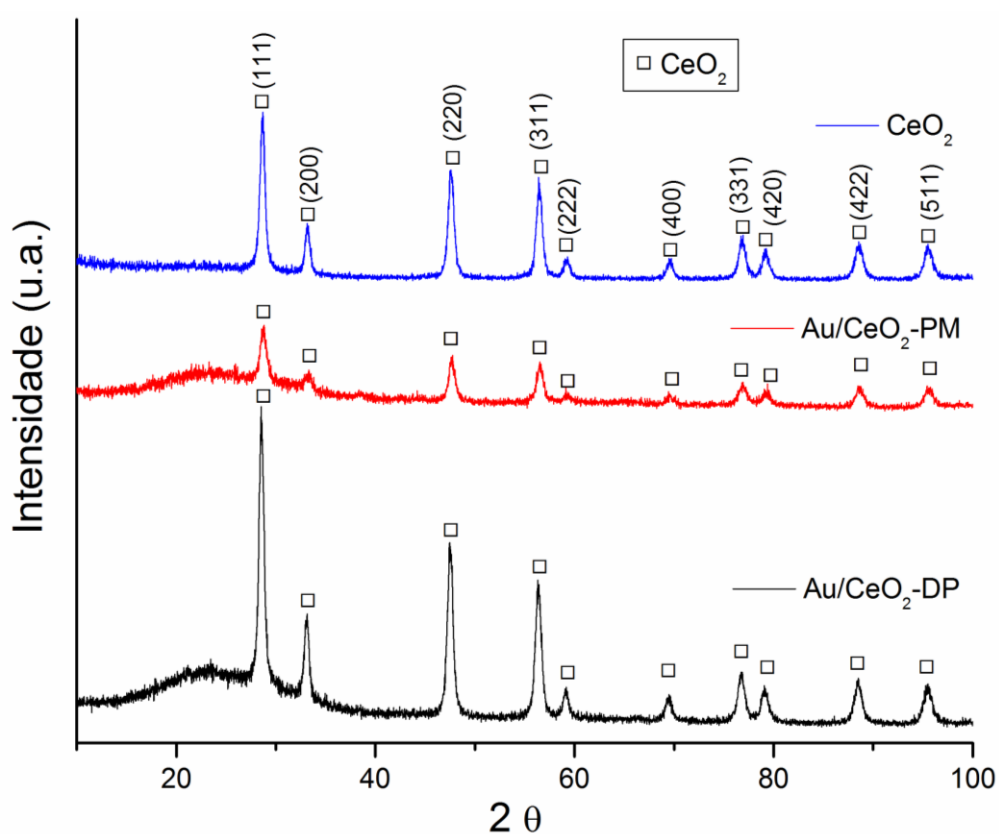


Figura 5: Difratogramas dos catalisadores de Au/CeO_2 e do suporte de CeO_2 .

(□) CeO_2 (PDF #34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

Em todos os difratogramas podem ser observados os picos em 2θ igual a 28,55; 33,10; 47,52; 56,37; 59,13; 69,45; 76,75; 79,12; 88,50 e 95,49. Esses 10 picos são referentes ao CeO_2 (PDF #34-0394) de célula cristalina cúbica, cujas intensidades absolutas dependem do material. Os difratogramas de $\text{Au/CeO}_2\text{-PM}$ e $\text{Au/CeO}_2\text{-DP}$ não apresentaram picos referente ao Au. Essas evidências podem indicar um teor baixo de metal na amostra e/ou a presença de Au com diâmetro médio de cristalito pequeno (HARUTA et al., 1987; LAGUNA et al., 2010).

Nota-se que após a adição de Au sobre o óxido de cério os picos referentes ao suporte na amostra de $\text{Au/CeO}_2\text{-PM}$ tornaram-se menos intensos, já na amostra de $\text{Au/CeO}_2\text{-DP}$ tornaram-se mais intensos em comparação ao difratograma do óxido puro. Pela equação de Scherrer (equação 4.2), o diâmetro médio aparente dos cristalitos relaciona-se com o inverso da largura do pico a meia altura. Assim, quanto menor é a intensidade de um pico, maior é a sua largura a meia altura, e, portanto, menores são os tamanhos dos cristalitos. O diâmetro médio dos cristalitos dos óxidos foi calculado para esses materiais e encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Diâmetro médio aparente de cristalito dos óxidos puros e dos óxidos dos catalisadores suportados pelos diferentes métodos.

Amostra	2θ	Plano cristalino	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2	28,65		12,3
$\text{Au/CeO}_2\text{-DP}$	28,55	(111)	13,4
$\text{Au/CeO}_2\text{-PM}$	28,74		8,8
MnO_2	28,75		76,6
$\text{Au/MnO}_2\text{-DP}$	28,88	(110)	28,5
$\text{Au/MnO}_2\text{-PM}$	28,66		54,4
TiO_2	25,39		12,7
$\text{Au/TiO}_2\text{-DP}$	25,34	(101)	13,1
$\text{Au/TiO}_2\text{-PM}$	25,33		10,4

Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nos dados referentes aos materiais contendo CeO_2 apresentados na Tabela 2, analisando-se o pico de difração no plano cristalito (111) do óxido de cério, pode-se observar que o diâmetro médio dos cristalitos do material sintetizado pelo método de deposição por precipitação é 9% maior que o do óxido puro. Já o diâmetro médio dos cristalitos do material sintetizado pelo método de poliol modificado é cerca de 30% menor que o do óxido puro. Esses resultados corroboram com os espectros de raio X apresentados na Figura 6 e indicam menor cristalinidade do óxido de cério para o catalisador preparado pelo método de poliol modificado.

Os difratogramas do suporte de MnO_2 e dos catalisadores de Au suportados em MnO_2 encontram-se na Figura 6. No difratograma do óxido puro observam-se picos em 2θ igual a 28,75; 37,42; 41,09; 42,89; 46,17; 56,80; 59,42; 64,93; 67,30; 72,49; 86,68; 89,11; 93,80 e 95,99. Estes picos se referem ao MnO_2 (PDF #24-0735), que possui célula cristalina tetragonal e está disponível na natureza no mineral pirolusita. O difratograma possui ainda um pico em 2θ igual a 31,04 referente ao Mn_3O_4 (PDF #65-2776), encontrado na natureza no mineral hausmanita.

Observa-se nos difratogramas de Au/ MnO_2 -PM e Au/ MnO_2 -DP a ausência de alguns picos de menor intensidade do óxido puro e a presença de novos picos. Em ambos é possível observar a presença dos picos em 2θ igual a 38,47; 44,60; 64,92 e 77,83, referentes à presença de ouro (PDF #01-1172) nas amostras. Além disso, aparecem 3 picos no difratograma do Au/ MnO_2 -DP em 2θ igual a 20,90; 26,92 e 36,81 referentes ao MnO_2 (PDF #42-1316) presente no mineral ramsdellite, de célula cristalina ortorrômbica. Ramsdellite é um produto de oxidação de minerais de manganês, polimorfo e possui a mesma composição da pirolusita, entretanto, apresenta diferentes estruturas.

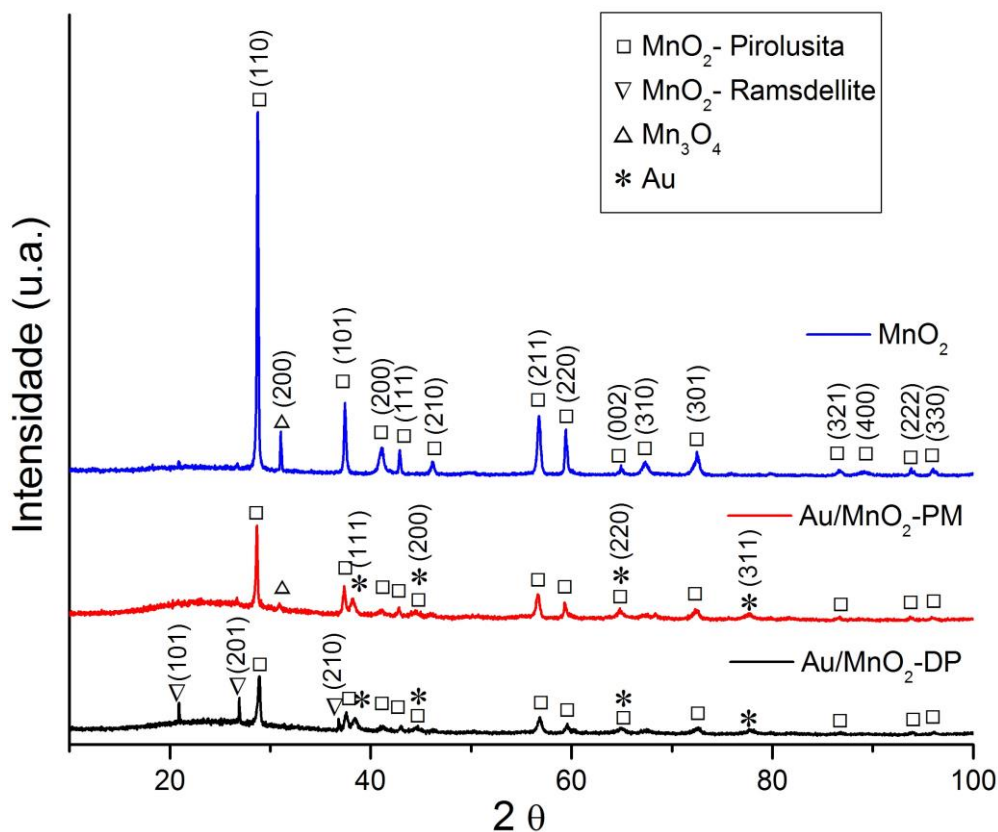


Figura 6: Difractogramas dos catalisadores de Au/MnO₂ e do suporte de MnO₂. (□) MnO₂-Pirolusita PDF #24-0735, (▽) MnO₂-Ramsdellite PDF #42-1316, (△) Mn₃O₄ PDF #65-2776 e (*) Au PDF #01=1172. Fonte: Arquivo pessoal.

Nota-se que após a adição de ouro no suporte de MnO₂, os picos referentes aos óxidos tornaram-se menos intensos comparados aos do difratograma do óxido puro. A menor intensidade dos picos resulta em uma menor largura a meia altura dos picos, indicando uma diminuição do tamanho dos cristalitos de MnO₂. Em particular, a intensidade relativa do pico correspondente ao plano (110) dos catalisadores de Au suportados foi muito menor que a do óxido puro. Isso pode ter ocorrido devido a uma deposição preferencial de nanopartículas de ouro sobre essa faceta, resultando em menor exposição do plano (110) do óxido (WANG et al., 2008; XU et al., 2006). Sendo assim, o material se tornou menos cristalino devido à presença das partículas de ouro ou em consequência do processo de deposição-precipitação de Au a que foi submetido. Na Tabela 2 pode-se observar que diâmetro médio aparente dos cristalitos do plano cristalino (110) do MnO₂-Pirolusita, para o método

DP e PM, equivale a cerca de 37% e 71% do diâmetro médio aparente dos cristalitos do óxido puro, respectivamente.

A Figura 7 apresenta os difratogramas do suporte de SiO_2 e do catalisador de $\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$. A banda larga centrada em 2θ igual a 22,78 presente em ambos os difratogramas está associada ao suporte SiO_2 . No difratograma do catalisador de $\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$ os picos em 2θ igual a 38,27; 44,43; 64,67; 77,68 e 81,94 são referentes a presença de ouro (PDF #01-1172) na amostra. Devido à ausência de cristalinidade do óxido, não foi calculado o diâmetro médio dos cristalitos de óxido dessas amostras.

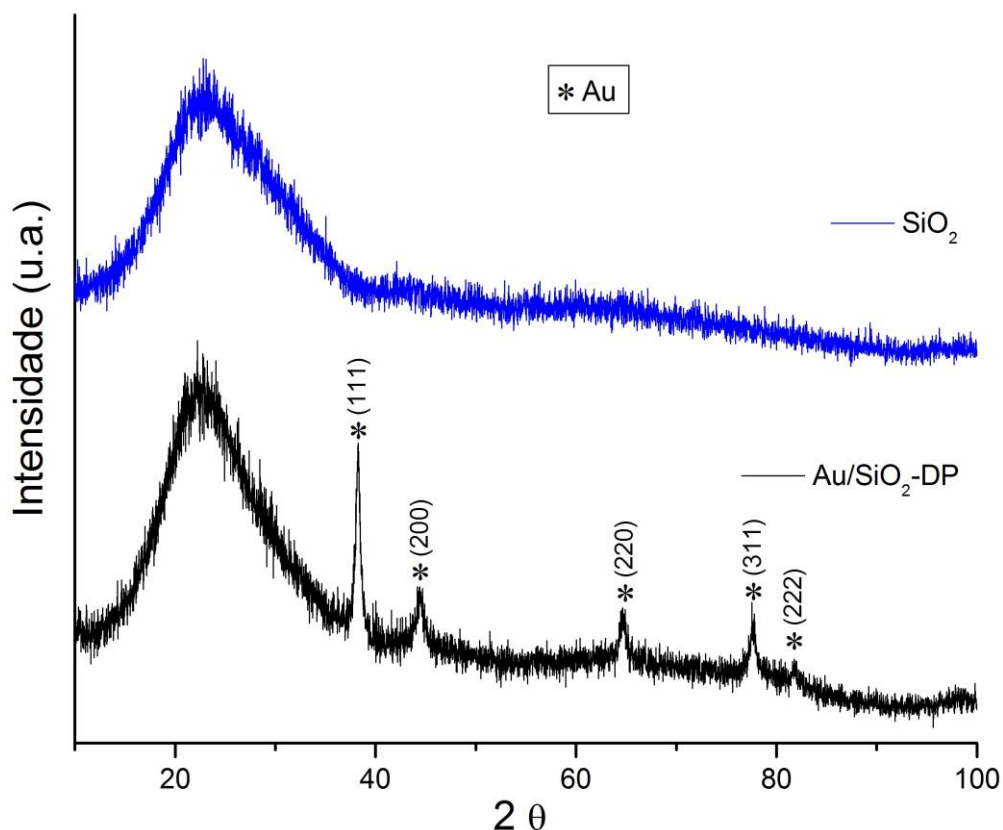


Figura 7: Difratogramas do catalisador $\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$ e do suporte de SiO_2 .
(*) Au PDF #01=1172.
Fonte: Arquivo pessoal.

Os difratogramas referentes aos materiais contendo TiO_2 encontram-se na Figura 8. Os 11 picos em 2θ igual a 25,38; 37,73; 48,13; 53,87; 55,13; 62,96; 68,73;

70,45; 75,01; 82,55 e 95,35 são referentes a TiO_2 anatase de célula cristalina tetragonal (PDF #04-0477). No difratograma do catalisador $\text{Au/TiO}_2\text{-PM}$ observam-se picos referentes ao Au (PDF #01-1172) em 2θ igual a 44,34; 60,91 e 77,84. Além disso, é possível observar que no difratograma do catalisador $\text{Au/TiO}_2\text{-PM}$ as razões entre a intensidade dos picos em 2θ igual a 38,22 e 82,44 e a intensidade do pico em 2θ igual a 25,38 são maiores que as razões correspondentes ao óxido puro, indicando que houve uma sobreposição de picos de TiO_2 e Au em 2θ igual a 38,22 e 82,44. Assim como ocorreu para os catalisadores de Au/CeO_2 , o difratograma do catalisador de $\text{Au/TiO}_2\text{-DP}$ não apresentou picos referentes ao ouro metálico. Esse fato pode ser associado a um teor baixo de metal na amostra e/ou a presença de Au com diâmetro médio de cristalito pequeno (HARUTA et al., 1987; LAGUNA et al., 2010).

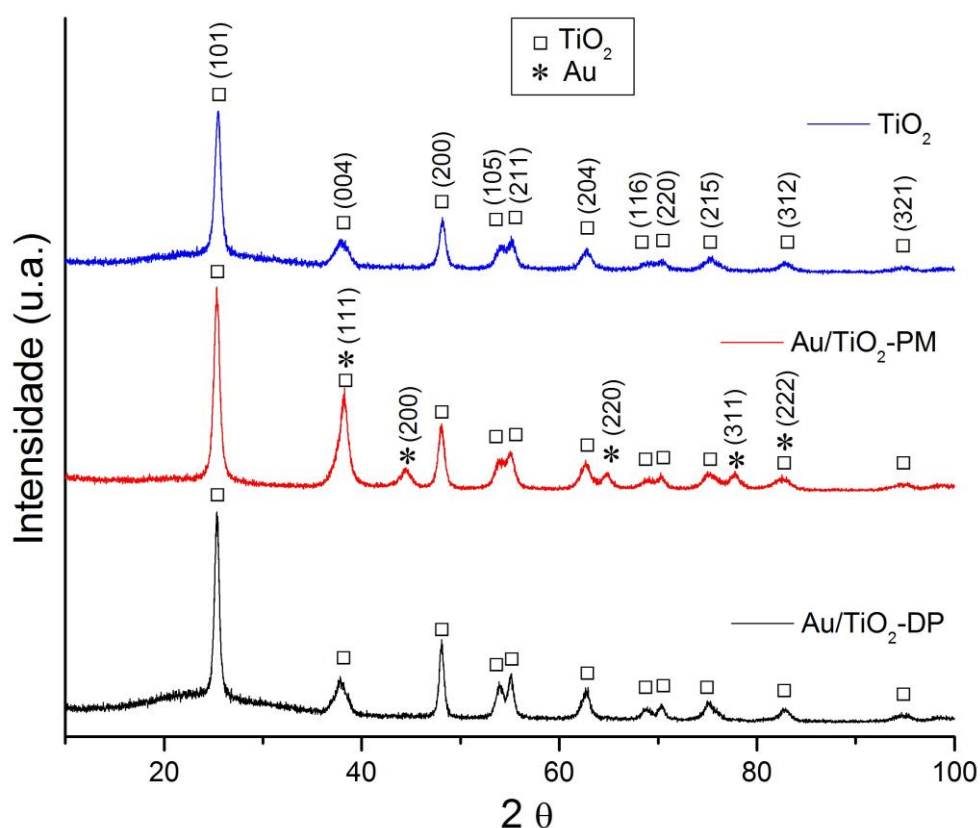


Figura 8: Difratogramas dos catalisadores de Au/TiO_2 e do suporte de TiO_2 .
 (□) TiO_2 -Anatase PDF #04-0477 e (*) Au PDF #01-1172.
 Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nos dados relativos ao plano cristalino (101) do TiO_2 apresentados na Tabela 2, nota-se que o diâmetro médio dos cristalitos do catalisador $\text{Au/TiO}_2\text{-DP}$ é cerca de 3% maior que o do óxido puro. Em oposição, o diâmetro médio dos cristalitos do catalisador $\text{Au/TiO}_2\text{-PM}$ é aproximadamente 20% menor que o do óxido puro. Comparando-se os diâmetros médios aparentes dos cristalitos dos óxidos de cério e titânio, observa-se um comportamento similar entre os métodos. Em particular, para o método de deposição por precipitação, em ambos os casos, houve um pequeno aumento no tamanho do diâmetro médio aparente após a adição de ouro. Por outro lado, para o método de poliol modificado ocorreu uma diminuição expressiva do diâmetro médio aparente após a adição do metal. Ou seja, o método de poliol modificado resultou em materiais mais amorfos, com menores diâmetros médios aparentes de cristalitos, para os óxidos de CeO_2 e TiO_2 . Para o óxido de manganês foi observado um decréscimo no tamanho de cristalito em ambos os métodos. Entretanto, esse decréscimo foi mais significativo para o método de poliol modificado.

Além dos diâmetros médios aparentes dos cristalitos de óxido, foram calculados também diâmetros médios aparentes de cristalitos de ouro para os catalisadores que apresentaram picos referentes ao metal em seus difratogramas. Esses resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Diâmetro médio aparente de cristalitos de ouro presentes nos catalisadores de ouro suportados em óxidos.

Amostra	2θ	Plano cristalino	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{Au/MnO}_2\text{-DP}$	38,44	(111)	11,3
$\text{Au/MnO}_2\text{-PM}$	38,20		12,7
$\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$	38,24	(111)	13,5
$\text{Au/TiO}_2\text{-PM}$	44,45	(200)	6,9

Fonte: Arquivo pessoal.

Os diâmetros médios aparentes dos cristalitos de plano cristalino (111), referentes aos catalisadores de Au/MnO₂-DP, Au/MnO₂-PM e Au/SiO₂-DP variaram entre 11,3 e 13,5 nm, enquanto o diâmetro médio aparente dos cristalitos de plano cristalino (200) relativos ao catalisador de Au/TiO₂-PM foi de 6,9 nm. É importante destacar que o tamanho dos cristalitos de um material não necessariamente reflete o tamanho de partícula, já que uma mesma partícula pode apresentar diferentes planos cristalinos.

5.1.2. Fluorescência de Raios X e Método de Brunauer, Emmett e Teller

As porcentagens mássicas de ouro nos catalisadores, obtidas pelo método de FRX, e as áreas superficiais dos catalisadores de Au/suporte, calculadas pelo método de BET, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Porcentagens mássicas de ouro e áreas superficiais dos catalisadores de ouro suportados em diferentes óxidos sintetizados por DP e por PM.

Amostra	% Au	S _{BET} (m ² .g ⁻¹ _{cat})
Au/CeO ₂ -DP	1,0	58
Au/CeO ₂ -PM	3,9	51
Au/MnO ₂ -DP	1,4	6
Au/MnO ₂ -PM	6,4	4
Au/TiO ₂ -DP	1,0	107
Au/TiO ₂ -PM	4,7	113

Fonte: Arquivo pessoal.

A porcentagem mássica de ouro nos materiais sintetizados pelo método de deposição precipitação variou entre 1,0 e 1,4%, enquanto os materiais preparados pelo método de poliol modificado apresentaram porcentagem mássica de ouro entre 3,9 e 6,4%. Nota-se, portanto, que o percentual mássico de ouro dos materiais obtidos pelo método de poliol modificado é cerca de 4 a 5 vezes maior em relação ao dos materiais sintetizados pelo método de deposição precipitação. Essa tendência está de acordo com a quantidade de metal empregada nos diferentes métodos. Em particular, a massa de ouro usada na síntese dos catalisadores de Au/óxido pelo método de poliol modificado foi cerca de 4 vezes maior que aquela utilizada na preparação dos catalisadores de Au/óxido pelo método de deposição precipitação.

As áreas superficiais dos catalisadores, mostradas na Tabela 4, foram analisadas por grupos de suporte. Para os materiais à base de CeO_2 , MnO_2 e TiO_2 a área variou de 51 a 58 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 4 a 6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 107 a 113 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Ao comparar os diferentes grupos de suportes, observa-se, portanto, 3 perfis distintos de áreas superficiais. Os catalisadores suportados em MnO_2 possuem áreas superficiais relativamente baixas, os suportados em CeO_2 apresentam áreas intermediárias e os suportados em TiO_2 apresentam as maiores áreas dentre os materiais investigados.

No grupo do CeO_2 , o catalisador de $\text{Au/CeO}_2\text{-DP}$ apresentou área superficial cerca de 14% superior em relação a do catalisador de $\text{Au/CeO}_2\text{-PM}$. O mesmo comportamento foi observado no grupo do MnO_2 . Nota-se que a área superficial do catalisador de $\text{Au/MnO}_2\text{-DP}$ foi 50% maior que a do catalisador de $\text{Au/MnO}_2\text{-PM}$. A maior área superficial dos catalisadores de Au suportados nos óxidos de cério e manganês sintetizados pelo método de deposição precipitação pode ter ocorrido devido à presença do polímero PVP na superfície dos catalisadores obtidos pelo método de poliol modificado. Possivelmente, o PVP reveste os poros dos catalisadores, o que diminui a área superficial desses materiais. Diferentemente, no grupo do TiO_2 , a área superficial do catalisador sintetizado pelo método de poliol modificado foi cerca de 6% maior que a do catalisador sintetizado pelo método de deposição precipitação.

A área superficial está relacionada à porosidade do material. Assim, quanto mais poroso for o material, maior será a sua área superficial. No presente trabalho, os materiais constituem-se de uma fase metálica (partículas de ouro)

suportada em uma matriz óxida. Devido à baixa porcentagem de metal presente nas amostras, a área superficial dos materiais investigados deve estar relacionada, em sua grande maioria, à área superficial dos óxidos. Neste sentido, os resultados poderiam indicar que a área dos óxidos segue a seguinte ordem: $\text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{MnO}_2$.

5.1.3. Redução à Temperatura Programada

Experimentos de RTP foram realizados para avaliar a redutibilidade dos óxidos puros e dos catalisadores de ouro suportados. Os perfis de redução referentes ao grupo de CeO_2 se encontram na Figura 9.

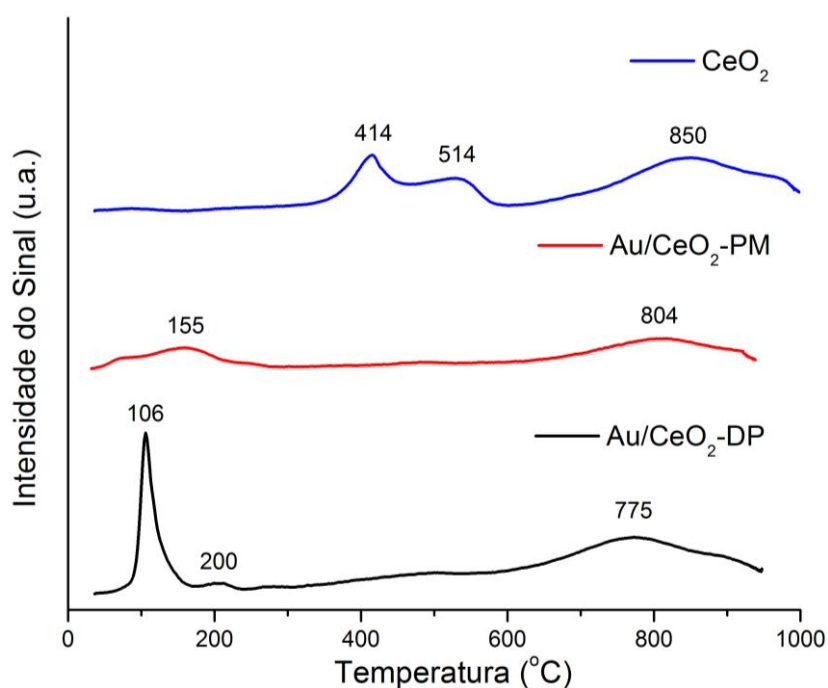


Figura 9: Perfis de redução dos catalisadores de Au/CeO_2 e do suporte de CeO_2 .

*Obs: Figura 9 em escala ampliada para melhor visualização.

Fonte: Arquivo pessoal.

No espectro de RTP do óxido de cério puro, observam-se 3 picos de redução em 414, 514 e 850 °C. Os picos em 414 °C e 514 °C são atribuídos à redução das espécies de oxigênio superficiais. A intensidade destes picos depende do método de preparação dos catalisadores e da quantidade de ânions de oxigênio superficiais ligados à superfície dos íons Ce^{4+} . Já o pico em temperatura elevada (> 800 °C) corresponde à redução do oxigênio “bulk”, que não participa das oxidações total e parcial do CO à baixa temperatura (ANDREEVA et al., 2002; GUZMAN et al., 2005).

Os picos característicos do suporte também foram observados no catalisador de Au/CeO₂-DP. Entretanto, nota-se que, na presença de ouro, os 3 picos deslocaram-se significativamente para temperaturas mais baixas, em 106, 200 e 775°C. A elevada intensidade do pico de redução em 106 °C pode ser justificada por uma sobreposição de picos, devido à redução do metal ativo e do suporte na mesma faixa de temperatura. O catalisador de Au/CeO₂-PM apresentou um pico em temperaturas mais baixas, centrado em 155 °C, possivelmente referente à redução do metal e suporte, e outro pico em 804 °C, referente à redução do oxigênio “bulk”. Resultados semelhantes foram apresentados em catalisadores de ouro suportados em óxido de cério nanocristalino por Guzman e colaboradores (2005). Nesse trabalho foi proposto que na reação de oxidação de CO, este é adsorvido sobre o ouro, enquanto que o oxigênio é fornecido através do suporte CeO₂ nanocristalino, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 10 (GUZMAN et al., 2005).

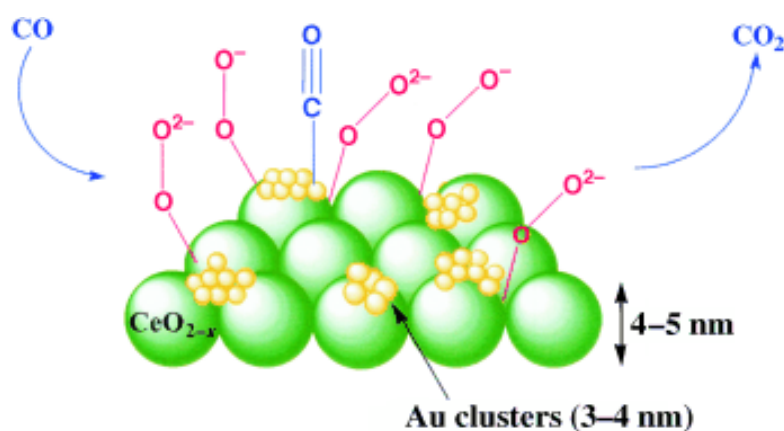


Figura 10: Representação esquemática da oxidação CO catalisada por ouro em CeO₂ nanocristalino. Fonte: (GUZMAN et al., 2005).

Segundo Cargnello e colaboradores (2010) o deslocamento do pico de redução de Ce (IV) a Ce (III) a temperaturas mais baixas ocorre devido à presença de Au, que enfraquece o oxigênio da superfície do óxido de cério. Esse fenômeno é conhecido como “spillover” e é comumente observado quando os metais nobres são depositados sobre este suporte (CARGNELLO et al., 2010). Além disso, o perfil de redução do catalisador de 1% Au/CeO₂-DP não apresenta picos de redução nas mesmas temperaturas de redução do oxigênio superficial do óxido puro (414 e 514 °C). Estes resultados indicam que não há quantidade significativa de suporte isolado na amostra analisada. Portanto, essa é uma indicação indireta que o método de deposição precipitação leva à formação de uma fase de Au homogeneamente disperso sobre o suporte (CARGNELLO et al., 2010).

A Figura 11 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de Au/MnO₂ e do suporte de MnO₂. Dois picos de redução centrados em 365 e 425 °C foram observados para o suporte de MnO₂. Em concordância com esses resultados, no trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores (2008) envolvendo materiais à base de MnO₂, dois picos de redução, na mesma faixa de temperatura, também foram evidenciados. Eles foram atribuídos à redução gradual de óxidos de manganês (WANG et al., 2008). Xu e colaboradores (2006) atribuíram o pico na região de mais baixa temperatura à redução de MnO₂ a Mn₃O₄, e o pico na região de temperatura mais elevada à redução de Mn₃O₄ a MnO (XU et al., 2006).

Com a introdução do ouro, o pico de redução que ocorre em temperaturas elevadas, em 425 °C, está presente nas duas amostras, mesmo que em intensidades diferentes e deslocados. O pico de redução que ocorre em temperaturas mais baixas também se deslocou na presença do Au. Na amostra de Au/MnO₂-PM, o deslocamento foi de 365 °C para 326 °C, enquanto que, para o catalisador de Au/MnO₂-DP, o deslocamento ocorreu de forma mais drástica, de 365 °C para 220 °C. Estes resultados indicam claramente que a presença de nanopartículas de Au promoveu a redução de MnO₂. Esse fato foi atribuído à ocorrência do fenômeno “spillover” e também foi observado no trabalho de Wang e colaboradores (2008) para catalisadores Au/MnO₂. Nesse trabalho, o deslocamento dos picos, induzido por interações entre o metal e o suporte, foi relacionado tanto com a ativação da fase

metálica por hidrogênio, quanto com o oxigênio presente na estrutura do MnO_2 (WANG et al., 2008).

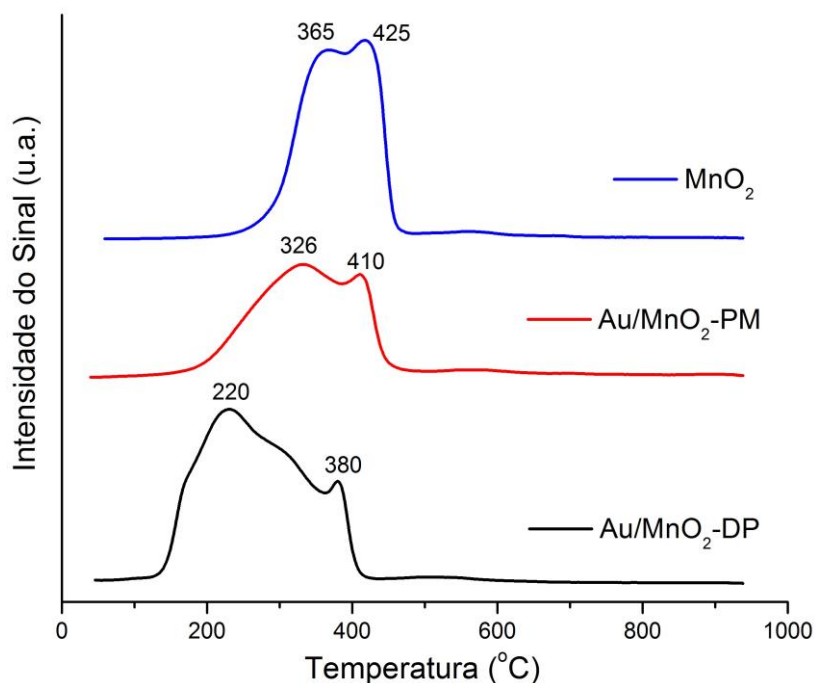


Figura 11: Perfis de redução dos catalisadores de Au/MnO_2 e do suporte de MnO_2 .
Fonte: Arquivo pessoal.

Os perfis de obtidos com o catalisador $\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$ e o suporte SiO_2 são mostrados na Figura 12. Os espectros de RTP dessas amostras não exibem qualquer pico de redução até cerca de 1000 °C, temperatura final do ensaio. Dessa forma, o suporte SiO_2 e o seu catalisador de ouro suportado não consumiram H_2 durante a análise. Este resultado indica que as amostras investigadas não possuem espécies redutíveis nesta faixa de temperatura.

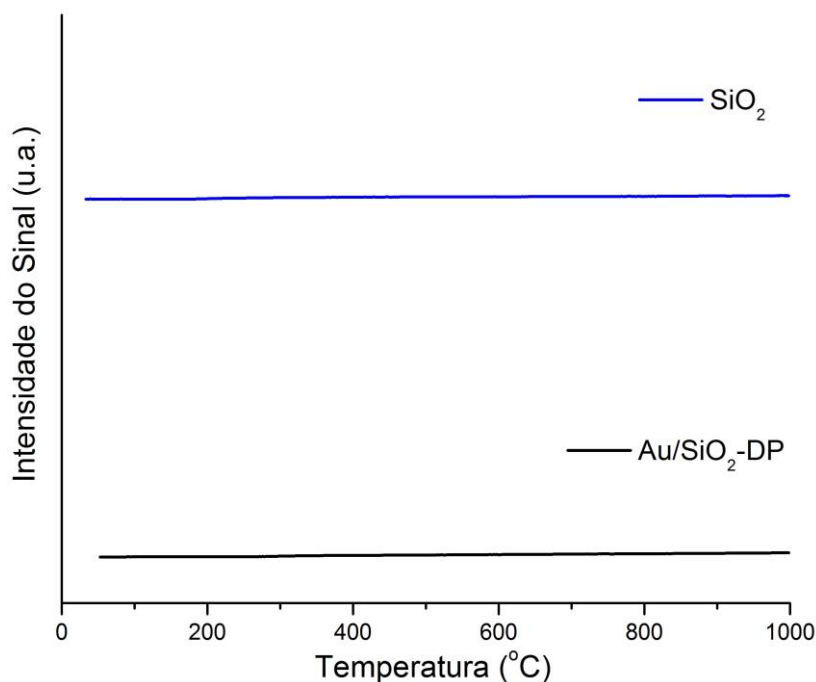


Figura 12: Perfis de redução dos catalisadores de Au/SiO₂ e do suporte de SiO₂.
Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 13 apresenta os perfis de redução dos catalisadores Au/TiO₂ e do suporte TiO₂. No espectro do óxido de titânio puro, verifica-se um pico de redução em 565 °C referente à redução do TiO₂. No espectro de Au/TiO₂-PM, há dois picos de redução em 65 e 325 °C. O pico de baixa temperatura, 65 °C, provavelmente é devido à redução do metal, e o pico de 325 °C, provavelmente é o pico de redução do óxido de titânio deslocado para a esquerda. Comportamentos semelhantes foram observados nos catalisadores suportados em CeO₂ e MnO₂ e foram atribuídos a presença de ouro no catalisador, que facilitou a redução do óxido à menores temperaturas. O perfil de redução do catalisador de Au/TiO₂-DP não exibiu qualquer pico de redução significativo até cerca de 1000 °C, temperatura final do ensaio. Este resultado sugere que o catalisador de Au/TiO₂-DP não possui espécies redutíveis nesta faixa de temperatura.

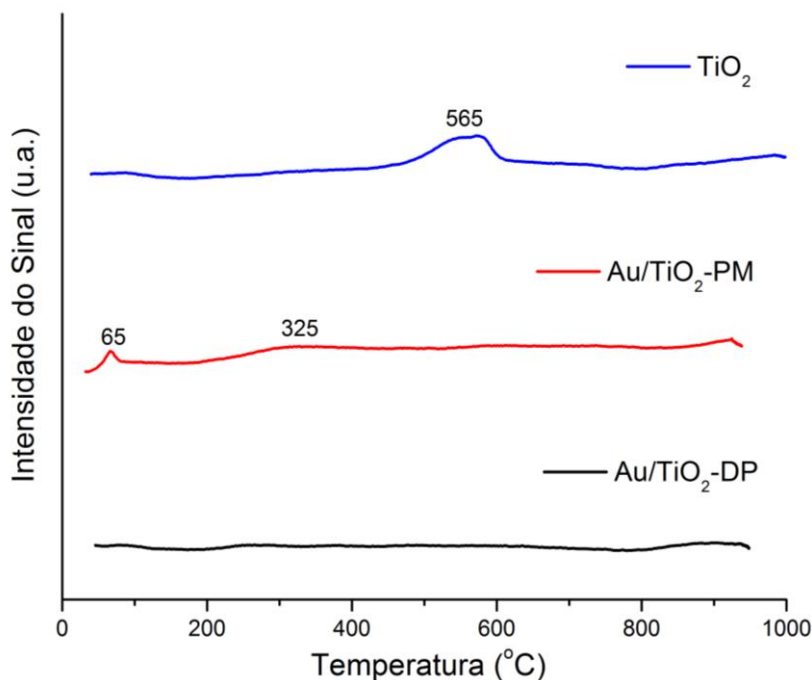


Figura 13: Perfis de redução dos catalisadores de Au/TiO_2 e do suporte de TiO_2 .

*Obs: Figura 13 em escala ampliada para melhor visualização.

Fonte: Arquivo pessoal.

A quantidade de hidrogênio consumida foi calculada levando-se em consideração a massa de material utilizado no experimento para todas as amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Analisando-se os resultados para o grupo de CeO_2 , observa-se um maior consumo de H_2 para o suporte puro frente aos materiais contendo a fase ativa. A quantificação exata do consumo total de hidrogênio nas amostras contendo as nanopartículas de ouro é complicada. Na presença de ouro os picos são deslocados para menores temperaturas de redução, possibilitando assim, a redução do catalisador em temperatura ambiente. Essa redução provavelmente não foi registrada pelo equipamento pois o método utilizado para a análise das amostras necessita de alguns minutos de estabilização antes de começar o procedimento. Só após esse tempo o processo de redução começa a ser gravado. Entretanto, o fluxo de hidrogênio não é interrompido. Dessa forma, a redução do material pode ocorrer antes do procedimento começar, ou seja, em temperatura ambiente. Esse fato também foi relatado no trabalho de Cargnello e colaboradores (2010) (CARGNELLO et al., 2010).

Tabela 5: Quantidade de H₂ consumido pelos catalisadores nos ensaios de redução à temperatura programada.

Amostra	H ₂ consumido / massa de catalisador (mmol.g ⁻¹ _{cat})
CeO ₂	0,91
Au/CeO ₂ -DP	0,86
Au/CeO ₂ -PM	0,71
MnO ₂	9,95
Au/MnO ₂ -DP	10,33
Au/MnO ₂ -PM	9,54
TiO ₂	0,17
Au/TiO ₂ -DP	0,04
Au/TiO ₂ -PM	0,13

Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando-se os valores de consumo de hidrogênio apresentados na Tabela 5, observa-se um consumo acentuado de H₂ nas amostras de MnO₂ em relação aos dos demais suportes. Entretanto, as 3 amostras de MnO₂ possuem consumo de H₂ próximos entre si. A variação entre o catalisador que consumiu mais H₂, Au/MnO₂-DP, e o que consumiu menos, Au/MnO₂-PM, foi de cerca de 8%. Esta baixa variação no consumo de hidrogênio entre os catalisadores de ouro suportados e o óxido puro também foi observada no trabalho de Wang e colaboradores (2009) (WANG et al., 2009).

Os valores de consumo de H₂ para o suporte de TiO₂ e catalisadores de ouro suportados em TiO₂ são extremamente baixos. Em particular, eles variaram entre 0,04 e 0,17 mmol.g⁻¹_{cat}. O maior consumo de hidrogênio ocorreu no óxido puro. Com a introdução de nanopartículas de ouro, a quantidade de H₂ consumida por massa de catalisador diminuiu, sendo esse decréscimo mais acentuado para o catalisador de Au/TiO₂-DP, diferente do que ocorre nos catalisadores de Au suportados em CeO₂ e

MnO₂. Assim como os catalisadores suportados em CeO₂, nos catalisadores de TiO₂ a quantidade de H₂ consumido na redução do material após a adição da fase ativa diminuiu. Esse fato pode ter ocorrido também devido à redução das amostras em temperatura ambiente.

A tendência de consumo de hidrogênio pelos materiais à base dos diferentes óxidos manteve-se constante na ausência e na presença de partículas de ouro e seguiu a ordem: MnO₂ >> CeO₂ > TiO₂ > SiO₂.

5.1.4. *Microscopia Eletrônica*

Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão após terem sido empregados em reações de oxidação total de CO e, em seguida, em reações de oxidação preferencial de CO. As imagens obtidas para o catalisador de ouro suportado em CeO₂ sintetizado pelo método de deposição-precipitação encontram-se na Figura 14. Na imagem de MEV (Figura 14-a), observa-se principalmente o suporte, de superfície muito rugosa. Por esta imagem, não foi possível identificar as partículas de ouro sobre o suporte. Isso pode ter ocorrido em função do contraste pouco evidente entre as colorações do suporte e da fase ativa e/ou do tamanho das partículas de ouro, que são relativamente pequenas (como será verificado a seguir nos resultados de MET), dificultando, assim, a visualização na escala analisada. Em busca de informações mais precisas sobre as partículas de ouro, a amostra de Au/CeO₂-DP foi investigada por MET. Houve dificuldades, entretanto, para se obter as informações desejadas, principalmente, devido à rugosidade e ao tamanho das partículas do suporte, que são da ordem de 30 nm, como pode ser observado na Figura 14-b e c. Além disso, tanto o CeO₂ quanto o Au apresentaram colorações muito próximas, complicando ainda mais as análises. Dessa forma, as partículas de CeO₂ se misturavam às partículas de fase ativa. As imagens de MET do catalisador de Au/CeO₂ se assemelham às imagens reportadas no trabalho

de Chang e colaboradores (2006), referentes a nanoestruturas de óxido de cério (CHANG et al., 2006).

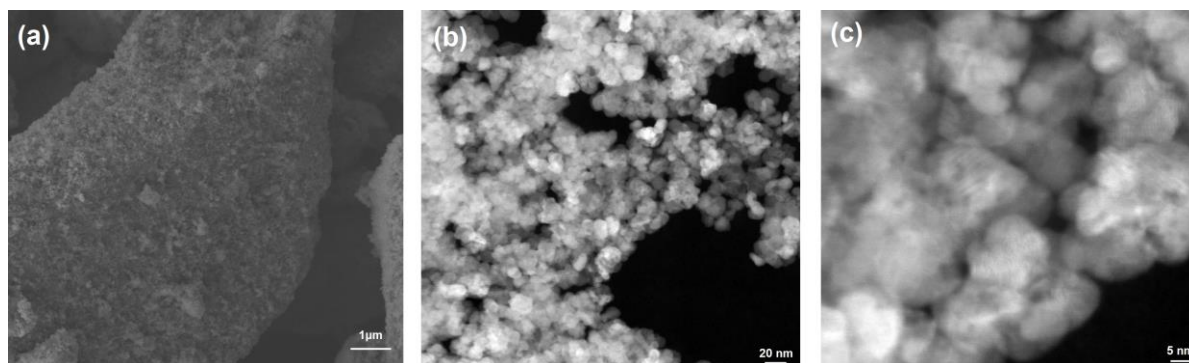


Figura 14: Imagens de MEV (a) e de MET (b) e (c) do catalisador de Au/CeO₂-DP.
Fonte: Arquivo pessoal.

Para averiguar se havia ouro nas áreas investigadas do catalisador Au/CeO₂-DP, realizou-se análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) em pequenas regiões ou sub-áreas distintas. A análise de EDS consiste em analisar a energia de fótons, característica de cada elemento, transmitida pela amostra. Através dos resultados de EDS, confirmou-se a presença de ouro nas imagens obtidas. Entretanto, não foi possível medir o tamanho de várias partículas para que fosse feita a distribuição de tamanho das partículas. Na análise de MET, evidenciou-se poucas partículas de ouro na amostra de Au/CeO₂-DP. Para as partículas evidenciadas, o diâmetro de partícula foi da ordem de 20 nm.

Nas imagens de MET obtidas para o catalisador de Au/CeO₂-PM observa-se uma quantidade de ouro muito maior que a encontrada na amostra sintetizada pelo método de DP, como pode ser notado através das imagens apresentadas na Figura 15-a e b. As partículas de ouro analisadas apresentaram diâmetro em torno de 20 nm. Entretanto, pelos mesmos motivos relatados para amostra de Au/CeO₂-DP, não foi possível construir o histograma de distribuição de tamanho das partículas de ouro.

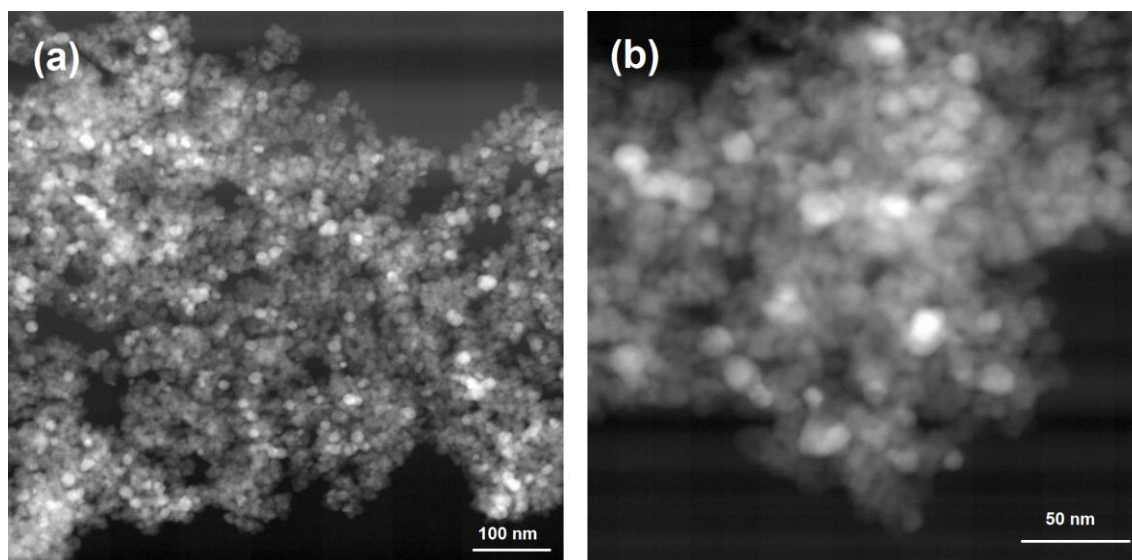


Figura 15: (a) e (b) Imagens de MET do catalisador Au/CeO₂-PM.
Fonte: Arquivo pessoal.

As imagens obtidas para o catalisador de Au suportado em MnO₂ pelo método de deposição precipitação encontram-se na Figura 16 a-c. Na Figura 16-a, a imagem de MEV mostra uma superfície lisa, correspondente ao óxido puro. Nas imagens de MET apresentadas na Figura 16-b e c, observam-se partículas de ouro pequenas (regiões em cinza claro) e bem dispersas sobre o suporte (estrutura em cinza mais escuro). Para quantificar o diâmetro médio das partículas de ouro realizou-se a medição, com o auxílio do software ImageJ, de 252 partículas. O valor encontrado foi de 6,17 nm com desvio padrão de 1,69 nm, como pode ser observado na Tabela 6. O histograma representativo do catalisador de Au/MnO₂-DP encontra-se na Figura 16-d. Analisando-se o histograma, observa-se que o tamanho das partícula da amostra variou entre 2 e 11 nm e que partículas com diâmetro entre 4 a 7 nm foram as mais recorrentes.

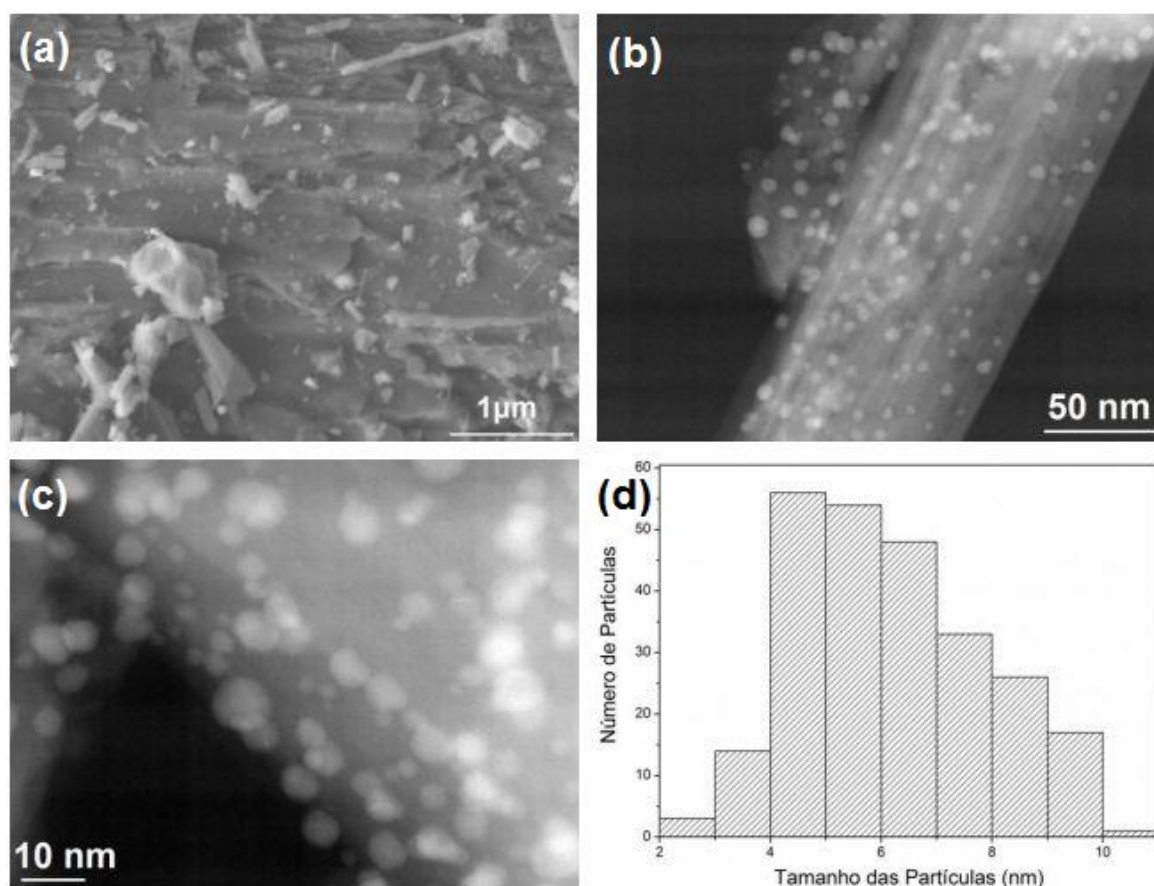


Figura 16: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/MnO₂-DP.
Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 6: Diâmetro médio de partículas de ouro dos catalisadores suportados em MnO₂ e TiO₂.

Amostra	Diâmetro médio de partículas de Au (nm)
Au/MnO ₂ -DP	6,17 ± 1,69
Au/MnO ₂ -PM	21,56 ± 12,76
Au/TiO ₂ -DP	2,31 ± 0,44
Au/TiO ₂ -PM	10,81 ± 4,51

Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando o diâmetro médio das partículas de Au (6,17 nm) com o diâmetro médio dos cristalitos de Au de plano (111) (11,3 nm), observa-se uma

discrepância grande entre os valores. Possivelmente o pico de Au de plano cristalino (111) para o catalisador Au/MnO₂-DP sofreu interferência de picos vizinhos, planos cristalinos (210) e (101) referentes aos óxidos de MnO₂-Ramsdellite e MnO₂-Pirolusita, respectivamente. Essa interferência pode ter ocorrido em função da proximidade desses 3 picos, como pode ser observado na Figura 6. A interferência pode ter estreitado o pico referente ao plano (111) do ouro, diminuindo a sua largura à meia altura e resultando, assim, em um aumento do tamanho dos cristalitos de Au.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão do catalisador de Au/MnO₂-PM são apresentadas nas Figura 17 a-c. Na imagem de MEV (Figura 17-a), observa-se uma superfície lisa, que se refere ao óxido, semelhante a observada para o catalisador de Au/MnO₂-DP (Figura 16-a). Entretanto, para o catalisador de Au/MnO₂-PM, nota-se uma quantidade significativa de partículas de ouro ancoradas na superfície, como pode ser observado pela presença de pequenos pontos luminosos na imagem. Esses dados concordam com a diferença entre as quantidades de metal presentes nos catalisadores de Au/MnO₂-DP e Au/MnO₂-PM, determinadas pela análise de FRX, em particular 1,4 % de Au para o catalisador sintetizado pelo método DP e 6,4 % de Au para o catalisador sintetizado por PM.

A Figura 17-b e c mostra imagens de MET para o catalisador de Au/MnO₂-PM. Nessas imagens, nota-se que as partículas de Au possuem dimensões diversas e, majoritariamente maiores, em relação as analisadas para o catalisador de Au/MnO₂-DP. Além disso, observa-se aglomeração entre as partículas de Au. O diâmetro médio das partículas de Au foi de 21,56 nm com desvio padrão de 12,76 nm (Tabela 6). Estes valores foram determinados com base na medição de 284 partículas. Comparando-se esses dados com os encontrados para o material obtido pelo método de DP, observa-se que as partículas de Au obtidas pelo método de PM apresentaram diâmetro médio cerca de 3 vezes maior e com uma distribuição mais abrangente de tamanhos. O diâmetro das partículas ficou compreendido no intervalo entre 5 e 75 nm. Para facilitar a visualização da faixa de maior concentração de tamanhos de partículas, construiu-se o histograma de distribuição dos tamanhos de partículas variando-se entre 5 nm e maiores de 40 nm, como mostrado na Figura 17-d. Analisando-se o histograma, observa-se maior recorrência de partículas com dimensões entre 7 e 17 nm, valor bem superior ao encontrado para o catalisador Au/MnO₂-DP.

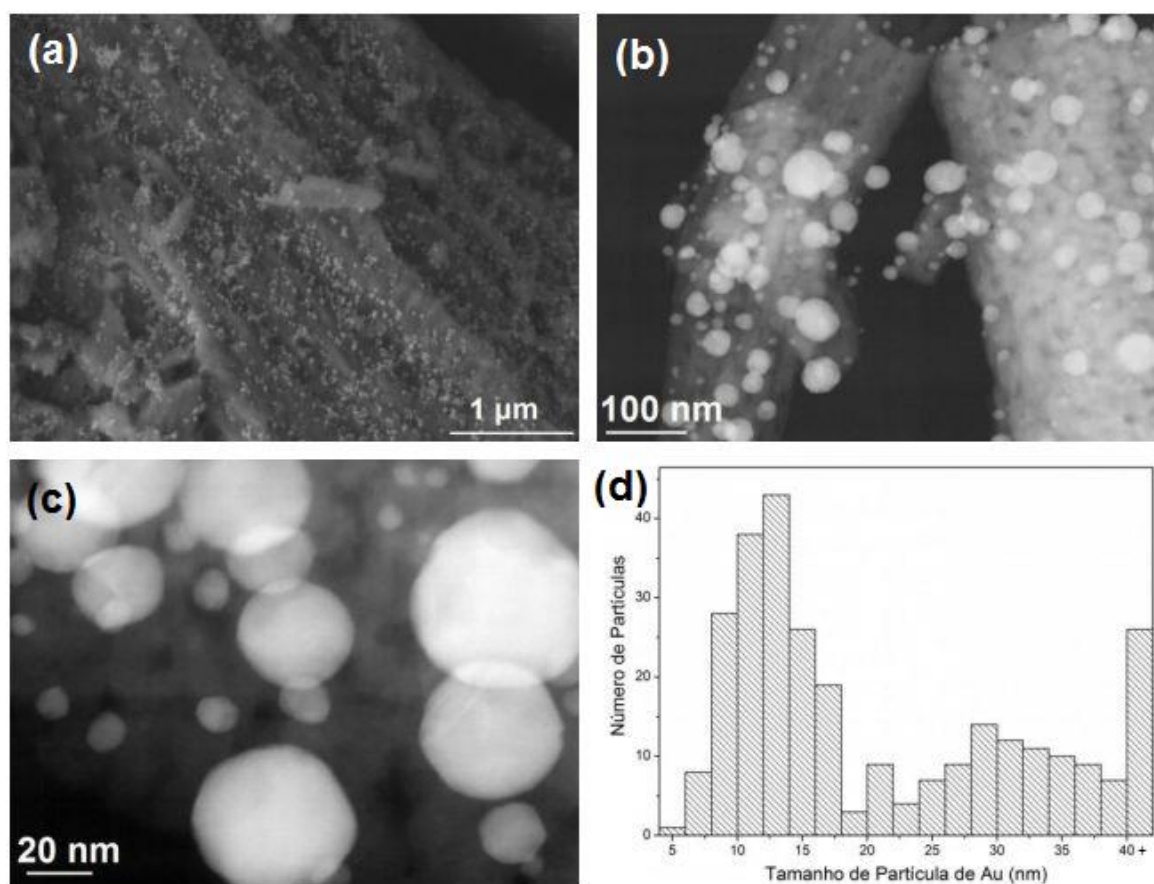


Figura 17: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/MnO₂-PM.
Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 18 a-c apresenta as imagens de MEV e MET do catalisador de Au/TiO₂-DP. Na imagem de MEV (Figura 18-a), observa-se poucos pontos pequenos e luminosos, referentes às partículas de ouro dispersas no óxido de titânio. Observa-se ainda que o óxido encontra-se rugoso. Ao analisar as imagens de MET, apresentadas na Figura 18-b e c, nota-se que as partículas de ouro são pequenas e bem distribuídas pela superfície do óxido.

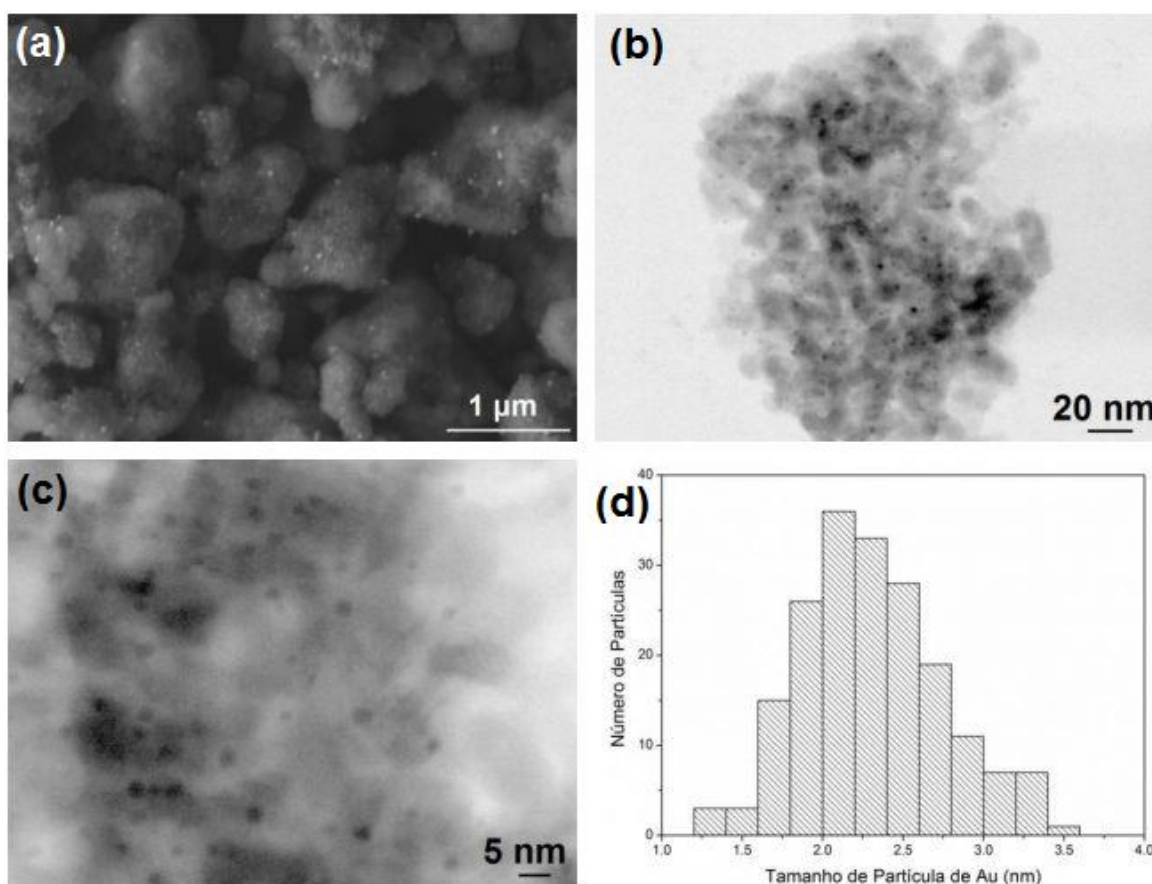


Figura 18: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/TiO₂-DP.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para construir o histograma de distribuição de tamanho das partículas de ouro da amostra de Au/TiO₂-DP, foram contadas 190 partículas. Determinou-se o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão, que foram de 2,31 nm e 0,44 nm respectivamente, como pode ser observado na Tabela 6. Assim, as partículas metálicas apresentaram-se pequenas e uniformes. Analisando-se o histograma (Figura 18-d), nota-se uma distribuição estreita de tamanho das partículas de ouro. O diâmetro das partículas variou de 1,2 até 3,6 nm e partículas com diâmetro entre 1,8 e 2,7 nm foram as mais frequentes dentre as partículas investigadas.

As imagens de MEV e MET do catalisador de Au suportado em TiO₂ preparado pelo método de poliol modificado encontram-se na Figura 19 a-c. Na Figura 19-a, observa-se partículas de ouro na superfície do óxido, em número relativamente maior que o observado para o catalisador de Au/TiO₂-DP (Figura 18-a). Esses dados estão em concordância com os resultados das análises de FRX, que apontam para

uma maior quantidade de Au no catalisador de Au/TiO₂-PM, mais especificamente cerca de 5 vezes superior em relação a quantidade de Au presente no catalisador sintetizado pelo método de DP.

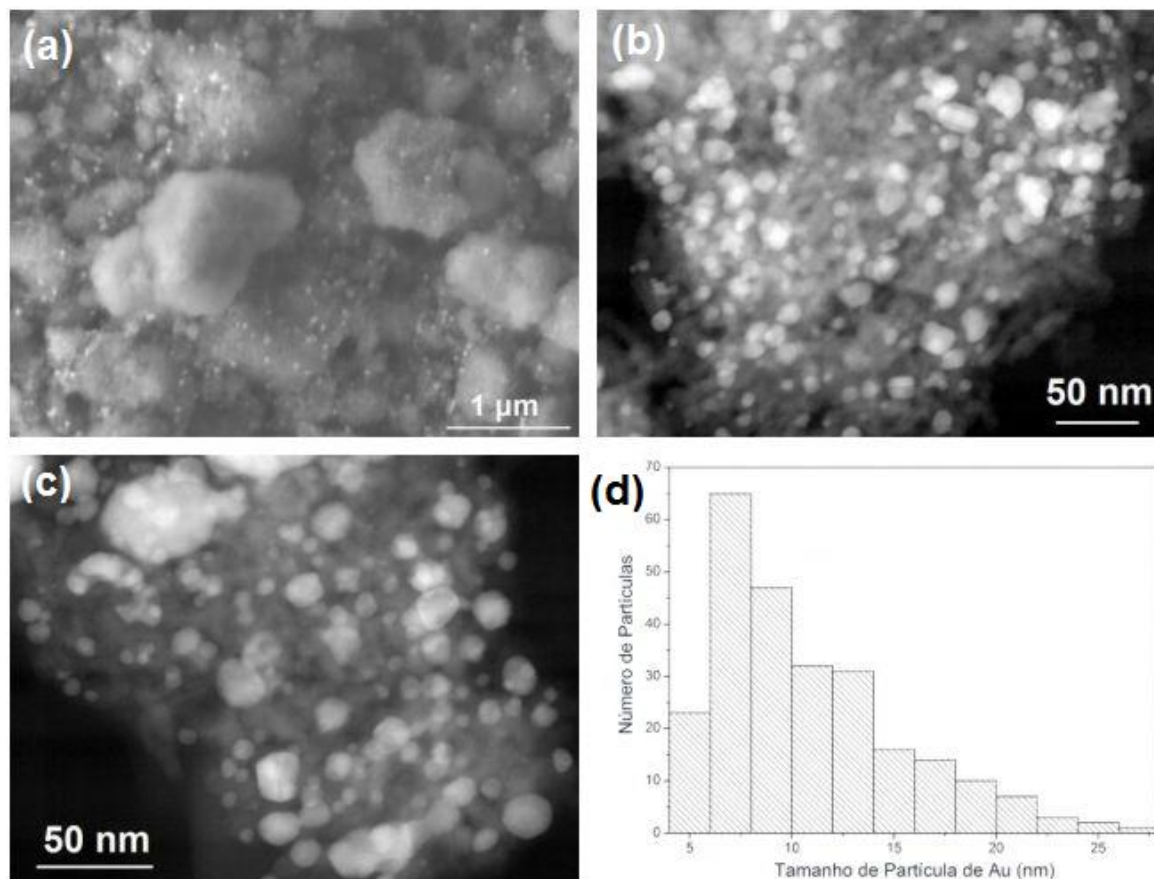


Figura 19: Imagens de MEV (a), de MET (b) e (c) e histograma de distribuição do tamanho de partículas de Au (d) do catalisador Au/TiO₂-PM.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 19-b e c apresenta as imagens de MET da amostra de Au/TiO₂-PM. Nestas imagens, é possível identificar uma grande discrepância entre os tamanhos de partículas metálicas. Além disso, nota-se que as partículas metálicas não estão homogeneamente dispersas sobre o suporte, visto que muitas delas encontram-se aglomeradas. Com base na medição de 251 partículas de ouro, o diâmetro médio das partículas foi de 10,81 nm e o desvio padrão foi de 4,51 de nm. A Figura 19-d mostra o histograma de distribuição de tamanho das partículas de Au. O

diâmetro das partículas variou no intervalo de 4 a 28 nm e houve predominância de partículas com diâmetro entre 6 e 10 nm.

Comparando os dados obtidos para os catalisadores de Au suportados em TiO_2 , observa-se que o método de deposição precipitação apresentou partículas menores, mais bem dispersas e com menor variação de tamanho, quando comparadas àquelas sintetizadas pelo método de poliol modificado.

Em resumo, os dados obtidos para os catalisadores à base de CeO_2 foram poucos conclusivos em relação à distribuição de tamanho e dispersão das partículas sobre o suporte. Já os catalisadores suportados em MnO_2 e TiO_2 , foi possível concluir que as amostras sintetizadas pelo método de deposição precipitação apresentaram melhor distribuição, menor tamanho e variação entre os tamanhos de partículas de ouro. Uma possível explicação para estas diferenças está associada ao pré-tratamento que é realizado antes da reação se processar nos catalisadores de Au sintetizados pelo métodos de poliol modificado. Para a remoção do PVP presente nessas amostras, as mesmas são aquecidas a temperaturas de 450 °C em atmosfera oxidante por uma hora, e, em seguida, são reduzidas em atmosfera de hidrogênio a mesma temperatura por uma hora. O pré-tratamento pode ter ocasionado a aglomeração de partículas menores, que são relativamente mais instáveis. Essa aglomeração poderia resultar em partículas maiores e menos dispersas.

5.2. Avaliação Catalítica

Testes catalíticos foram realizados para avaliar a conversão de CO na reação de PROX em função da temperatura. Primeiramente os catalisadores foram aplicados à oxidação total de CO, considerada uma reação modelo por possuir um único produto de reação, o CO_2 . Nestes testes, avaliou-se a atividade do catalisador na ausência de hidrogênio e estabeleceram-se os parâmetros para a reação de PROX. Em seguida, os catalisadores foram empregados na reação de PROX.

5.2.1. Oxidação de CO com Rampa de Temperatura

A oxidação de monóxido de carbono sobre os sete diferentes catalisadores e seus respectivos suportes foi avaliada em função da temperatura. Os resultados para os catalisadores sintetizados pelo método de deposição precipitação são mostrados na Figura 20 e na Figura 21 àqueles sintetizados pelo método poliol modificado. Na faixa de temperatura investigada, os suportes puros de CeO_2 e TiO_2 e o catalisador de $\text{Au/SiO}_2\text{-DP}$ apresentaram-se inativos para a oxidação total de CO. Devido à inatividade do catalisador de Au suportado em SiO_2 , a reação sobre o suporte puro não foi investigada. Em contraste com o desempenho dos óxidos puros, os catalisadores de Au/CeO_2 e Au/TiO_2 converteram de 85% a 100% de CO em temperaturas abaixo de 200 °C.

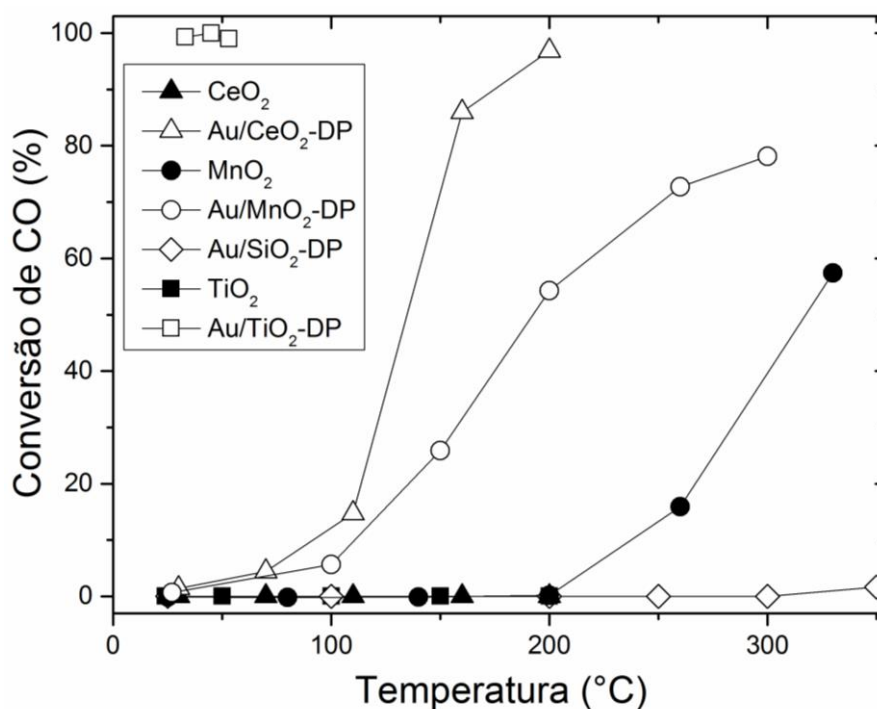


Figura 20: Conversão de CO na reação de oxidação total de CO com rampa de temperatura para os catalisadores de Au/suportes sintetizados pelo método de deposição precipitação.
Fonte: Arquivo pessoal.

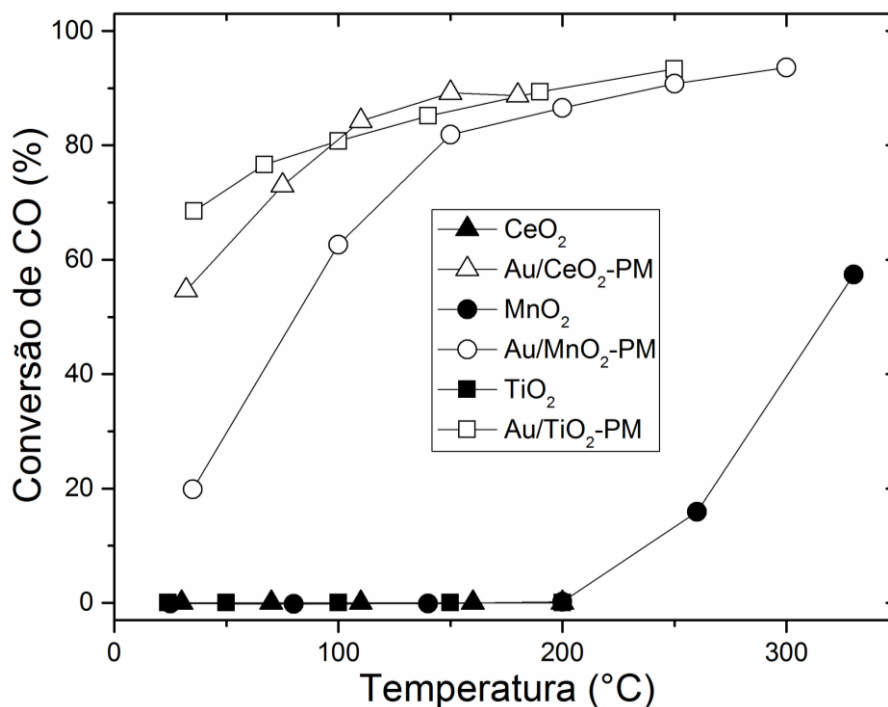


Figura 21: Conversão de CO na reação de oxidação total de CO com rampa de temperatura para os catalisadores de Au/suportes sintetizados pelo método poliol modificado.
Fonte: Arquivo pessoal.

Ao comparar os resultados dos catalisadores de ouro suportados sintetizados pelo método de deposição precipitação (Figura 20), observa-se que o catalisador suportado em TiO₂ apresentou desempenho muito superior em relação aos demais catalisadores. Em particular, o catalisador de Au/TiO₂-DP apresentou conversão total de CO em temperatura ambiente, já o catalisador de Au/CeO₂-DP converteu 15% de CO na temperatura de 110 °C, enquanto o catalisador de Au/MnO₂-DP converteu 6% de CO na mesma temperatura. Em temperaturas superiores a 110 °C há um acréscimo nas conversões de CO para os catalisadores suportados em CeO₂ e MnO₂, entretanto a tendência não se modificou. Em particular, o catalisador de CeO₂ apresentou conversão total a 200 °C, já o catalisador Au/MnO₂-DP converteu cerca de 50%. A superioridade do desempenho apresentado pelo catalisador de Au/TiO₂-DP pode ser justificada pelo tamanho das partículas de Au desse material (2,31 nm e desvio padrão de 0,44 nm), que é menor que o das partículas dos catalisadores de CeO₂ e MnO₂. A diferença de conversão entre as amostras de Au/CeO₂-DP e Au/MnO₂-DP pode estar relacionada com: (1) a área específica do catalisador, sendo o catalisador de CeO₂ o que apresenta a maior área de troca, (2) o

tamanho das partículas do suporte, que, como pôde ser observado nas imagens de MET, são da ordem de nanômetros para o óxido de cério, e/ou (3) a interação metal-suporte. Como mencionado na seção 2.4, a interação metal/suporte para a oxidação de CO é fortemente dependente da natureza da interação entre as partículas de Au e o suporte (BAMWENDA et al., 1997; BION et al., 2008; BOCCUZZI et al., 1996). Além disso, segundo Chang e colaboradores (2006), suportes com tamanho de partículas da ordem de nanômetros podem favorecer a difusão de espécies ouro para o interior do poro do suporte durante a preparação do material (CHANG et al., 2006).

Os catalisadores de ouro suportados sintetizados pelo método PM (Figura 21), apresentaram a mesma tendência dos catalisadores sintetizados pelo método DP em baixas temperaturas. Entretanto, em temperaturas superiores a 100 °C, não houve diferença significativa na conversão de CO para os catalisadores de Au/CeO₂-PM e Au/TiO₂-PM. Esse comportamento pode ser justificado pelo diâmetro médio das partículas de Au do catalisador de Au/TiO₂-PM (10,81 ± 4,51 nm). Já para o catalisador Au/MnO₂-PM houve um aumento na conversão de CO, se igualando aos demais em temperaturas acima de 150 °C.

Ao comparar os resultados dos catalisadores de ouro suportados em CeO₂, observa-se que o catalisador de Au/CeO₂-PM apresentou um desempenho superior em relação ao catalisador de Au/CeO₂-DP. Em particular, na temperatura de 110 °C, enquanto o catalisador de Au/CeO₂-DP converteu 15% de CO, a conversão do catalisador de Au/CeO₂-PM foi de 84%. Uma possível explicação para esta diferença pode estar associada à carga metálica dos catalisadores de Au/CeO₂. A quantidade de ouro presente no catalisador sintetizado pelo método de poliol modificado é cerca de quatro vezes superior à do catalisador preparado pelo método de deposição precipitação. Uma maior quantidade de metal proporciona uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação. Em função do aumento do número de sítios ativos, a reação pode ser favorecida, aumentando-se a taxa de reação numa dada temperatura.

Comportamento semelhante ao dos catalisadores suportados em CeO₂ foi observado para os catalisadores de ouro suportados em MnO₂. Na temperatura de 100 °C, por exemplo, enquanto o catalisador de Au/MnO₂-DP converteu 6% de CO, o catalisador de Au/MnO₂-PM converteu 63%. As conversões observadas para os

catalisadores de ouro ancorado nos suportes de MnO_2 são muito superiores aquela observada para o óxido puro. A conversão de CO sobre o suporte de MnO_2 iniciou-se em temperaturas superiores a 200 °C. O desempenho relativamente melhor do catalisador sintetizado pelo método de PM pode estar relacionado à maior quantidade de ouro presente nessa amostra, quando comparada àquela do catalisador sintetizado pelo método de DP.

Diferentemente, para os catalisadores suportados em TiO_2 observa-se uma tendência oposta, visto que o catalisador sintetizado pelo método de deposição precipitação apresentou desempenho muito superior em relação ao do catalisador sintetizado pelo método de poliol modificado. Em particular, o catalisador de Au/TiO_2 -DP apresentou conversão total de CO em temperatura ambiente, já o catalisador de Au/TiO_2 -PM converteu 68% de CO na mesma temperatura. A diferença de conversão entre as duas amostras pode ser explicada pelo tamanho de partícula de ouro dos catalisadores. Por um lado, o catalisador de Au/TiO_2 -DP apresentou diâmetro médio de partícula de 2,31 nm e desvio padrão de 0,44 nm, e, por outro lado, o diâmetro médio das partículas de Au do catalisador de Au/TiO_2 -PM e o desvio padrão foram de 10,81 nm e 4,51 nm, respectivamente. A presença de partículas menores e homogeneamente distribuídas sobre o suporte pode ter contribuído para o desempenho relativamente melhor do catalisador de Au/TiO_2 -DP. Além disso, uma possível remoção incompleta do PVP nas condições de pré-tratamento empregadas pode ter contribuído para o desempenho relativamente pior do catalisador de TiO_2 -PM.

Nas condições estudadas, em 100 °C, a reação de conversão de CO seguiu a seguinte ordem: Au/TiO_2 -DP \gg Au/CeO_2 -PM \approx Au/TiO_2 -PM $>$ Au/MnO_2 -PM $>$ Au/CeO_2 -DP $>$ Au/MnO_2 -DP $>$ $\text{MnO}_2 \approx \text{Au/SiO}_2$ -DP $\approx \text{CeO}_2 \approx \text{TiO}_2$. Segundo Schubert e colaboradores (2001), a atividade de catalisadores de Au / MeO_x depende sensivelmente do material de suporte. Foi sugerido que a elevada atividade observada para catalisadores de Au / MeO_x com óxidos facilmente redutíveis resulta de efeitos cooperativos de suporte, como, por exemplo, a sua propensão para fácil adsorção e a capacidade de armazenamento de oxigênio (SCHUBERT et al., 2001).

Os melhores desempenhos dos catalisadores com fase ativa nanoestruturada frente aos dos respectivos óxidos puros estão associados à

capacidade das nanoestruturas metálicas de adsorver/dessorver a molécula de CO em sua superfície, facilitando assim a sua oxidação pelo oxigênio da estrutura e/ou pelo oxigênio do fluxo de alimentação do reator (BAMWENDA et al., 1997; BION et al., 2008; BOCCUZZI et al., 1996).

5.2.2. Oxidação preferencial de CO com Rampa de Temperatura

Avaliou-se a conversão de monóxido de carbono sobre os catalisadores e suportes na presença do hidrogênio no intervalo de temperatura entre 25 e 200 °C, e os resultados são apresentados na Figura 22, para os catalisadores sintetizados pelo método de deposição precipitação, e na Figura 23 para os catalisadores sintetizados pelo método de poliol modificado.

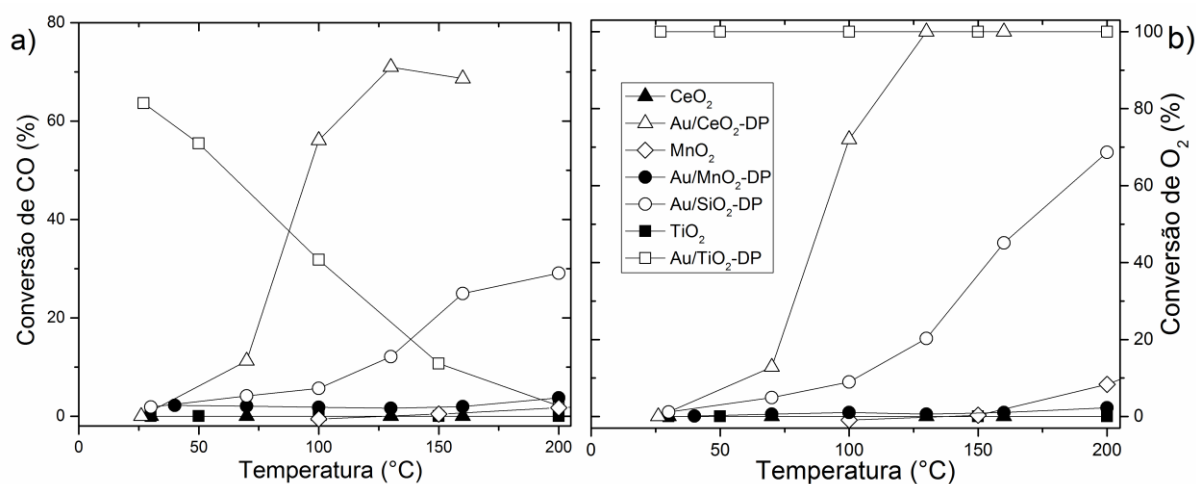


Figura 22: Conversão de (a) CO e (b) O₂ na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores sintetizados pelo método de deposição precipitação.

Fonte: Arquivo pessoal.

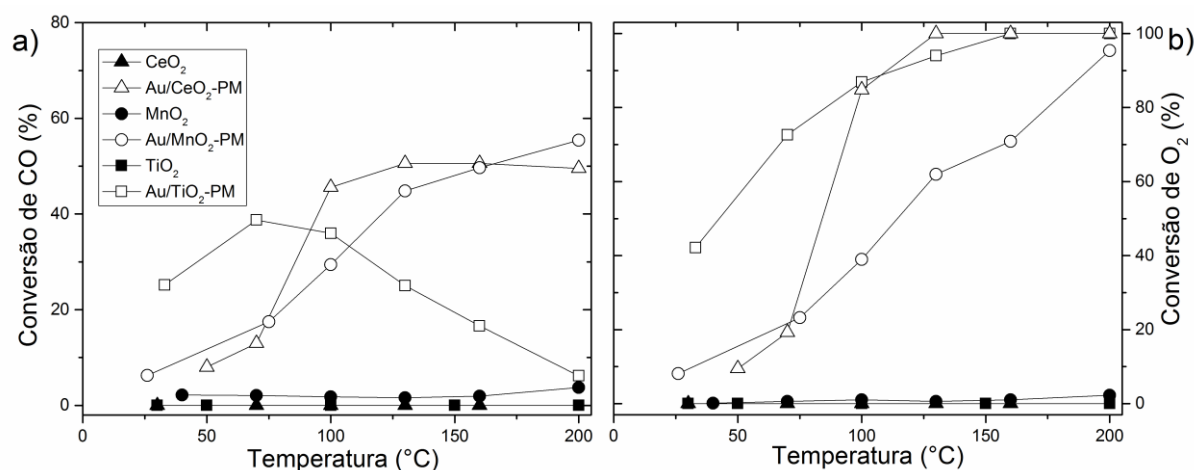


Figura 23: Conversão de (a) CO e (b) O₂ na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores sintetizados pelo método de poliol modificado.

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como para a oxidação total do CO, os 2 suportes analisados, CeO₂ e TiO₂ e o catalisador Au/SiO₂-DP foram inertes para a reação de PROX. Além desses, o suporte de MnO₂ também não apresentou atividade na reação de interesse. Os catalisadores de nanopartículas de Au suportados nos óxidos CeO₂, MnO₂ e TiO₂ apresentaram-se ativos para a oxidação preferencial de CO desde a temperatura ambiente até cerca de 200 °C.

Uma análise mais detalhada da conversão de CO em função da temperatura mostra que os catalisadores de nanopartículas de ouro suportados em TiO₂ se mostraram mais ativos em temperatura ambiente, porém a atividade caiu com o aumento da temperatura. Para o catalisador sintetizado pelo método de deposição precipitação, a conversão de CO em temperatura ambiente foi de 64% e diminuiu drasticamente a 200 °C, chegando em 0%. Além disso, com o aumento da temperatura, o catalisador de Au/TiO₂-DP favoreceu a reação indesejada de oxidação de hidrogênio a H₂O (reação 2.1). O desempenho reacional do catalisador sintetizado pelo método de poliol modificado seguiu uma tendência próxima à do catalisador preparado pelo método de deposição precipitação. Em temperatura ambiente o catalisador de Au/TiO₂-PM apresentou conversão de CO de 25%, atingindo cerca de 40% em 70 °C. Após esse máximo, a conversão de CO diminuiu ao passo que aumentou a conversão de H₂ à água, visto pelo aumento do consumo de O₂. Dessa

forma, pode-se concluir que os catalisadores à base de óxido de titânio não foram seletivos para a reação de PROX.

Os catalisadores de ouro suportados em CeO_2 e MnO_2 apresentaram melhor desempenho para a reação de PROX. Para facilitar a visualização dos mesmos, os quatro catalisadores de interesse foram apresentados separadamente. A Figura 24 e a Figura 25 apresentam a conversão de CO e a seletividade à CO_2 , respectivamente, para os catalisadores de Au/CeO_2 e Au/MnO_2 .

Diferente dos catalisadores de ouro suportados em TiO_2 , os suportados em CeO_2 apresentaram atividade relativamente baixa na oxidação de CO em temperatura ambiente. Entretanto, tiveram suas atividades continuamente aumentadas desde a temperatura ambiente até cerca de 130 °C. Mais especificamente, nesta temperatura, o catalisador de $\text{Au/CeO}_2\text{-DP}$ atingiu a máxima conversão de CO, equivalente a 71%. Na mesma temperatura, o catalisador de $\text{Au/CeO}_2\text{-PM}$ converteu 50% de CO. Após este ponto máximo, a conversão de CO sobre ambos os catalisadores decaiu levemente com o aumento da temperatura.

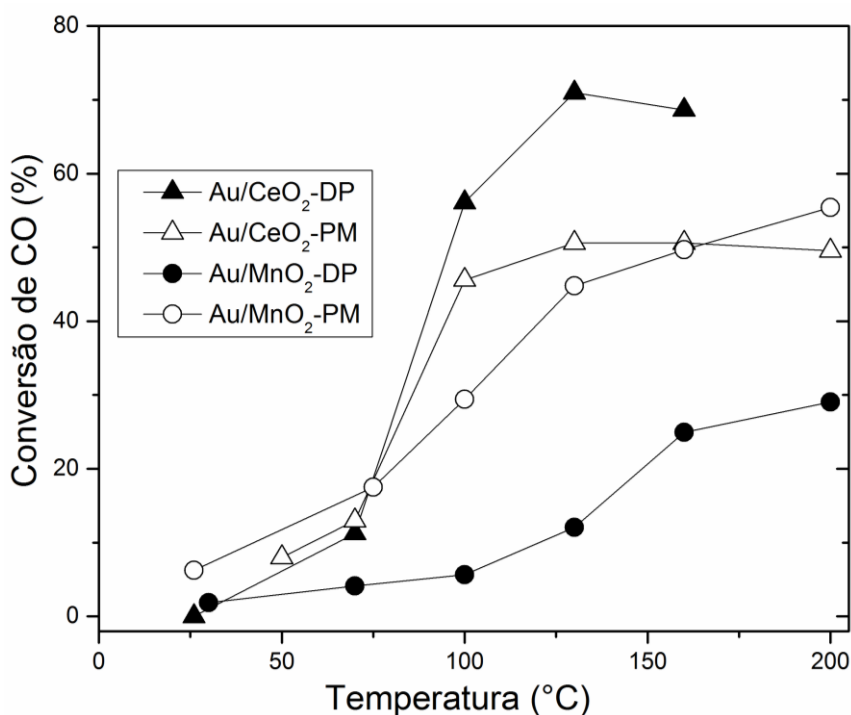


Figura 24: Conversão de CO na reação de oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio com rampa de temperatura para os catalisadores com melhor desempenho.
Fonte: Arquivo pessoal.

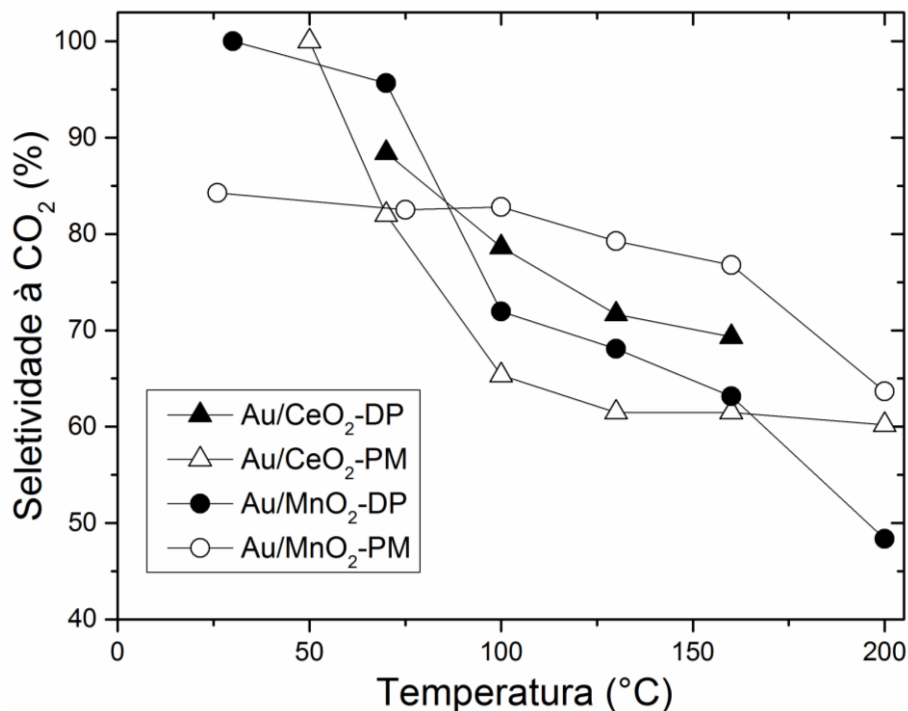


Figura 25: Seletividade à CO₂ na reação de PROX com rampa de temperatura para os catalisadores com melhor desempenho.
Fonte: Arquivo pessoal.

Ao comparar os desempenhos dos catalisadores de ouro suportados em CeO₂, observa-se que eles foram próximos. Entretanto, o desempenho do catalisador preparado pelo método de deposição-precipitação foi superior ao do catalisador preparado pelo método de poliol modificado. Em particular, o catalisador de Au/CeO₂-DP foi ativo em menores temperaturas e foi mais seletivo à formação de CO₂. A seletividade para ambos, segundo a Figura 25, a 130 °C foi de 71% para o catalisador Au/CeO₂-DP e de 61% para o catalisador de Au/CeO₂-PM.

Com os catalisadores de nanopartículas de ouro suportados em MnO₂, a conversão máxima sobre a amostra sintetizada pelo método de DP ocorreu em 200°C, com conversão de CO de 29%; já o catalisador sintetizado pelo método de PM apresentou 55% de conversão de CO na mesma temperatura. Ou seja, em 200 °C o desempenho do catalisador Au/MnO₂-PM foi superior em relação ao do catalisador Au/MnO₂-DP. Uma possível explicação para esta diferença seria a elevada porcentagem mássica de ouro presente no catalisador Au/MnO₂-PM, quando comparada a do catalisador sintetizado por deposição precipitação. Até cerca de 90°C

o catalisador Au/MnO₂-DP foi mais seletivo à formação de CO₂ que o catalisador Au/MnO₂-PM. Entretanto, em temperaturas superiores a 90 °C a ordem de seletividade dos dois catalisadores foi invertida. Em 130 °C a seletividade à formação de CO₂ foi de 79% para o catalisador Au/MnO₂-PM e 68% para o catalisador sintetizado por deposição precipitação.

Todos os catalisadores que apresentaram atividade na reação de PROX, apresentaram suas seletividades reduzidas com o aumento da temperatura. O O₂ presente na alimentação continuou a ser consumido, como podem ser vistos na Figura 22-b e na Figura 23-b, mas ao invés de oxidar o CO a CO₂, oxidou o H₂ a H₂O. Isso ocorreu porque aumentando-se a temperatura, a formação de H₂O é termodinamicamente favorecida (LAGUNA et al., 2010). A reação de oxidação do H₂ é uma reação paralela indesejada, que ocasiona um consumo de H₂ (que se quer concentrar) e desfavorece a ocorrência da reação de interesse (oxidação de CO).

Os resultados acima indicam que o material do suporte influencia criticamente a seletividade da reação de PROX. Nas condições estudadas, em 160°C, os catalisadores suportados em diferentes óxidos podem ser ordenados na seguinte sequência de conversão de CO para a PROX: Au/CeO₂-DP > Au/CeO₂-PM ≈ Au/MnO₂-PM > Au/MnO₂-DP > Au/TiO₂-DP > Au/TiO₂-PM > Au/SiO₂-DP ≈ MnO₂ ≈ CeO₂ ≈ TiO₂. A superioridade dos catalisadores de nanopartículas de ouro suportados em CeO₂, em comparação com os demais materiais, pode ser explicada devido à sua possibilidade de liberação e armazenagem de oxigênio. Esta propriedade reversível, é um das características-chave para o sucesso dos sistemas de Au/CeO₂ em catálise heterogênea (CARGNELLO et al., 2010). Em 160 °C, nas condições investigadas, a seletividade à formação do produto desejado, CO₂, pode ser ordenada seguindo a sequência: Au/MnO₂-PM > Au/CeO₂-DP > Au/MnO₂-DP ≈ Au/CeO₂-PM. Sendo assim, o catalisador de Au/CeO₂-DP apresentou melhor conversão a CO na reação de PROX, porém, o catalisador de Au/MnO₂-PM foi mais seletivo na reação estudada. Esse fato também foi reportado no trabalho de Chang e colaboradores (2006).

5.2.3. Análise Termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas dos sete catalisadores de nanopartículas de ouro suportados nos quatro diferentes óxidos, CeO_2 , MnO_2 , SiO_2 e TiO_2 , pós-reação. Os resultados para as amostras sintetizadas pelo método de deposição precipitação e poliol modificado estão apresentados nas Figura 26 a e b, respectivamente. Analisando-se as curvas de perda de massa percentual para todos os catalisadores, observou-se perda máxima inferior a 9%.

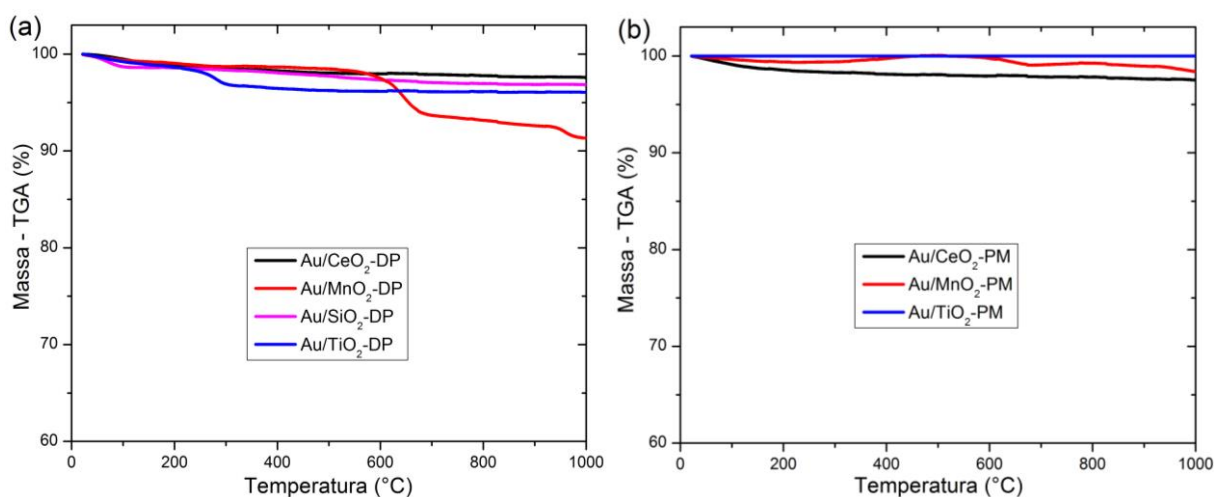


Figura 26: Resultados da análise termogravimétrica pós reação para os catalisadores: (a) Au/CeO₂-DP, Au/MnO₂-DP, Au/SiO₂-DP e Au/TiO₂-DP e (b) Au/CeO₂-PM, Au/MnO₂-PM e Au/TiO₂-PM. Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando-se os resultados obtidos observa-se semelhança nas curvas para os catalisadores suportados em CeO_2 sintetizados pelos métodos de DP e PM e no catalisador Au/SiO₂-DP. A maior perda mássica, cerca de 2%, ocorreu antes de 200 °C. Essa perda de massa provavelmente foi decorrente de umidade nas amostras. Em temperaturas acima de 200 °C até 1000 °C (temperatura final do ensaio), os catalisadores não apresentaram perdas significativas de massa. Portanto, pode-se concluir que os mesmos não apresentaram deposição de carbono sobre suas superfícies.

A análise termogravimétrica da amostra Au/TiO₂-DP, apresentada na Figura 26-a, mostra uma primeira perda mássica desde temperatura ambiente até cerca de 300 °C. A queda na porcentagem de massa da amostra deve ter ocorrido devido, principalmente, a umidade presente na amostra. A umidade da amostra deve ser proveniente da etapa de reação. Em temperaturas mais elevadas evidenciou-se que a oxidação de H₂ a H₂O ocorreu em detrimento da oxidação preferencial de CO a CO₂. Por outro lado, para o catalisador de Au/TiO₂-PM (Figura 26-b), não houve perda de massa detectável na amostra analisada. Essa amostra foi mais seletiva à conversão de CO a CO₂ que a anterior, o que pode ter resultado em uma menor quantidade de umidade na amostra de Au/TiO₂-PM em relação à amostra de Au/TiO₂-DP. Isso poderia explicar a ausência de perda de massa significativa relativa à umidade da amostra.

Analisando-se os perfis termogravimétricos dos catalisadores de ouro suportados em MnO₂ sintetizados pelos métodos de DP e PM, mostrados na Figura 26-a e b, respectivamente, observa-se maior perda mássica para o primeiro, cerca de 9%, enquanto para o segundo a perda foi menos drástica, por volta de 2%. Ambos os catalisadores apresentaram perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, sendo essa possivelmente atribuída à perda de umidade nas amostras. Em temperaturas superiores a 200 °C os dois catalisadores se comportaram de formas bem distintas. Devido à perda de massa mais significativa do catalisador Au/MnO₂-DP, o mesmo foi apresentado separadamente na Figura 27. Para analisar as exatas temperaturas de variação mássica, plotou-se no gráfico a derivada da massa pelo tempo de experimento. A segunda perda mássica, que ocorreu em cerca de 630 °C, pode ter ocorrido devido a perda de carbono, através da sua oxidação, ou devido a transformação do suporte de MnO₂ em Mn₂O₃. Há ainda uma terceira perda mássica nessa amostra, em 950 °C. Essa última perda de massa do catalisador ocorreu, provavelmente, devido à transformação do Mn₂O₃ em Mn₃O₄. Os picos presentes na amostra de MnO₂ sintetizado por DP também foram reportados por Qian e colaboradores (2013). No trabalho citado, fez-se o ensaio de análise termogravimétrica de MnCO₃ com o objetivo de avaliar a temperatura de perdas mássicas (QIAN et al., 2013). Na análise termogravimétrica do catalisador de Au/MnO₂-PM, entre as temperaturas de 400 e 600 °C há um pequeno ganho de massa

na amostra. Esse ganho aparente pode ter sido causado pela oxidação do suporte MnO_2 ou a oxidação de algum possível resquício de PVP.

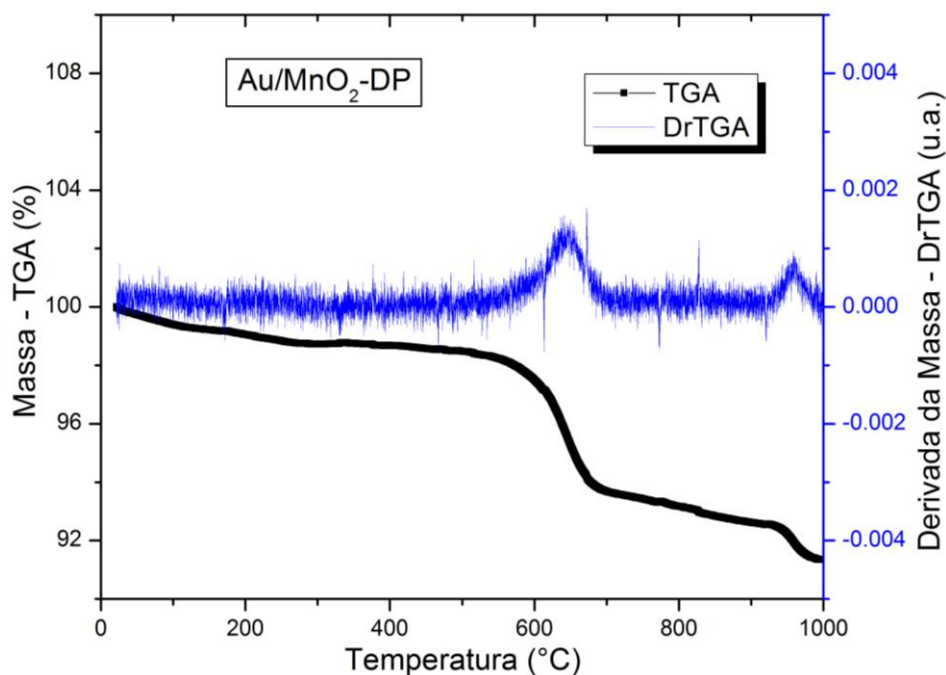


Figura 27: Resultado da análise termogravimétrica pós reação para o catalisador Au/MnO₂-DP.
Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.4. Estabilidade de Au/CeO₂-DP na Reação de Oxidação Preferencial de CO

Avaliou-se a estabilidade do material que se mostrou mais promissor para a reação de PROX. Com base nos testes catalíticos de conversão de CO em função do aumento da temperatura, apresentando no item 5.2.2, investigou-se a estabilidade do catalisador de Au/CeO₂-DP. Para os testes de estabilidade, a temperatura foi fixada em 150 °C, onde se obteve elevada conversão de CO. A Figura 28 mostra a evolução da reação de PROX durante 24 horas de experimento. Pode-se observar que houve um pequeno aumento na conversão de CO ao longo do tempo. Desconsiderando o primeiro ponto, a conversão de CO aumentou de 76% para 82%, cerca de 8%, em 24 horas de reação. Por outro lado, a conversão de oxigênio

manteve-se constante em torno de 100%. A Figura 29 mostra a seletividade ao produto de interesse formado, dióxido de carbono, e ao produto indesejado, metano. Nota-se que ambas as seletividades aumentam com o tempo. Em aproximadamente 3 horas de reação, nas condições reacionais investigadas, as seletividades a CO_2 e CH_4 formados eram de 69% e 1%, respectivamente. No entanto, em aproximadamente 20 horas de reação a seletividade a CO_2 e CH_4 passou para 73% e 14%, respectivamente. O metano é formado através da reação de metanação do CO (equação 2.6) e é considerado um subproduto indesejado na reação, pois para cada mol de CH_4 formado, consome-se 3 mols de H_2 .

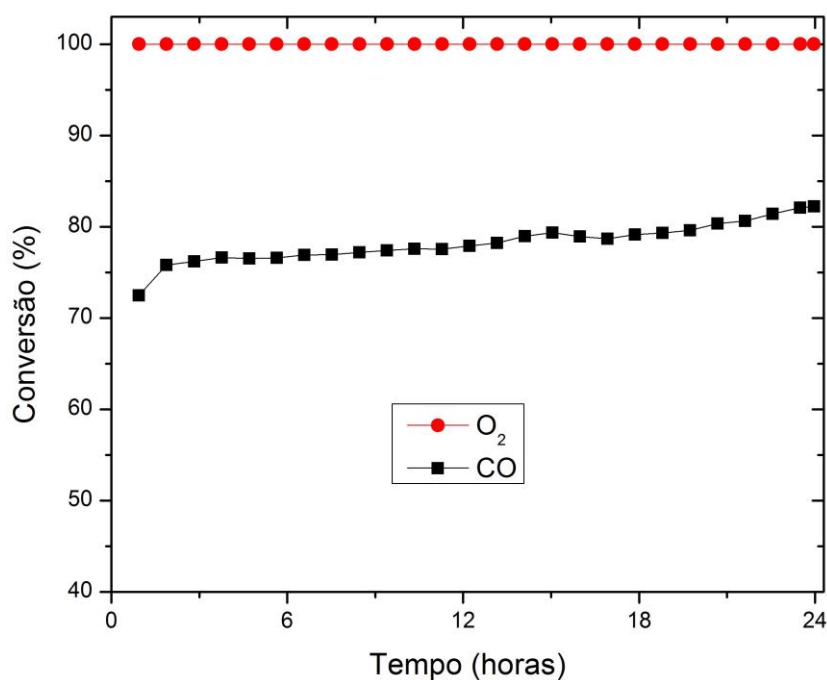


Figura 28: Reação de estabilidade de PROX (a) conversão à CO e O_2 pelo tempo e (b) mols de produto formado por mols de reagente alimentado.

Fonte: Arquivo pessoal.

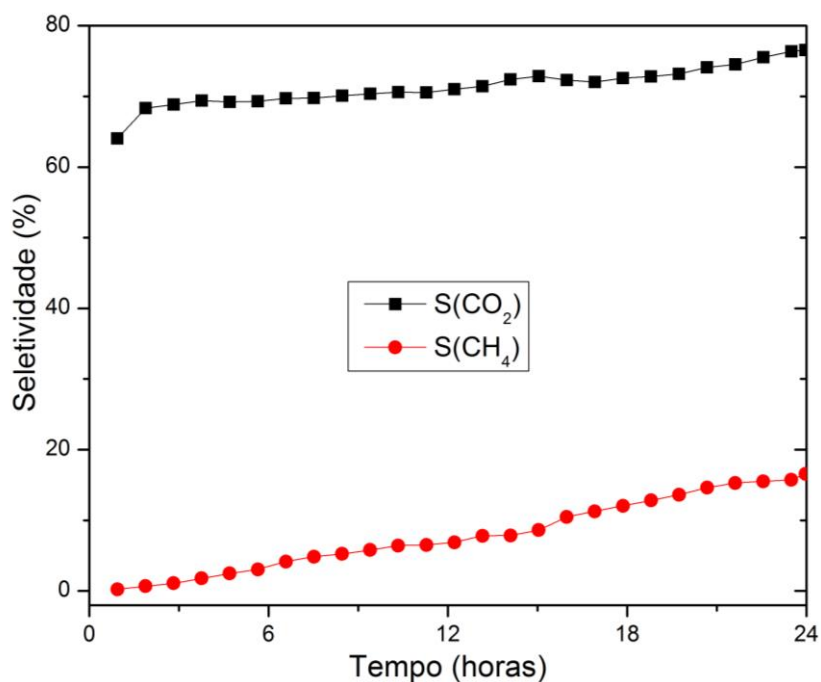


Figura 29: Seletividade aos produtos formados na reação de estabilidade de PROX pelo tempo.
Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 30 apresenta a perda percentual mássica da amostra de Au/CeO₂-DP utilizada na reação de estabilidade de PROX por 24 horas. O perfil do gráfico é igual ao das outras duas amostras de Au/CeO₂ utilizadas nas reações de rampa de temperatura (Figura 26-a e b). Observa-se pela curva da derivada da massa uma pequena oscilação por volta de 100 °C, ponto onde ocorreu a maior perda mássica, por volta de 3%. Essa perda provavelmente ocorreu devido a umidade possivelmente presente na amostra. Acima desse ponto, o catalisador não apresentou perda de massa expressiva. Pode-se concluir assim que a amostra analisada não apresentou deposição de carbono sobre sua superfície.

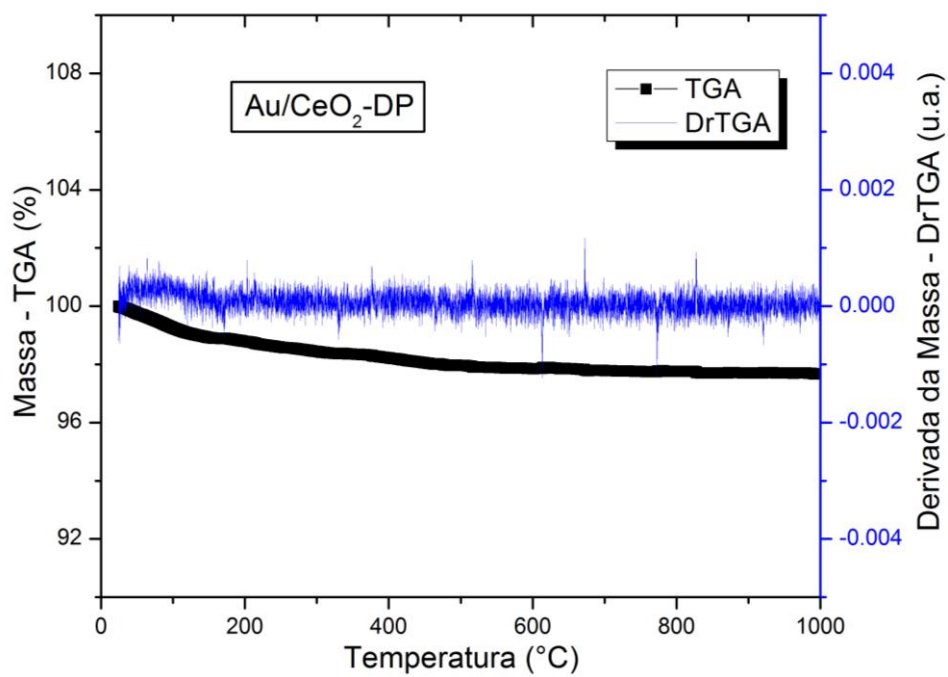


Figura 30: Resultado da análise termogravimétrica da reação de estabilidade de PROX para o catalisador Au/CeO₂-DP.
Fonte: Arquivo pessoal.

6. CONCLUSÕES

Com base nos dados experimentais obtidos neste trabalho, destacam-se as seguintes evidências:

- Os catalisadores de nanopartículas de ouro suportados em CeO₂, MnO₂ e TiO₂ apresentaram redução da intensidade dos picos de consumo de H₂ nos ensaios de TPR em relação ao perfil dos óxidos puros. Esses catalisadores, com exceção Au/MnO₂-DP, apresentaram menor consumo de H₂ em relação aos óxidos puros. Essa diminuição no consumo de gás redutor, indica uma possível redução desses catalisadores em temperatura ambiente;
- Os catalisadores suportados em MnO₂ e TiO₂ sintetizados pelo método de DP apresentaram menores tamanhos de partícula e uma distribuição mais estreita de partículas de ouro sendo, portanto, superiores aos análogos sintetizados por PM;
- Os catalisadores de ouro suportados em CeO₂, MnO₂ e TiO₂ foram ativos para as reações de oxidação de CO total e preferencial;
- A maior conversão de CO em temperatura ambiente na oxidação de CO foi obtida com catalisadores de nanopartículas de Au suportados em TiO₂, que apresentaram conversão total a temperatura ambiente;
- Em 100 °C, a reação de conversão de CO seguiu a seguinte ordem: Au/TiO₂-DP >> Au/CeO₂-PM ≈ Au/TiO₂-PM > Au/MnO₂-PM > Au/CeO₂-DP > Au/MnO₂-DP > MnO₂ ≈ Au/SiO₂-DP ≈ CeO₂ ≈ TiO₂;
- Os catalisadores de ouro suportados em CeO₂ foram mais ativos e seletivos à oxidação de monóxido de carbono na reação de PROX, em particular, o catalisador sintetizado pelo método de deposição precipitação foi superior ao sintetizado por poliol modificado;
- Em 160 °C, nas condições investigadas, os catalisadores foram ordenados na seguinte sequência de conversão de CO para a PROX: Au/CeO₂-DP > Au/CeO₂-PM ≈ Au/MnO₂-PM > Au/MnO₂-DP > Au/TiO₂-DP > Au/TiO₂-PM > Au/SiO₂-DP ≈ MnO₂ ≈ CeO₂ ≈ TiO₂. Entre eles, os mais seletivos à CO₂, foram

ordenados seguindo a sequencia: Au/MnO₂-PM > Au/CeO₂-DP > Au/MnO₂-DP ≈ Au/CeO₂-PM;

- Após a reação os catalisadores apresentaram baixa porcentagem de perda mássica, não ocorrendo perda considerável em temperaturas condizentes com a presença de carbono nas amostras;
- O catalisador mais promissor para a reação de PROX, Au suportado em CeO₂ pelo método DP, apresentou conversão de CO a CO₂ ao longo de 24 horas. Entretanto, houve a formação paralela de metano, resultante da reação de metanação de CO, que é um produto indesejável na reação.

7. 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.

ANDREEVA, D. et al. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 72, n. 1-2, p. 51–57, 2002.

AZAR, M. et al. Insights into activation, deactivation and hydrogen-induced promotion of a Au/TiO₂ reference catalyst in CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 2, p. 307–312, 2006.

BAMWENDA, G. R. et al. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. v. 44, p. 83–87, 1997.

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.

BOCCUZZI, F. et al. FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over copper supported on ZnO and TiO₂. 1. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3617–3624, 1996.

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.

CHANG, L. H.; SASIREKHA, N.; CHEN, Y. W. Au/MnO₂-TiO₂ catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen stream. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 11, p. 1702–1710, 2007.

CHANG, L.-H. et al. Preferential Oxidation of CO in H₂ Stream over Au/MnO₂ -CeO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 14, p. 4927–4935, 2006.

DATE, M.; HARUTA, M. Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 2, p. 221–224, 2001.

GARCIA, S. R. (UFSCAR). **Catalisadores de Co/Al₂O₃ para reforma a vapor do**

etanol: Estudo do efeito do método de preparação. [s.l.] UFSCar, 2009.

GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 5, p. 389–399, 2002.

GRISEL, R. J. H.; NIEUWENHUYS, B. E. Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 48–59, 2001.

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.

GUZMAN, J. et al. CO oxidation catalyzed by supported gold: Cooperation between gold and nanocrystalline rare-earth supports forms reactive surface superoxide and peroxide species. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 30, p. 4778–4781, 2005.

HARUTA, M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0.DEG.C. **Chemistry Letters**, n. 2, p. 405–408, 1987.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997.

HARUTA, M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. **Chemical Record**, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003.

HARUTA, M.; DATÉ, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 427–437, 2001.

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

HOU, T. et al. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts in a micro-channel reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 149–155, 2014.

HUTCHINGS, G. J.; HARUTA, M. A golden age of catalysis: A perspective. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1-2, p. 2–5, 2005.

JIA, J. et al. Selective Hydrogenation of Acetylene over Au/Al₂O₃ Catalyst. **The**

Journal of Physical Chemistry B, v. 104, n. 47, p. 11153–11156, nov. 2000.

KRUMPELT, M. et al. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. **Catalysis Today**, v. 77, n. 1-2, p. 3–16, 2002.

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.

LIU, X. et al. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

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

QIAN, K. et al. Author's personal copy Structure – activity relationship of CuO / MnO₂ catalysts in CO oxidation. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 357–363, 2013.

SCHMAL, M. **Catálise 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.

SUN, J.; WANG, Y. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1078–1090, 4 abr. 2014.

TANG, H. et al. Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and Nonoxides. **Journal of the American Chemical Society**, p. jacs.5b11306, 2015.

WANG, L. C. et al. Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 204–212, 2009.

WANG, L.-C. et al. MnO₂ Nanorod Supported Gold Nanoparticles with Enhanced Activity for Solvent-free Aerobic Alcohol Oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 6981–6987, 2008.

XU, R. et al. Surface structure effects in nanocrystal MnO₂ and Ag / MnO₂ catalytic oxidation of CO. v. 237, p. 426–430, 2006.

ZANELLA, R. et al. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 31, p. 7634–7642, ago. 2002.

ZHANG, H. et al. Enhanced Interactions between Gold and MnO₂ Nanowires for Water Oxidation: A Comparison of Different Chemical and Physical Preparation Methods. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 9, p. 2049–2057, 2015.

ZUO, Z.; FU, Y.; MANTHIRAM, A. Novel Blend Membranes Based on Acid-Base Interactions for Fuel Cells. **Polymers**, v. 4, n. 4, p. 1627–1644, 2012.