

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

**Catalisadores de Au suportados aplicados à oxidação preferencial
do CO: influência da interação entre Au e Fe nos sítios ativos**

Karen Niége Franke

São Carlos– SP

2017

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

**Catalisadores de Au suportados aplicados à oxidação preferencial
do CO: influência da interação entre Au e Fe nos sítios ativos**

Karen Niége Franke

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^a. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares

São Carlos – SP
2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
KAREN NIÉGE FRANKE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM
07 DE ABRIL DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:



Adriana Paula Ferreira Palhares
Orientadora, UFSCar



Cristiane Barbieri Rodella
LNLS



Priscila Destro
UFSCar



José Maria Corrêa Bueno
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Hedy e Renato, pelo amor e carinho incondicionais e serem responsáveis pela minha formação como pessoa.

Ao João Vítor, por ser meu grande amor, companheiro de trabalho e parceiro na vida durante os últimos sete anos.

Às amigas mais tops de Santa Maria: Andressa Apio, Andressa Marchesan, Caroline, Júlia, Martina, Taís e Tanisa. Saudades de todas e obrigada por serem amigas sinceras e espero que perdoem a distância e ausência durante o período do mestrado.

Ao Alexandre Baiotto pela companhia e amizade nos momentos bons e ruins, inclusive do Internacional.

A Adriana Ramon que está sempre por perto desde Santa Maria e sempre está disposta a ajudar e também a festejar.

Ao grupo de amigos Hakuna Mattata pelos momentos épicos e que ano após ano se mostra mais forte.

À Prof. Dra. Adriana, por toda paciência, atenção e dedicação em me ensinar e guiar durante todo o percurso do mestrado.

Ao Laboratório de Catálise onde o trabalho foi desenvolvido.

Aos colegas e colaboradores do LabCat, que formam um grupo de trabalho que gera amizades e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao LNLS pelo apoio técnico em análises.

RESUMO

Novas fontes de energia limpa têm sido estudadas, como o gás hidrogênio. Porém o monóxido de carbono, subproduto da sua produção, envenena a célula a combustível. Para atingir concentrações abaixo de 10 ppm, faz-se necessária a adição de uma etapa de reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO). Este trabalho se baseia no estudo do comportamento de catalisadores de ouro e ferro para a PROX-CO. Estudos apontam para uma elevada atividade e boa seletividade na PROX-CO com a combinação de Au e Fe em catalisadores, especialmente a baixas temperaturas, embora existam efeitos da interação ferro-ouro a serem esclarecidos. M. Haruta, H. Kung e I. Green propuseram mecanismos de reação onde o suporte desempenha um papel importante na PROX-CO, seja por suas vacâncias de O₂ na interface com as NPs de Au ou participando da adsorção de moléculas de CO. Desta forma os óxidos de ferro se tornam interessantes, pois são conhecidos por suas vacâncias de oxigênio e possuem alta mobilidade de oxigênio na sua rede que varia de acordo com a fase deste óxido metálico. Resultados com catalisadores de Au e/ou Fe suportados em γ -Al₂O₃ mostraram que variando a síntese, a interação e o estado de oxidação do Au e do Fe foram modificados. Ensaio para a PROX-CO com amostras previamente reduzidas se mostraram mais ativas possivelmente devido a formação de íons Au⁺/Au⁰ essenciais para ativação e oxidação do CO. Dos catalisadores testados, a amostra AuFeAl reduzida a 400°C se demonstrou mais promissora para a PROX-CO tanto pela conversão como pela seletividade. Posteriormente, catalisadores de ouro foram suportados nas fases hematita, goethita e magnetita de óxido de ferro obtidos a partir de diferentes métodos de preparação com diferentes tratamentos térmicos. Estes catalisadores apresentaram desempenho para PROX-CO bem distintos. O desempenho para os catalisadores de Au suportados em hematita se mostrou superior. Destaca-se o catalisador AuHSG que em torno de 110°C apresentou conversão de CO de 33% com seletividade a CO₂ aceitável (acima de 1:1 de conversões de CO e O₂ respectivamente).

Palavras-chave: célula combustível, oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO), ouro, ferro, fases de óxido de ferro

ABSTRACT

New sources of clean energy have been studied, such as hydrogen (H₂). Carbon monoxide, a subproduct of its production, poisons the fuel cell. To reach concentrations below 10 ppm, the addition of preferential CO oxidation reaction (PROX-CO) is required. This work is based on the study of behavior of gold and iron catalysts for PROX-CO. Studies point to high activity and good selectivity in PROX-CO with the combination of Au and Fe in catalysts, especially at low temperatures, although there are effects of the iron-gold interaction to be clarified. M. Haruta, H. Kung and I. Green have proposed mechanisms of reaction where the support plays an important role in PROX-CO, either by its O₂ vacancies at the interface with the Au NPs or by taking part in the adsorption of CO molecules. Iron oxides become interesting as they are known for their oxygen vacancies and have high oxygen mobility in their network that varies according to the phase of this metal oxide. Results with Au and/or Fe catalysts supported on γ -Al₂O₃ showed that varying the synthesis, interaction and oxidation state of Au and Fe were modified. Catalysis tests for PROX-CO with previously reduced samples were more active possibly due to the formation of Au⁺/Au⁰ ions essentials for the activation and oxidation of CO. AuFeAl sample reduced at 400°C was shown to be most promising for PROX-CO of the samples tested, due both conversion and selectivity. Subsequently, gold catalysts were supported in the phases hematite, goethite and magnetite of iron oxide obtained from different preparation methods with different thermal treatments. These catalysts presented very different performance for PROX-CO. The performance for hematite-supported Au catalysts was higher. The AuHSG catalyst, which at around 110°C, showed a 33% CO conversion with acceptable CO₂ selectivity (above 1:1 CO and O₂ conversions respectively).

Keywords: fuel cell, preferential oxidation of carbon monoxide (PROX-CO), gold, iron, iron oxide phases

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo de uma célula combustível de hidrogênio	17
Figura 2 - Esquema simplificado dos processos de oxidação do CO em corrente de H ₂	19
Figura 3 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por Bond e Thompson	24
Figura 4 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por Kung et al.	24
Figura 5 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por M. Haruta.....	25
Figura 6 - Espectros XPS para catalisadores Au/Fe ₂ O ₃	26
Figura 7 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por Costello et al.....	28
Figura 8 - Espectro IR em corrente com 1% CO em He sobre Au/TiO ₂	29
Figura 9 - Espectro IR em corrente com 2,5% ¹⁶ O ₂ sobre Au/TiO ₂	29
Figura 10 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por M. Kung et al.	30
Figura 11 – Catalisadores em nanotubos divididos em múltiplas camadas de Au/CeO ₂ /SiO ₂	31
Figura 12 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por M. Haruta	32
Figura 13 – Taxa reacional na reação de oxidação do CO para catalisadores de Au suportados.....	33
Figura 14 - Mecanismo reacional para a PROX-CO para nanopartículas de Au por I. Green et al.....	36
Figura 15 - Representação das células unitárias das fases hematita (a) goethita (b) e magnetita (c)	39
Figura 16 – Diagrama de fases do óxido de ferro dado por Darken e Gurry (1945) e representado por Muan (1958).....	40
Figura 17 - Métodos de preparação de catalisadores de Au suportados	43
Figura 18 - Concentrações relativas no equilíbrio de complexos de Au em uma solução 2,5.mM HAuCl ₄ calculadas com as constantes de adsorção de Nechayev e Nikolenko.....	45
Figura 19 – Mecanismos propostos para a oxidação do CO em catalisadores Au/Fe ₃ O ₄	47
Figura 20 - Síntese via impregnação de ferro sobre o suporte alumina e o catalisador AuAl.....	50
Figura 21 - Síntese via deposição-precipitação do Au sobre o suporte Al e o catalisador FeAl.....	51

Figura 22 - Síntese sol-gel de óxido de ferro com fase hematita (HSG)	53
Figura 23 - Síntese hidrotérmica de óxido de ferro com fase hematita (HAC), goethita (GAC) e magnetita (MAC)	56
Figura 24 - Síntese deposição-precipitação do Au sobre suportes óxidos de ferro...	57
Figura 25 – Esquema da linha reacional para PROX-CO	61
Figura 26 - Difrátogramas das amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3	64
Figura 27 - Redução a temperatura programada das amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3	66
Figura 28 – DRX in situ do catalisador AuAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O_2 ; 0,23% CO ; 4,54% H_2 balanceados em He).....	69
Figura 29 - DRX in situ do catalisador AuAl calcinado durante etapa prévia de redução (200 ml/min: 5% H_2 balanceado em He)	70
Figura 30 - DRX in situ do catalisador AuAl previamente reduzido na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O_2 ; 0,23% CO ; 4,54% H_2 balanceados em He)	71
Figura 31 - Conversão de CO para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3 (30ml/min: 1% O_2 ; 1% CO ; 45% H_2 balanceados em He).....	72
Figura 32 - Seletividade a CO_2 para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3 (30ml/min: 1% O_2 ; 1% CO ; 45% H_2 balanceados em He).....	72
Figura 33 - Conversão de CO para as amostras de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3 calcinadas e previamente reduzidas a 400°C (30ml/min: 1% O_2 ; 1% CO ; 45% H_2 balanceados em He)	75
Figura 34 - Conversão a CO_2 para as amostras de Au e/ou Fe suportadas em γ - Al_2O_3 calcinadas e previamente reduzidas a 400°C (30ml/min: 1% O_2 ; 1% CO ; 45% H_2 balanceados em He)	76
Figura 35 - Difrátogramas de raios X para os suportes óxidos de ferro como obtidos	80
Figura 36 – Análises termogravimétricas de perda de massa para os suportes óxidos de ferro obtidos	81
Figura 37 - Análises termogravimétricas de derivada de perda de massa para os suportes óxidos de ferro obtidos	82
Figura 38 - Difrátogramas de raios X para os suportes óxidos de ferro tratados termicamente.....	84
Figura 39 - Difrátogramas de raios X dos suportes HSG e MSG tratados a 450°C e 800°C	86
Figura 40 - Redução a temperatura programada para os suportes óxidos de ferro ..	89
Figura 41 – Decomposição do perfil de redução para o suporte MAC	90
Figura 42 - Decomposição do perfil de redução do suporte GAC	92

Figura 43 - Redução a temperatura programada para HSG e MSG tratados a 450°C e 800°C	93
Figura 44 - Conversão de CO dos óxidos de ferro com fases distintas.....	95
Figura 45 - Conversão de O ₂ dos óxidos de ferro com fases distintas.....	96
Figura 46 - Seletividade a CO ₂ para os suportes óxidos de ferro	98
Figura 47 - Conversão de CO para suportes HSG-800, MSG-800, HSG e MSG....	100
Figura 48 - Seletividade a CO ₂ para suportes HSG-800, MSG-800, HSG e MSG ..	100
Figura 49 - Difratoformas de raios X para os catalisadores de Au suportados nos diferentes óxidos de ferro	102
Figura 50 - Redução a temperatura programada para as amostras HAC, AuHAC, HSG e AuHSG	105
Figura 51 - Redução a temperatura programada para as amostras MAC, AuMAC, MSG e AuMSG.....	106
Figura 52 - Redução a temperatura programada para as amostras GAC e AuGAC	107
Figura 53 - Conversão de CO para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação	109
Figura 54 - Conversão de O ₂ para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação	109
Figura 55 – Seletividade a CO ₂ para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação	110
Figura 56 - Conversão de CO para HSG, HAC, AuHSG e AuHAC	111
Figura 57 - Conversão de O ₂ para HSG, HAC, AuHSG e AuHAC	112
Figura 58 – Seletividade a CO ₂ para HSG, HAC, AuHSG e AuHAC.....	112
Figura 59 - Conversão de CO para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC	114
Figura 60 - Conversão de O ₂ para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC.....	114
Figura 61 - Seletividade de CO ₂ para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC	115
Figura 62 - Conversão de CO para GAC e AuGAC	116
Figura 63 - Conversão de O ₂ para GAC e AuGAC.....	116
Figura 64 - Seletividade a CO ₂ para GAC e AuGAC	117
Figura 65 - DRX in situ do catalisador AuFeAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O ₂ ; 0,23% CO; 4,54% H ₂ balanceados em He).....	129
Figura 66 - DRX in situ do catalisador FeAuAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O ₂ ; 0,23% CO; 4,54% H ₂ balanceados em He).....	130
Figura 67 - Difratoforma da HSG calcinada a 800°C e esquema da estrutura cristalina da hematita	131

Figura 68 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante do xerogel precursor da HSG	133
Figura 69 – Difratoogramas de raios X dos óxidos de ferro HSG.....	134
Figura 70 - Perfis de redução dos óxidos de ferro HSG	135
Figura 71 - Difratoograma de raios X dos óxidos de ferro MSG.....	136
Figura 72 - Difratoograma de raios X da MAC obtida com uma etapa de lavagem...	137
Figura 73 - Difratoograma de raios X da MAC obtida com duas etapas de lavagem e esquema da estrutura cristalina da magnetita.....	137
Figura 74- TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante da MAC como obtida.....	138
Figura 75 - Difratoograma de raios X da MAC calcinada em ar sintético a 450°C	139
Figura 76 - Difratoograma de raios X da MAC calcinada em He a 450°C	140
Figura 77 - Difratoograma de raios X da HAC obtida com uma etapa de lavagem e esquema da estrutura cristalina da hematita.....	141
Figura 78 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante da HAC como obtida	142
Figura 79 - Difratoograma de raios X da HAC calcinada em He a 450°C	143
Figura 80 - Difratoograma de raios X da HAC calcinada em ar sintético a 450°C	144
Figura 81 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,5 g de NaOH e duas etapas de lavagem	145
Figura 82 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,25 g de NaOH e duas etapas de lavagem	146
Figura 83 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera inerte da GAC como obtida	147
Figura 84 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,25 g de NaOH e calcinada a 200°C em N ₂	148
Figura 85 - Conversão de CO das amostras Au-HSG-800 e HSG-800.....	149
Figura 86 - Seletividade a CO ₂ das amostras Au-HSG-800 e HSG-800	150
Figura 87 - Difratoogramas de raios X das amostras Au-HSG-800 e HSG-800.....	151
Figura 88 - Conversão de CO para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1 e 2	152
Figura 89 - Seletividade a CO ₂ para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1 e 2	152
Figura 90 - Difratoogramas de raios X das amostras Au-HSG-800 sint. 3 e HSG-800	153
Figura 91 - Conversão de CO para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1, 2 e 3	154
Figura 92 - Seletividade a CO ₂ para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1, 2 e 3	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados reacionais para catalisadores de Au suportados de diversos pesquisadores	37
Tabela 2 - Similaridades e diferenças de métodos de síntese para óxidos metálicos nanocristalinos	38
Tabela 3 – Propriedades termodinâmicas das fases de óxido de ferro	41
Tabela 4 - Características de métodos de preparação de catalisadores de Au suportados.....	43
Tabela 5 - Nomenclatura e método de síntese dos catalisadores de ouro e ferro suportados em alumina	52
Tabela 6 – Reagentes para as sínteses das fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC)	54
Tabela 7 - Nomenclatura e método de síntese dos suportes óxidos de ferro e os catalisadores de ouro suportados nos mesmos	57
Tabela 8 – Análises texturais para o suporte γ -Al ₂ O ₃ calcinado e para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al ₂ O ₃	65
Tabela 9 – Tamanho aparente de cristalito calculado para os óxidos de ferro	87
Tabela 10 – Análises texturais para os óxidos de ferro	87
Tabela 11 – Espécies formadas a partir da redução da MAC	91
Tabela 12 – Consumo de H ₂ para a análise de RTP-H ₂ da GAC.....	92
Tabela 13 – Tamanho aparente de cristalito de óxido de ferro calculado para os catalisadores Au suportados	103
Tabela 14 – Análises texturais para os catalisadores de Au suportados	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAPC	Deposição por arco de plasma catódico
CP	Coprecipitação
ISC	Ignição da superfície do catalisador
MDI	Método de dupla impregnação
DP	Deposição-precipitação
DRX	Difração de raios X
ATD	Análise térmica diferencial
EXAFS	Espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X estendida
GS	Deposição química na fase vapor
IMP	Impregnação
IR	Espectroscopia de infravermelho
DRFL	Deposição redutiva da fase líquida
NP	Nanopartícula
PROX-CO	Oxidação preferencial do CO
PVD	Deposição física na fase vapor
MS	Síntese por moagem de sólidos
IFS	Imobilização da fase sol
MTV	Microscópio de tunelamento com varredura
CNTP	Condições naturais de temperatura e pressão
ATG	Análise termogravimétrica
TOF	Frequência de <i>turnover</i>
RTP	Redução a temperatura programada
WGS	Reação de deslocamento gás-água
XANES	Espectroscopia de alta resolução na borda de absorção de raios X
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Célula a Combustível	17
2.2. A oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO)	18
2.2.1. Catalisadores utilizados na PROX-CO	20
2.2.1.1. Catalisadores de platina suportados	21
2.2.1.2. Catalisadores de paládio suportados	21
2.2.1.3. Catalisadores de ródio suportados.....	21
2.2.1.4. Catalisadores de ouro suportados	22
2.3. Os sítios ativos das NPs de ouro suportadas para a PROX-CO	23
2.3.1. Sítio ativo de nanopartículas de Au e seu estado de oxidação	23
2.3.2. Mecanismo reacional.....	27
2.3.3. Diâmetro das nanopartículas de ouro.....	32
2.3.4. Influência do suporte	34
2.4. Catalisadores de Au suportados em FeO_x para a PROX-CO.....	38
2.4.1. As fases de óxido de ferro e aplicação na catálise	38
2.4.2. O efeito dos métodos de preparação para catalisadores de ouro suportados	42
2.4.3. Catalisadores de Au suportados em FeO _x para a PROX-CO	45
3. OBJETIVOS	48
3.1. Objetivo Geral	48
3.2. Objetivos Específicos	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. Síntese dos Catalisadores de Ouro e/ou Ferro Suportados em Alumina	49
4.1.1. Impregnação de Fe sobre o suporte γ -alumina e o catalisador AuAl.....	49
4.1.2. Deposição-precipitação de Au sobre os suportes γ -alumina e FeAl.....	50
4.2. Síntese dos Suportes à Base de Óxidos de Ferro.....	52
4.2.1. Síntese sol-gel dos óxidos de ferro com as fases hematita (HSG) e magnetita (MSG)	52
4.2.2. Síntese hidrotérmica: óxidos de ferro com as fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC).....	54
4.3. Síntese dos Catalisadores de Ouro Suportados em Óxidos de Ferro...56	56
4.4. Caracterização dos Suportes e Catalisadores	59

4.4.1.	Difração de raios X (DRX)	59
4.4.1.1.	Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>)	59
4.4.2.	Análises Termogravimétricas	60
4.4.3.	Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	60
4.4.4.	Análises texturais.....	61
4.5.	Testes Catalíticos para a PROX-CO.....	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1.	Avaliação de Catalisadores Bimetálicos Au-Fe Suportados em Alumina para a PROX-CO.....	63
5.1.1.	Difração de raios X (DRX)	63
5.1.2.	Análises texturais.....	64
5.1.3.	Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	65
5.1.4.	Difração de raios X <i>in situ</i>	68
5.1.5.	Testes catalíticos para a PROX-CO	71
5.2.	Avaliação de Catalisadores de Ouro Suportados em Diferentes Fases de Óxido de Ferro para PROX-CO	79
5.2.1.	Suportes de diferentes fases de óxidos de ferro.....	79
5.2.1.1.	Caracterizações dos óxidos de ferro	79
5.2.1.2.	Testes catalíticos dos óxidos de ferro como catalisadores para a PROX-CO.....	94
5.2.2.	Catalisadores de ouro suportados em diferentes fases de óxidos de ferro	101
5.2.2.1.	Caracterizações dos catalisadores de Au suportados em óxidos de ferro	101
5.2.2.2.	Testes catalíticos para a PROX-CO dos catalisadores de Au suportados nos óxidos de ferro de diferentes fases	107
6.	CONCLUSÕES	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	APÊNDICE A – Difração <i>in situ</i> para as amostras AuFeAl e FeAuAl	129
	APÊNDICE B - Obtenção dos catalisadores de Au suportados em óxido de ferro	131
B.1.	Obtenção dos suportes de óxido de ferro com fase hematita (HSG) e magnetita (MSG) via síntese sol-gel.....	131
B.1.1.	Obtenção da hematita sol-gel (HSG).....	131
B.1.2.	Obtenção da magnetita sol-gel (MSG)	134
B.2.	Obtenção dos suportes de óxidos de ferro com fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC) via sínteses hidrotérmicas	136
B.2.1.	Obtenção da magnetita hidrotérmica (MAC)	136

B.2.2.	Obtenção da hematita hidrotérmica (HAC).....	140
B.2.3.	Obtenção da goethita hidrotérmica (GAC).....	144
B.3.	Obtenção dos catalisadores de Au suportados nos óxidos de ferro	
	148	

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética cresceu intensamente nas últimas décadas, fazendo com que o uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural aumentasse proporcionalmente. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2016 realizado pelo Ministério de Minas e Energia, o consumo de energia no Brasil passou de 188×10^6 tep (tonelada equivalente de petróleo) em 2006 para 245×10^6 tep em 2015, representando um crescimento de mais de 43,4% no consumo e dentre as fontes de energia utilizadas, o uso de derivados de petróleo representa cerca de 40% [1]. A combustão destes combustíveis não-renováveis gera a emissão de gases do efeito estufa e outros gases nocivos para a saúde como óxidos nitrosos, óxidos sulfúricos, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis, além de matéria particulada [2]. Uma fonte de energia limpa alternativa é o gás hidrogênio que reduz significativamente ou elimina a emissão de gases citados.

Para gerar energia a partir do hidrogênio se utiliza a célula a combustível que combina hidrogênio e oxigênio produzindo água e calor. Este dispositivo eletroquímico não queima combustível, fazendo com que o processo seja silencioso, livre de poluição e duas a três vezes mais eficiente que as máquinas de combustão interna convencionais [3]. Porém, ainda existem empecilhos para a implantação desta tecnologia. Como o hidrogênio é obtido majoritariamente através das reações de reforma e oxidação parcial de hidrocarbonetos e derivados de biomassa, produz monóxido de carbono como subproduto. Este, mesmo quando presente em pequenas quantidades, se adsorve irreversivelmente no ânodo da célula a combustível bloqueando os sítios do catalisador.

O monóxido de carbono, responsável pelo envenenamento da célula combustível, representa 5-15% em mol da corrente resultante da produção do hidrogênio. A fim de minimizar a concentração do CO, usualmente se utiliza a reação de deslocamento gás-água que reduz a concentração de monóxido de carbono para cerca de 0,5 a 2% em mol [4]. No entanto, a quantidade de monóxido de carbono na célula combustível deve estar abaixo de 10 ppm para garantir seu funcionamento [5]. Sendo assim, se faz necessária a adição de mais uma etapa para a concentração

ideal de CO ser atingida, como uma unidade de reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO) na presença de hidrogênio.

Na unidade de PROX-CO, o CO é oxidado cataliticamente formando CO₂ a partir do O₂ proveniente de ar adicionado a corrente. A fim de utilizar uma menor quantidade de ar nesta unidade, o catalisador deve proporcionar elevada conversão e seletividade para o CO. Afinal, o ar em excesso causa diluição da corrente reacional e aumenta o calor gerado pela reação de oxidação exotérmica do CO e do H₂.

Este trabalho se baseia no estudo do comportamento de catalisadores à base de ouro e de óxido de ferro aplicados na PROX-CO. Foi descoberto que o ouro, mesmo em pequenas quantidades, pode catalisar reações abaixo da temperatura ambiente com uma seletividade muito maior que outros materiais, como Pt, Pd, Ru, especialmente reações de oxidação com oxigênio molecular [6]. Apesar das propriedades catalíticas favoráveis do ouro para a oxidação do CO, existem aspectos ainda não compreendidos, como a importância do estado de oxidação do Au, as causas da desativação do catalisador e o efeito do suporte [7].

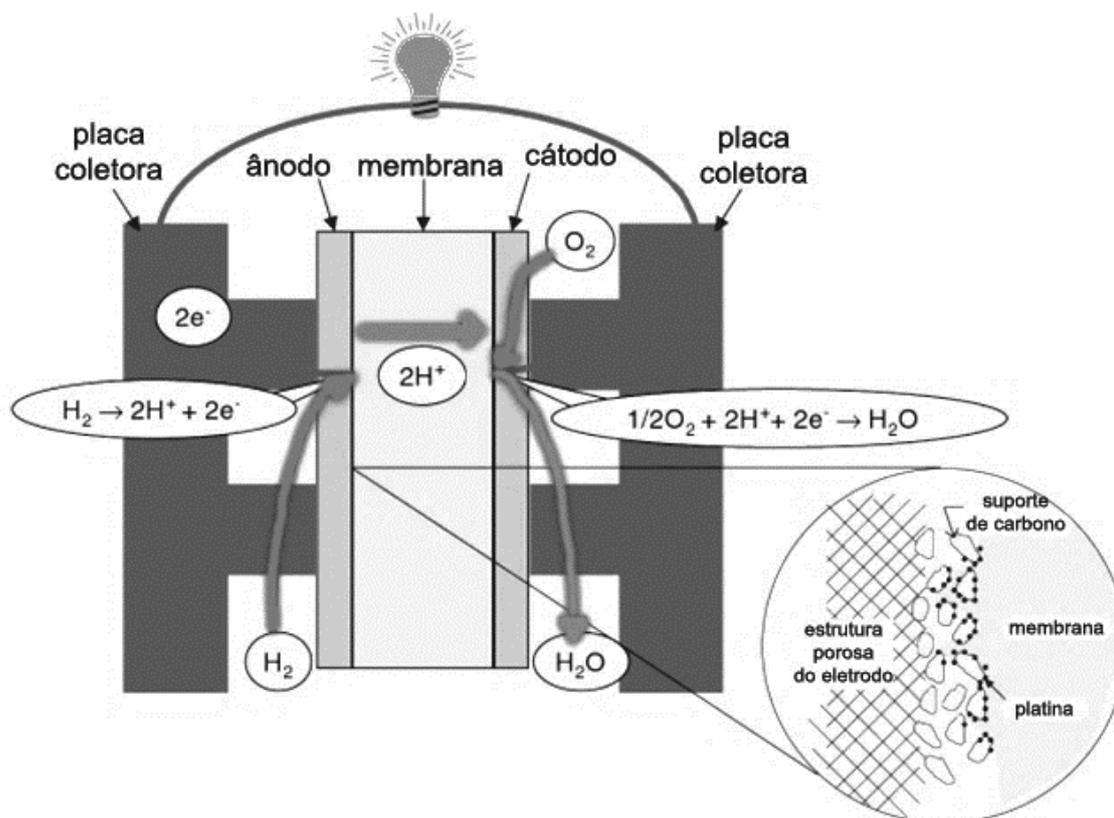
Já os óxidos de ferro possuem menor custo e auxiliam a PROX-CO devido à facilidade de oxidação causada pela elevada concentração de vacâncias de oxigênio que possibilitam a adsorção do oxigênio no catalisador [8]. Existem aspectos na síntese de catalisadores de Au suportados em óxido de ferro que influenciam diretamente no seu desempenho catalítico para a PROX-CO, como o método de preparação e a temperatura de calcinação do suporte e do catalisador. Sendo assim, mudanças nos parâmetros de obtenção desses catalisadores influenciam diretamente na composição das fases, no estado de oxidação dos íons de Fe e no tamanho e estado de oxidação das partículas de Au [9]. Estudos utilizando Au e Fe em catalisadores apontaram para uma elevada conversão de CO e seletividade a CO₂ na PROX-CO, especialmente a baixas temperaturas [10], cujo entendimento ainda não é bastante claro sobre o tipo e efeitos de uma possível interação ferro-ouro nesses sistemas..

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Célula a Combustível

Devido à alta demanda energética, à disponibilidade limitada de combustíveis fósseis e à poluição ambiental, o uso de células a combustível se torna atrativo como complemento das matrizes energéticas. A célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia com alta eficiência, silencioso e com baixa emissão de gases nocivos. Dentre os tipos de células a combustível, o que mais chama atenção são os que funcionam através de membranas devido a sua simplicidade, viabilidade e vasta aplicabilidade [11–13].

Figura 1 - Esquema representativo de uma célula combustível de hidrogênio



Adaptado: BARBIR, F. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**, Elsevier, 2013.^[12]

Na Figura 1 é apresentada o funcionamento de célula a combustível alimentada com hidrogênio. A célula é composta por dois eletrodos condutores de eletricidade porosos separados por uma membrana polimérica com partículas catalisadoras, geralmente platina suportada em carbono. O hidrogênio se divide em

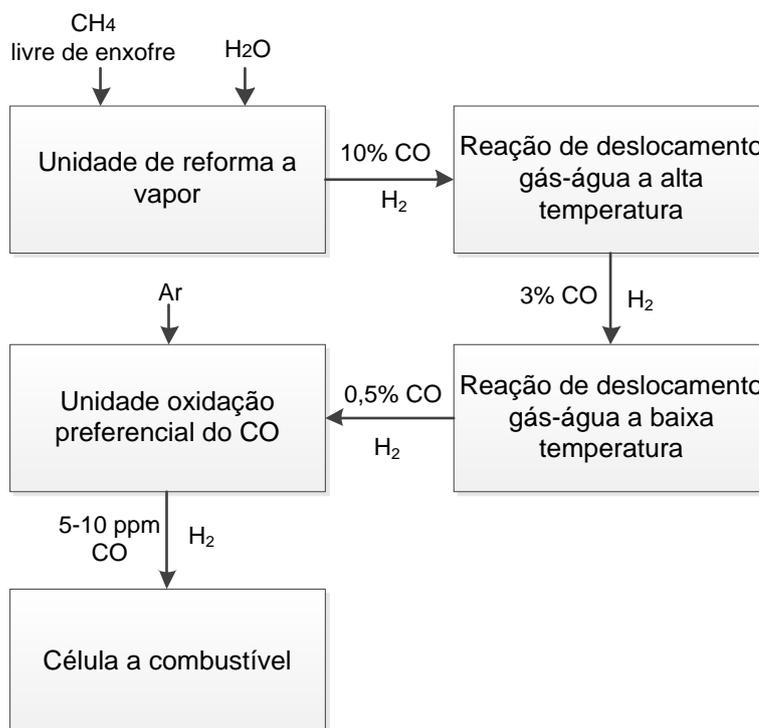
prótons e elétrons quando entra em contato com as partículas catalisadoras no ânodo. Os prótons atravessam a membrana enquanto os elétrons percorrem o circuito que conecta os eletrodos gerando energia. Já no cátodo, os íons H^+ que atravessaram a membrana reagem com o oxigênio alimentado e os elétrons que percorreram o circuito formando água e liberando calor [12].

Um progresso contínuo tem sido realizado para tornar a célula a combustível amplamente aplicável e viável financeiramente [14]. Ainda existem desafios, como tornar aplicável o uso de hidrogênio como combustível para esse equipamento. Apesar do hidrogênio ser considerado como o combustível mais promissor para esse dispositivo eletroquímico, as principais rotas de geração deste gás são pela reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica de hidrocarbonetos e estas produzem uma grande quantidade de CO_x como subproduto [13]. O monóxido de carbono, um dos subprodutos do hidrogênio, se adsorve irreversivelmente no ânodo da célula a combustível a temperaturas inferiores a $100^\circ C$, bloqueando os sítios da platina e impedindo que a reação eletrolítica ocorra [4]. Portanto, o estudo de formas para diminuir drasticamente a quantidade de CO na corrente de H_2 é de suma importância para o avanço das células combustíveis.

2.2. A oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO)

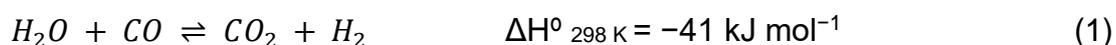
O hidrogênio utilizado na célula a combustível deve ter níveis de monóxido de carbono inferiores a 10 ppm para prevenir o envenenamento dos catalisadores a base de platinada célula [15]. Para reduzir a quantidade de CO presente na corrente de entrada da célula a combustível se faz necessária uma sequência de etapas como é representado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema simplificado dos processos de oxidação do CO em corrente de H₂



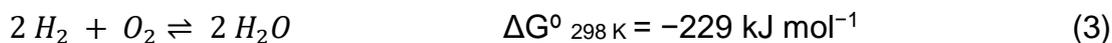
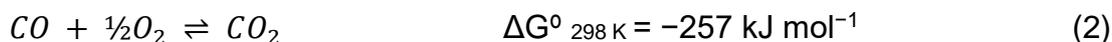
Adaptado: CHOUDHARY, T. V et al. **Catalysis Today**, v. 77, p. 65–78, 2002.^[13]

A corrente de saída da unidade de reforma a vapor contém cerca de 10% de CO dependendo do hidrocarboneto alimentado e das condições operacionais. Para reduzir a quantidade de CO da corrente, etapas de reação de deslocamento gás-água (WGS) são adicionadas [13]. Nestas etapas o monóxido de carbono reage exotermicamente com água formando dióxido de carbono e hidrogênio [16], equação 1.



Geralmente, utilizam-se dois reatores WGS em série, um a alta temperatura e outro a baixa temperatura a fim de minimizar a quantidade de água. O reator WGS que opera a alta temperatura (628-823 K) utiliza catalisadores como óxido de ferro ou óxido crômico e a corrente de saída contém cerca de 1,5-4% CO. Na sequência está o reator WGS que opera a baixa temperatura (473-573 K) e reduz a quantidade de CO para 0,5-1%, alguns catalisadores utilizados nessa etapa são CuO, ZnO e Al₂O₃. Os reatores WGS juntos são os componentes mais volumosos do sistema de processamento do combustível [13,16].

A corrente de hidrogênio efluente dos reatores WGS possui uma quantidade de CO entre 0,5-1% que ainda é muito elevada para ser alimentada na célula a combustível. Para reduzir a quantidade de CO para uma faixa inferior a 10 ppm é adicionada uma última etapa ao processo: a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) que funciona numa faixa de temperatura de 353-373 K [4,13,17]. A unidade da PROX-CO é co-alimentada com ar (21% de O₂ e 79% de N₂) e o CO é oxidado cataliticamente formando CO₂. Porém, se o ar for adicionado em excesso à corrente de hidrogênio, podem ocorrer algumas complicações, como a diluição da corrente reacional em nitrogênio, a liberação de calor pelas reações de oxidação exotérmicas do CO e H₂ e um consumo extra de H₂ devido ao O₂ presente no ar. O funcionamento desta unidade só é possível com um catalisador que tenha caráter preferencial a oxidação do CO e elevada conversão de CO para minimizar os efeitos indesejáveis da alimentação de ar nesta unidade [15,16]. Termodinamicamente a reação de oxidação do CO é favorável, pois possui uma menor energia de Gibbs que a reação oxidação do H₂ [4,13] equações 2 e 3.



. Diversos catalisadores vêm sendo estudados para a PROX-CO em busca de obter uma corrente de hidrogênio livre de CO, adequada para o funcionamento das células a combustível.

2.2.1. Catalisadores utilizados na PROX-CO

O desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e seletividade é o ponto fundamental para o avanço tecnológico da reação PROX-CO. Como catalisadores promissores para a PROX-CO estão sendo pesquisados aqueles à base de metais nobres suportados e catalisadores bimetálicos suportados.

Diversos metais estão sendo avaliados em catalisadores para a PROX-CO, como: platina, paládio, rutênio, ouro, ródio e estanho. Catalisadores bimetálicos suportados a base de platina com a adição de outros metais como cobalto, níobio, cério, ouro e estanho também tem se mostrado interessantes para PROX-CO [15].

2.2.1.1. Catalisadores de platina suportados

Os catalisadores de platina suportados são os catalisadores mais amplamente estudados. Sabe-se que estes catalisadores funcionam através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood por competição e apresentam alta energia de ativação na PROX-CO. A adsorção do CO sobre a platina é muito forte e praticamente exclusiva a baixa temperatura, fazendo com que O₂ não tenha sítio ativo para ativação. Somente com o aumento da temperatura a adsorção e ativação do O₂ ocorrem e a taxa de reação de oxidação do CO aumenta. Dessa forma, os catalisadores de Pt suportados costumam exibir elevada frequência de rotação (FR) a temperaturas relativamente altas (superiores a 100°C) [18]. Apesar de muitos pesquisadores estudarem catalisadores de Pt suportados para a PROX-CO, poucos relatam conversões de CO em um intervalo de temperatura e com um período de estabilidade aplicáveis para uso em condições reais da reação [19]. Ademais, devido à forte adsorção do CO sobre a platina, o monóxido de carbono pode provocar a desativação do catalisador, mesmo na presença de H₂ [20].

2.2.1.2. Catalisadores de paládio suportados

Assim como nos catalisadores de Pt suportados, o CO se adsorve fortemente aos sítios de paládio a baixas temperaturas não permitindo a ativação do O₂. E assim como os catalisadores de platina também, catalisadores de Pd suportados costumam exibir altos valores de TOF a temperaturas superiores a 100°C [18]. Marino *et al.* [21] e Li *et al.* [22] confirmaram uma baixa atividade e seletividade para catalisadores de Pd suportados na PROX-CO. A baixa atividade a baixas temperaturas seria explicada pela formação de β-hidreto que reprime a possibilidade de oxidação do CO. Já a altas temperaturas o Pd metálico tem preferência em adsorver o hidrogênio ao invés do CO, dessa forma H₂ é mais facilmente oxidado que o CO pela superfície PdO₂ [23].

2.2.1.3. Catalisadores de ródio suportados

Apesar do uso limitado por ser um metal nobre de custo elevado a PROX-CO utilizando ródio suportado como catalisador demonstra resultados catalíticos

promissores. Quando estes catalisadores são expostos a vapor d'água por tempos de milissegundos de contato a conversão de CO aumenta de forma significativa. Dessa forma Jhalani e Schmidt propuseram que a presença de água deve bloquear a adsorção de H₂ e permitir a oxidação preferencial do CO a altas temperaturas [24].

Kipnis e Volnina reportaram que nos catalisadores de ródio o CO se adsorve fortemente no metal o que pode provocar a desativação do catalisador [20]. Uma prolongada queda na quantidade de CO residual foi observada no catalisador 1% Rh/Al₂O₃ quando o estado de ignição da superfície do catalisador (CSI) é atingido, provavelmente devido a reestruturação dos cristalitos de Rh. O estado CSI é o regime de controle de transferência de massa externo sobre o reagente chave devido a reação ser altamente exotérmica. No caso da PROX-CO o O₂ é o reagente chave. Kipnis e Volnina observaram que aumentando a quantidade de O₂ no meio, diminuindo a temperatura e diminuindo a quantidade de Rh de 1% para 0,2% a quantidade de CO oxidada na PROX-CO é maior. Tanto a influência da temperatura como da quantidade de Rh podem estar relacionadas com a dispersão do catalisador [20].

2.2.1.4. Catalisadores de ouro suportados

Historicamente, os catalisadores de ouro suportados eram considerados inativos, porém desde as descobertas pioneiras de Hutchings *et al.* [25] e Haruta *et al.* [26] sobre a alta atividade catalítica do ouro altamente disperso, estes catalisadores têm sido amplamente pesquisados [7,27,28]. Haruta e colaboradores também reportaram pela primeira vez que nanopartículas (NP) de ouro depositadas em óxidos metálicos catalisam com elevada atividade a reação de oxidação do CO até mesmo a temperaturas baixas como 203 K [6,29,30].

Existem duas características dos catalisadores de ouro suportados que os destacam dos demais catalisadores. Uma delas é a capacidade de modificar o produto obtido na reação quando a carga de ouro no catalisador é alterada. Por exemplo, Hayashi *et al.* reportaram que para a oxidação em fase gasosa do propeno na presença de H₂ e O₂, o produto predominante é propano para NP de Au menores que 2nm e óxido de propileno para NP de Au iguais ou maiores que 2nm [31]. A outra singularidade dos catalisadores de ouro suportados é que eles podem catalisar

reações com uma seletividade maior que outros catalisadores, especialmente em reações de oxidação usando oxigênio molecular como é o caso da PROX-CO [6]. Ao contrário dos catalisadores de platina, paládio e ródio, o ouro não é saturado com CO a baixas temperaturas e nem a adsorção de oxigênio é limitada [4,18,20]. Dessa forma, decidiu-se por estudar catalisadores de Au suportados, pois dependendo da carga de Au e do suporte utilizado, podem apresentar elevada conversão e seletividade a CO₂ na PROX-CO [32].

O tamanho das partículas de ouro sobre o suporte é um fator importante quando se deseja obter catalisadores ativos para determinadas reações. Nanopartículas (NPs) de ouro suportadas em óxidos metálicos exibem uma alta atividade catalítica em diversas reações como: a oxidação do CO a baixa temperatura, a reação de deslocamento gás-água e a oxidação seletiva de CO₂ para a PROX-CO. Dessa forma, muitas pesquisas têm focado em compreender como a estrutura e as propriedades eletrônicas do ouro afetam a atividade catalítica [7,29]. Foi reportado que o fato das partículas de Au estarem no tamanho de NPs é um fator necessário para a elevada atividade desses catalisadores na PROX-CO [29,30,33]. Sendo assim, desse ponto em diante será dado enfoque apenas as nanopartículas de Au.

2.3. Os sítios ativos das NPs de ouro suportadas para a PROX-CO

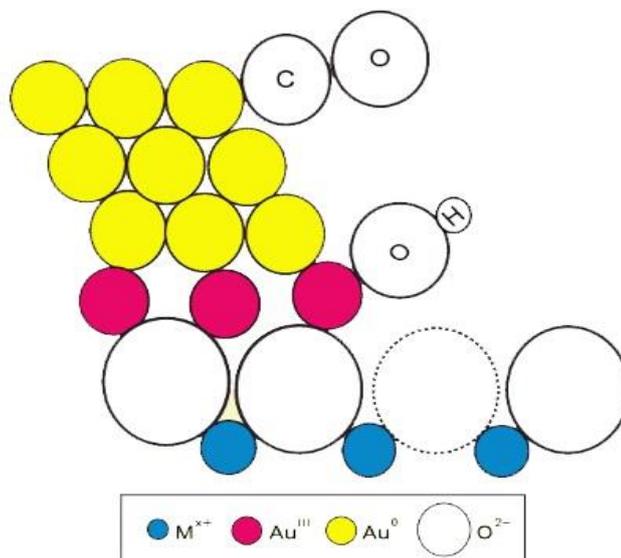
Apesar do grande número de estudos das NPs de Au para a PROX-CO, o mecanismo reacional e a natureza dos sítios ativos das NPs de ouro ainda não estão bem esclarecidos devido à grande variedade nas distribuições de tamanho dessas partículas e aos variados formatos e estruturas de contato entre as NPs de Au e os suportes destes catalisadores [32,34–37].

2.3.1. Sítio ativo de nanopartículas de Au e seu estado de oxidação

Os primeiros pesquisadores que propuseram um modelo para o sítio ativo dos catalisadores com NPs de Au suportadas foram Bond e Thompson (2000) [38]. Neste modelo de sítio ativo estão presentes tanto átomos de ouro na forma oxidada quanto na forma metálica (Figura 3). Os átomos Au³⁺ estariam ligados diretamente ao oxigênio do suporte de óxido metálico e teriam hidroxilas adsorvidas que seriam

essenciais para que a reação de oxidação do CO ocorresse. Os átomos de Au^0 estariam sobre os átomos Au^{3+} e fariam a quimissorção das moléculas de CO.

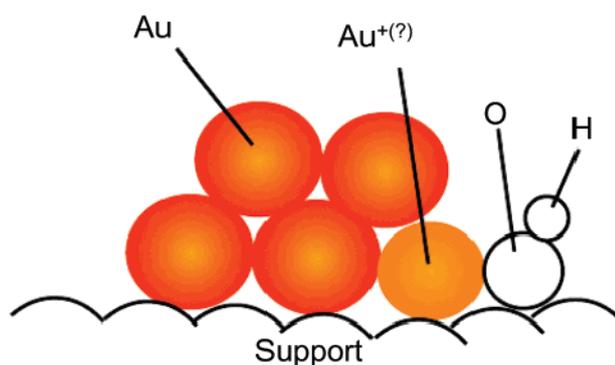
Figura 3 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por Bond e Thompson



Adaptado: JOHNSTON, R. L. **Metal nanoparticles and nanoalloys**. Elsevier, 2012. v. 3.^[38]

M. Kung *et al.* apresentaram um modelo, que possui similaridades com o modelo proposto por Bond e Thompson [6,39]. O sítio ativo proposto difere no fato do ouro catiônico estar no estado oxidado mas não necessariamente como Au^{3+} e o Au^0 também poder estar ligado ao suporte também e não apenas ao ouro catiônico, como está demonstrado na Figura 4 [6]. Neste modelo, o Au^0 adsorve o CO que reage com a hidroxila (-OH) e oxigênio (O_2) do meio formando um bicarbonato (- CO_2OH). O bicarbonato posteriormente é descarboxilado liberando CO_2 (conforme será descrito no item 2.3.2).

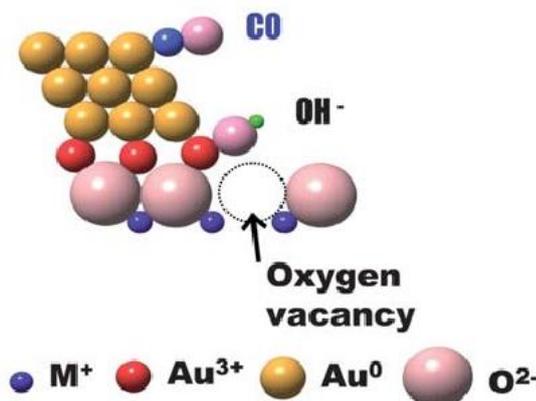
Figura 4 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por Kung *et al.*



Fonte: KUNG, M. et al. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11767–11775, 2007.^[6]

Já em 2011, Haruta propôs um modelo de sítio ativo bem próximo ao de Bond e Thompson (Figura 5), cuja diferença concentra-se no mecanismo reacional que é explicado de forma detalhada no trabalho [40]. Neste modelo, Haruta propõe que o CO adsorvido forme uma hidroxycarbonila (-COOH) com a hidroxila (-OH) e oxigênio (O_2) do meio, liberando CO_2 posteriormente (conforme será descrito no item 2.3.2).

Figura 5 - Sítio ativo de nanopartículas de Au por M. Haruta



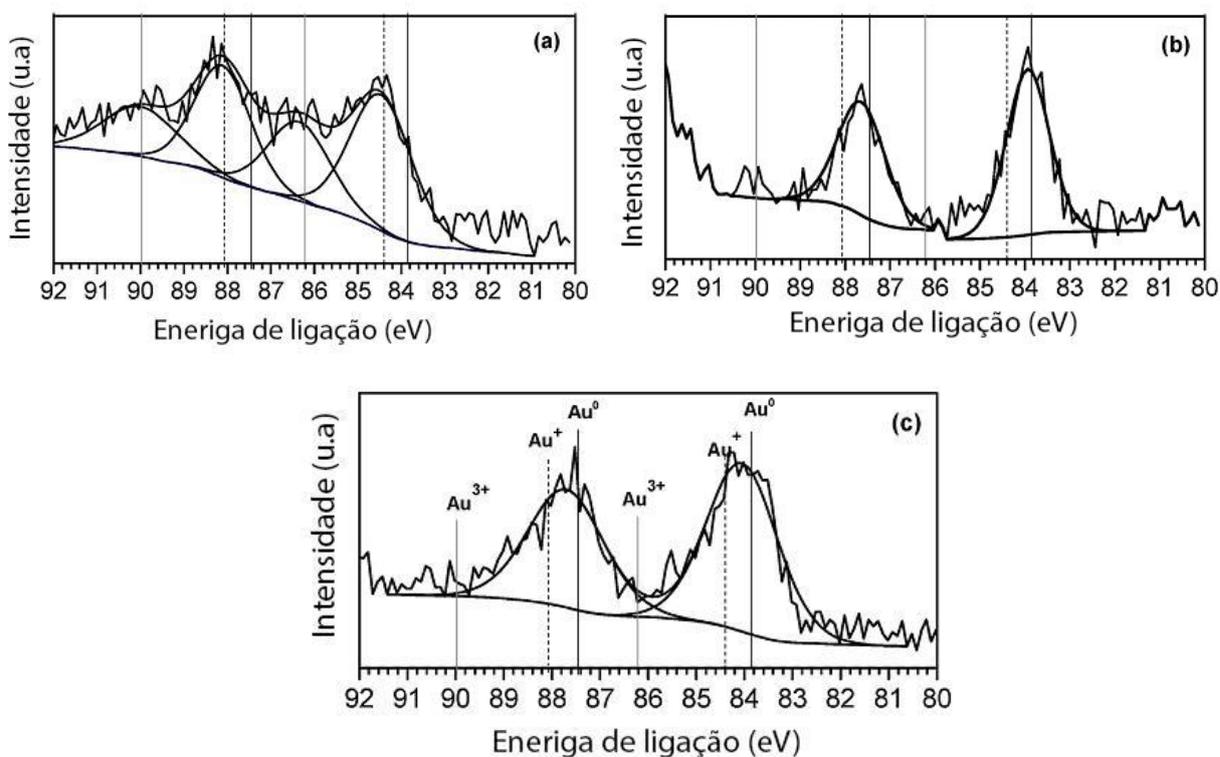
Fonte: HARUTA, M. *Faraday Discussions*, v. 152, 2011. p. 11–32.^[40]

Esse impasse de como seria o sítio ativo das NPs de Au permanece sem resposta. Atualmente, pesquisadores têm sugerido que a interface de contato do ouro com o suporte seriam os sítios ativos para as reações de deslocamento gás-água, oxidação seletiva do propano a acetona e para a PROX-CO [41–43]. A preparação de amostras contendo apenas sítios periféricos ou que possa quantificar com precisão o número desses sítios ativos e medir suas velocidades reacionais é muito complexa. Acredita-se que exista mais de um tipo de sítio ativo e que suas contribuições relativas dependam das condições reacionais [41].

A incerteza quanto ao estado de oxidação do Au nos sítios ativos se deve também a mudanças no estado de oxidação e no tamanho da partícula durante a ativação térmica [6]. Apesar disso, pesquisadores encontraram fortes evidências de que a presença do Au catiônico seria fundamental para uma maior atividade do catalisador. Soria *et al.* [16] verificaram em um estudo com catalisadores Au/Fe₂O₃ preparados por três diferentes métodos (método de dupla impregnação, deposição redutiva da fase líquida e deposição-precipitação) que o catalisador mais ativo para a PROX-CO foi o Au/Fe₂O₃ preparado por deposição-precipitação (DP). Através de análises de XPS do Au 4f os autores verificaram a presença de Au⁺ (energias de

ligação 86,2 eV e 90eV), Au^{3+} (energias de ligação 84,4 eV e 88 eV) e Au^0 (energias de ligação 83,8 eV e 87,4 eV) apenas no catalisador 3% $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ preparado por DP (Figura 6a), enquanto nos catalisadores preparados por método da dupla impregnação (DIM) (Figura 6b) e deposição redutiva da fase líquida (LPRD) (Figura 6c) há uma presença majoritária de ouro metálico (energias de ligação 83,8 eV e 87,4 eV) [16]. Os autores verificaram que o catalisador mais ativo para a PROX-CO foi o que tinha tanto ouro na forma metálica quanto na forma catiônica, indicando a presença de um sítio ativo com ambas formas de oxidação.

Figura 6 - Espectros XPS para catalisadores $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$



(a) 3Au/ Fe_2O_3 DP, (b) 5Au/ Fe_2O_3 DIM e (c) 1,5Au/ Fe_2O_3 LPRD

Adaptado: SORIA, M. A. et al. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 45–55, 2014. [16]

Mais recentemente, Mashayekhi e colaboradores [43] estudaram o sítio ativo de NPs de Au para a reação de oxidação de hidrocarbonetos e concluíram que ainda são necessárias mais pesquisas para poder afirmar que as hidroxilas são essenciais para esses sítios. As hidroxilas que participariam dessa reação poderiam estar ligadas tanto no suporte óxido metálico ou no ouro catiônico. O grupo hidroxila poderia estar no suporte próximo ao perímetro da partícula de Au e, dessa forma o sítio ativo estaria

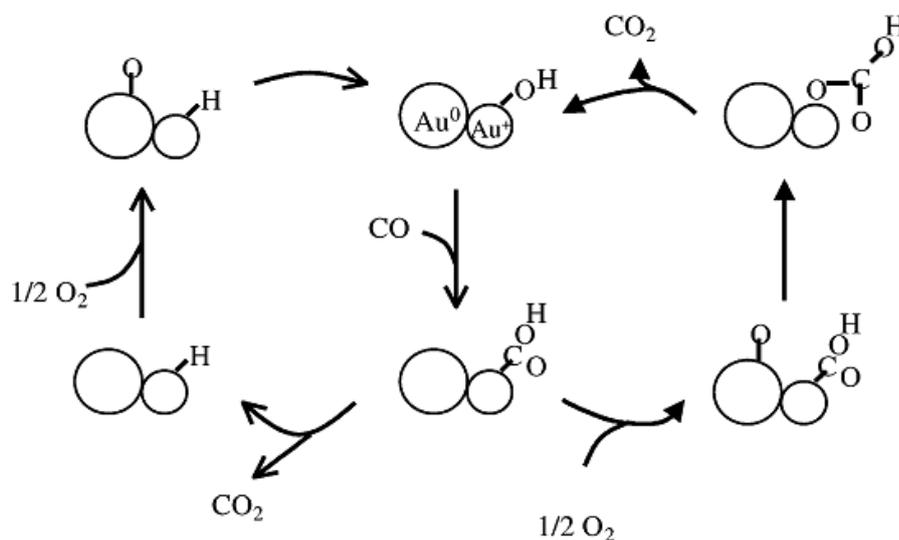
na interface do metal com o suporte [43]. Estudos para reações como a oxidação de hidrocarbonetos podem ajudar a desvendar o mecanismo de reação para PROX-CO.

2.3.2. Mecanismo reacional

Na literatura existem vários modelos para os sítios ativos das NPs de ouro presentes em catalisadores utilizados na PROX-CO. Essa grande variedade de modelos para o sítio ativo resulta em uma variedade ainda maior para os mecanismos reacionais. Estudos recentes [37,44,45] têm se focado na ativação do oxigênio para a PROX-CO, mas essa discussão permanece controversa. Mecanismos reacionais baseados na ativação do oxigênio envolvem discussões sobre sítio ativo, a natureza das espécies de O_2 ativas e a localização dessas espécies no catalisador (na superfícies do suporte ou na interface entre o ouro e o suporte) [44].

Costello e colaboradores [39] propuseram duas possíveis rotas reacionais para a oxidação do CO em NPs de ouro (Figura 7) considerando o sítio ativo composto por espécies de Au^0 e Au^+ e uma hidroxila ligada ao Au^+ . O monóxido de carbono se adsorveria formando uma hidroxicarbonila a partir da hidroxila adsorvida no Au^+ , a formação da hidroxicarbonila (-COOH) é favorecida pela baixa densidade eletrônica do metal. Existem dois caminhos reacionais possíveis: i) o oxigênio é adsorvido no Au^0 e oxida a hidroxicarbonila formando um bicarbonato ($-CO_2OH$), o qual é descarboxilado a $Au-OH$ e CO_2 (regenerando o sítio ativo); ii) a hidroxicarbonila é descaboxilada a $Au-H$ e CO_2 , o oxigênio se adsorve no Au^0 e se desloca regenerando o sítio ativo (formação de $Au-OH$). A rota reacional (ii) não envolveria a participação dos radicais $-OH$, superóxidos ou a participação direta do suporte [39].

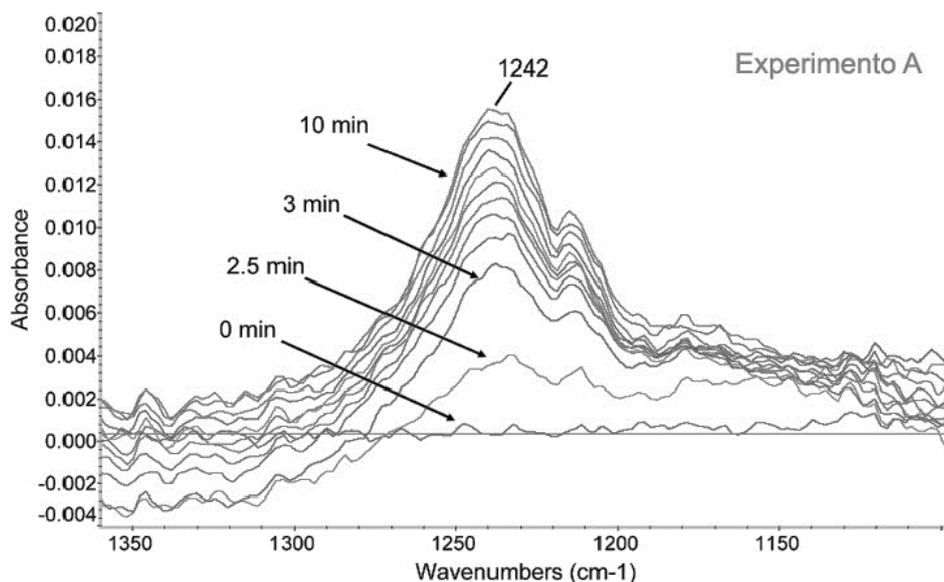
Figura 7 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por Costello et al.



Fonte: COSTELLO, C. K. et al. **Applied Catalysis A-General**, v. 232, p. 159–168, 2002. [39]

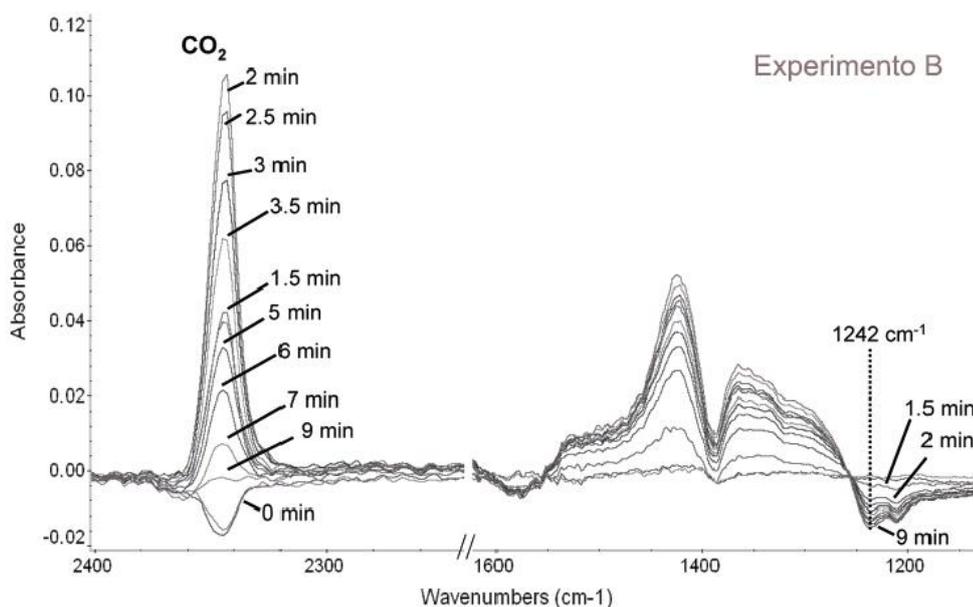
Posteriormente, J. Henao e colaboradores [46], através de espectroscopia de infravermelho (IR) verificaram que a formação de CO_2 ocorre apenas após a injeção de O_2 no sistema, sendo assim a rota reacional (ii) citada anteriormente não é praticável, uma vez que essa rota formaria CO_2 mesmo na ausência de O_2 na corrente. No experimento A foi passada uma corrente de 1% CO em He a 213 K sobre um catalisador Au/TiO₂ e no espectro referente a essa etapa há um pico no número de onda de 1242 cm⁻¹ referente a presença de hidroxicarbonila sobre a superfície Au (110) (Figura 8). A banda no número de onda 1242 cm⁻¹ aumenta com o tempo, o que comprova que o CO se adsorve na superfície na forma de hidroxicarbonila até a superfície ficar saturada. Já o experimento B consiste em admitir 2,5% ¹⁶O₂ a corrente sobre o catalisador de Au/TiO₂ após a o experimento A ser realizado (Figura 9). Diferentemente do espectro A, a banda da hidroxicarbonila (1242 cm⁻¹) diminui com o tempo, enquanto o pico a 2345 cm⁻¹, referente ao CO_2 , aumenta de intensidade com o tempo, sugerindo a que houve a descarboxilação da hidroxicarbonila resultando na liberação de CO_2 [6,46].

Figura 8 - Espectro IR em corrente com 1% CO em He sobre Au/TiO₂



Adaptado: HENAO, J. D. et al. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8689–8700, 2006.^[46]

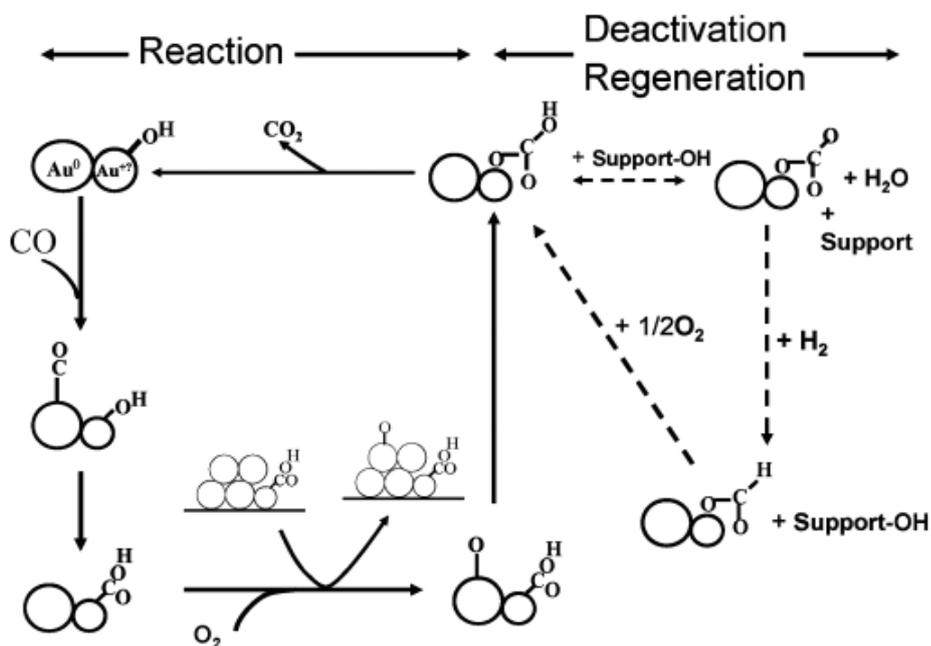
Figura 9 - Espectro IR em corrente com 2,5% ¹⁶O₂ sobre Au/TiO₂



Adaptado: HENAO, J. D. et al. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8689–8700, 2006. ^[46]

Além de descartar a possibilidade da rota reacional (ii) proposta por Costello *et al.*, o novo mecanismo reacional demonstra claramente que o CO é primeiramente adsorvido no Au⁰ para posteriormente formar a hidroxicarbonila (Figura 10). As demais etapas são similares a antiga proposta de mecanismo reacional do grupo de pesquisa [6].

Figura 10 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por M. Kung et al.



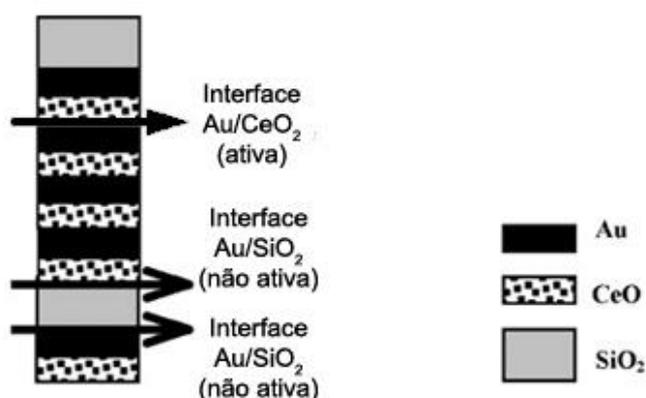
Fonte: KUNG, M. C et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 11767–11775, 2007.^[6]

O primeiro trabalho de M. Haruta [26] que reporta a alta atividade de catalisadores de ouro suportados para a PROX-CO a baixas temperaturas (inferiores até mesmo a 0°C) já sugere hipótese de que a elevada atividade estaria correlacionada com a interface do ouro com o óxido metálico [26]. Porém, não haviam ainda evidências claras da participação do suporte com o ouro no mecanismo reacional, fazendo com que outros aspectos destes catalisadores fossem debatidos. Recentemente, pesquisas têm buscado compreender essa interface do suporte com ouro e a possibilidade de os sítios ativos estarem localizados nessa região. Compreender essa relação ouro-óxido metálico é importante para o avanço do estudo com catalisadores de ouro suportados para outras reações diferentes da PROX-CO, como: reação de deslocamento gás-água, oxidação do hidrogênio a peróxido de hidrogênio, oxidação de hidrocarbonetos como a oxidação seletiva do propano a acetona e assim por diante [41,43].

Z. Zheng e colaboradores [47] fizeram experimentos de oxidação do CO utilizando catalisadores em nanotubos divididos em múltiplas camadas de Au, CeO₂ e SiO₂ (Figura 11). Nesse experimento, apenas uma região lateral do nanotubo é exposta a uma corrente de 1% CO e 2% O₂ balançando em He a 160°C. A área de Au e CeO₂ exposta a corrente é mantida e comprimento da interface do Au com o

CeO₂ é variada inserindo camadas de SiO₂ ou variando o número de camadas juntamente com a espessura de cada camada. Verificou-se que quanto maior fosse o comprimento da interface do Au com o CeO₂, maior a atividade do catalisador para a conversão de CO. Apesar disso, não foi obtida uma equação que relacionasse o comprimento da interface Au-CeO₂ com a atividade do catalisador devido a necessidade de experimentos adicionais para compreender a difusão das espécies adsorvidas. Porém, os autores obtiveram um resultado mais importante para o estudo do mecanismo reacional: ao inserir camadas de SiO₂ inertes entre as camadas de Au e CeO₂, o catalisador se tornou inativo para a oxidação do CO, demonstrando como a presença da interface Au-suporte é fundamental para reações como a PROX-CO [41,47].

Figura 11 – Catalisadores em nanotubos divididos em múltiplas camadas de Au/CeO₂/SiO₂

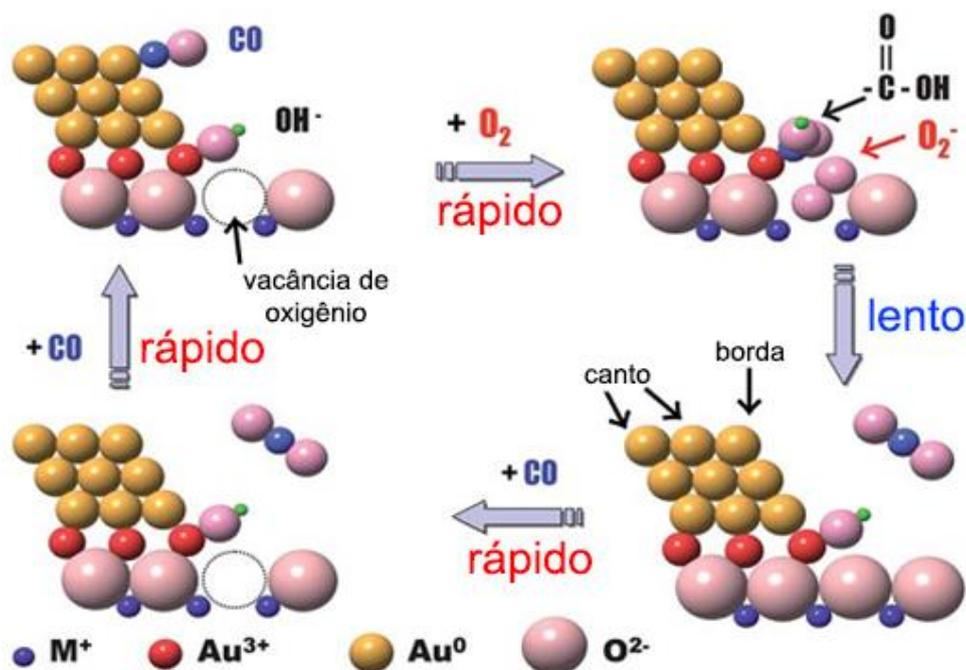


Adaptado: ZHENG, Z. et al. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 2801–2807, 2008.^[47]

Estudos, como o citado anteriormente, levaram a um consenso de que uma etapa decisiva para o mecanismo reacional ocorreria na interface metal-suporte, possivelmente nas vacâncias de oxigênio do suporte. Sendo assim, os átomos de oxigênio necessários para a oxidação do CO seriam provenientes do suporte [48]. M. Haruta [40] propôs um mecanismo reacional baseado nas vacâncias de oxigênio presentes no suporte do catalisador de ouro (Figura 12). Nesse modelo, o CO se adsorveria em átomos de Au⁰ que estariam ligados a íons de Au³⁺. O cátion Au³⁺ teria uma hidroxila adsorvida que juntamente com o CO adsorvido formaria uma hidroxycarbonila sobre o Au³⁺. A hidroxycarbonila reagiria então com uma molécula de oxigênio adsorvida em uma vacância do suporte próximo à partícula de Au. Da reação CO₂ seria liberado e a vacância permaneceria preenchida com um átomo de oxigênio.

Para completar o ciclo, uma nova molécula de CO se adsorveria no Au⁰ e reagiria com o átomo de oxigênio localizado na antiga vacância do suporte [40].

Figura 12 - Mecanismo reacional para a PROX-CO com nanopartículas de Au por M. Haruta

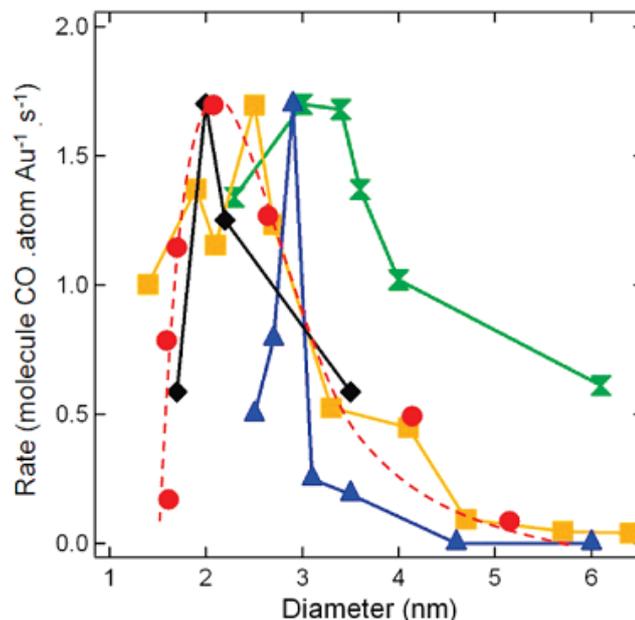


Adaptado: HARUTA, M. *Faraday Discussions*, v. 152, p. 11, 2011.^[40]

2.3.3. Diâmetro das nanopartículas de ouro

Catalisadores de ouro suportados possuem maiores atividades para a PROX-CO quando as partículas de ouro possuem diâmetros muito pequenos, em torno de 2 a 5 nm [6]. Pesquisadores como I. Laoufi *et al.* [36] buscaram encontrar o tamanho ótimo dessas NPs de Au. Para comparar os resultados obtidos, I. Laoufi *et al.* extrapolaram para as mesmas condições e normalizaram para a atividade máxima as taxas reacionais de outros trabalhos (Figura 13) [36].

Figura 13 – Taxa reacional nareação oxidação do CO para catalisadores de Au suportados



● I. Laoufi *et al.*; ■ Y. Tai *et al.*; ▲ G. R. Bamwenda *et al.*; ◆ R. Zanella *et al.* e
▼ M. Valden. *et al.*

Fonte LAOUFI, I. *et al.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 4673–4679, 2011. [36]

O comportamento da taxa reacional com a variação do diâmetro das NPs de Au é similar para os trabalhos citados. Todos possuem um diâmetro ótimo e uma queda progressiva na taxa reacional tanto para maiores quanto para menores diâmetros. No trabalho de I. Laoufi *et al.* o diâmetro ótimo encontrado foi de $2,1 \pm 0,3$ nm [36].

Não existe consenso de que a alta atividade dos catalisadores de Au suportados estaria relacionada diretamente com o tamanho das NPs, pois modificando o diâmetro destas partículas o comprimento da interface Au-suporte também seria alterado [49]. Como existem fortes evidências que a interface Au-suporte é essencial no mecanismo reacional de oxidação do CO, diversos estudos buscam correlacionar esse comprimento interfacial com a atividade do catalisador.

2.3.4. Influência do suporte

Suportes com diferentes propriedades de oxidação-redução, acidez e basicidade são estudados para melhor compreender a função do suporte nos catalisadores utilizados para a PROX-CO [21]. Segundo R. Padilla *et al.* [50] pode-se dividir os catalisadores utilizados na PROX-CO em três grandes grupos:

- i) Catalisadores de ouro comumente suportados em um ou dois dos seguintes óxidos: α -Fe₂O₃, TiO₂, CoO_x, NiO_x, Mg(OH)₂, CeO₂, SnO₂, MnO_x, α -Al₂O₃, e ZnO;
- ii) Catalisadores baseados em óxidos metálicos, como Cu, Ce, Mn Co e Ni sozinhos ou combinados com outros metais;
- iii) Catalisadores de metais nobres (Pt, Ir, Pd, Ru ou Rh) suportados em CeO₂, Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, La₂O₃, MgO, CeO₂, Ce_xZr_(1-x)O₂, TiO₂, mordenita e carvão ativado.

Dependendo do grupo de catalisadores utilizados na PROX-CO as condições operacionais mais comumente utilizadas variam. Segundo R. Padilla *et al.* [50], para os grupos citados anteriormente, tem-se as seguintes condições, respectivamente:

- i) Temperaturas entre 50-100°C, razão O₂/CO entre 1/1 e 20/1, H₂ (5-75%) e gás inerte (N₂ ou He), estudos menos frequentes adicionam CO₂ e/ou H₂O na alimentação;
- ii) Temperaturas entre 80-160°C, razão O₂/CO entre 1/1 e 10/1, H₂ (40-50%) sem adição de CO₂;
- iii) Temperaturas 80-300°C, 1% CO, 1-4% O₂, 30-70% H₂, 10-20% CO₂ e 10-20% H₂O.

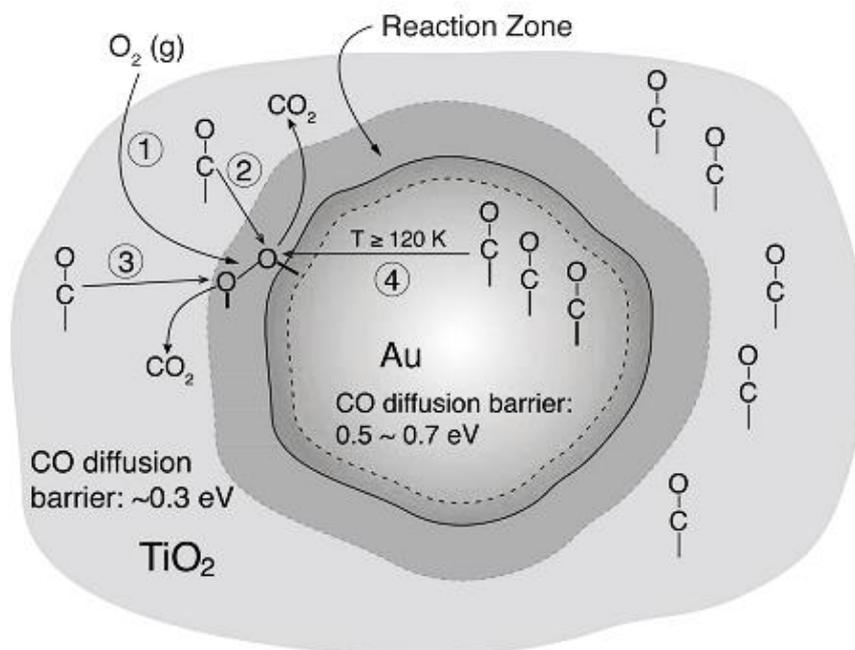
Diversos pesquisadores estudaram a performance que catalisadores de Au com diferentes suportes podem ter na PROX-CO. Marino e colaboradores [21] pesquisaram catalisadores de metais nobres (Pt, Pd e Ir) suportados em uma vasta variedade de óxidos metálicos, como CeO₂, Ce_xZr_(1-x)O₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃ e MgO. Neste estudo, as melhores performances catalíticas foram obtidas a temperaturas abaixo de 100°C, o que é condizente com o fato de que a oxidação do hidrogênio aumenta com a temperatura e afeta a formação de CO₂. Porém o catalisador que removeu o CO até uma quantidade aceitável para operar a célula a

combustível foi o $\text{Pt/Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ a 225 °C em uma corrente de 70% H_2 , 2% CO , 4% O_2 em N_2 [21].

A dificuldade de obtenção de dados experimentais claros sobre como funciona a interação entre o suporte e as espécies de ouro, entretanto, fez com que muitos pesquisadores questionassem se a redutibilidade do suporte seria uma propriedade fundamental que diferencia os catalisadores de ouro suportados de outros [6]. Mas uma recente publicação de Overbury e Wu [51] afirmam que não seria a escala nanométrica do Au o pivô da performance catalítica do ouro e que está se tornando cada vez mais claro que a interface Au-suporte é o ponto chave. A interface Au-suporte participaria das reações catalíticas estabilizando as espécies ativas de Au e participando diretamente da reação e um dos aspectos fundamentais dessa interação é a estrutura da superfície do suporte [51].

I. Green e colaboradores propuseram um mecanismo para o catalisador Au/ TiO_2 para a reação oxidação do CO a baixas temperaturas (Figura 14) [42] com base no papel fundamental do suporte para a reação de oxidação do CO, onde o mesmo deve atuar capturando essas moléculas nos seus sítios ativos que, posteriormente, difundem-se pelo suporte e reagem nos sítios periféricos ao Au [42].

Figura 14 - Mecanismo reacional para a PROX-CO para nanopartículas de Au por I. Green *et al.*



Processos: 1 - O_2 é capturado nos sítios periféricos; 2 e 3 - CO adsorvido nos sítios da TiO_2 é transportado para os sítios periféricos via difusão no suporte e auxilia na dissociação do O_2 onde reage; 4 - A temperaturas acima de 120 K o CO adsorvido nos sítios de Au se torna mais móvel e participa na reação de oxidação.

Fonte: GREEN, I. X. et al. **Science**, v. 333, p. 736–739, 2011.^[42]

Os grandes desafios ao se comparar a atividade de catalisadores de Au suportados em diferentes trabalhos são: a não padronização dos parâmetros dos testes catalíticos, os variados tamanhos de partícula de Au e os diferentes métodos de síntese utilizados para a deposição do ouro sobre o suporte. M. Kung e colaboradores [6] reportaram um conjunto de resultados obtidos por diversos pesquisadores utilizando catalisadores de Au suportados para a oxidação do CO (Tabela 1) [6].

Tabela 1 - Resultados reacionais para catalisadores de Au suportados de diversos pesquisadores

N°	Catalisador	Taxa (mol CO.mol Au ⁻¹ .s ⁻¹)	T (K)	Diam. Au (nm)	%CO (%O ₂)
1	Au/TiO ₂	0,13	300	2,9 ± 0,5	1(21)
2	Au/TiO ₂	0,02	213	2,0 ± 0,5	1(2,5)
3	Au/TiO ₂	0,025	298	2,1	1(21)
4	Au/TiO ₂	0,039	273	2,1	1(21)
5	Au/TiO ₂	0,16	273	3,0 ± 1,3	1(1)
6	Au/TiO ₂	0,35	273	1,7	1(2)
7	Au/TiO ₂	0,03	298	2,9 ± 1,7	2(2)
8	Au/TiO ₂	0,1	273	3,3 ± 0,5	2(2)
9	Au/Al ₂ O ₃	0,03	295	4	1(2,5)
10	Au/Al ₂ O ₃	0,05	273	2,5 ± 1,1	2(2)
11	Au/Al ₂ O ₃	<0,005	298	2,6 ± 1,6	2(2)
12	Au/CeO ₂	0,015	263	4	2(19,8)
13	Au/CeO ₂	0,039	253	-	1(1)
14	Au/ZrO ₂	0,016	298	2,8 ± 0,12	1(1)
15	Au/ZrO ₂	0,045	298	1,9 ± 1	0,25(0,25)
16	Au/Fe ₂ O ₃	0,011	300	1,7	2(20)
17	Au/Fe ₂ O ₃	0,34	293	-	3,3(1,6)

Fonte: KUNG, M. C. et al.. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 11767–11775, 2007. ^[6]

Pode ser observado pela Tabela 1 como é difícil comparar um catalisador com o outro, mesmo quando ambos possuem o mesmo suporte. Comparando os catalisadores de n°7 e n°8, considerando que os diâmetros das NPs possuem valores próximos e desconsiderando a diferença de temperatura, tem-se que o catalisador n°8 possui uma taxa reacional três vezes superior ao catalisador n°7. Sugere-se deste modo que o método de síntese de Au poderia ser um fator importante que não está sendo abordado. Ainda analisando a Tabela 1, tem-se que o catalisador de Au/Fe₂O₃ (n° 17) possui uma taxa reacional muito superior aos demais, mostrando que este suporte pode ser muito interessante para a reação de oxidação do CO.

2.4. Catalisadores de Au suportados em FeO_x para a PROX-CO

Novas abordagens têm sido estudadas para os catalisadores de Au, como o desenvolvimento de suportes controlados quanto: a morfologia, os grupos funcionais, as propriedades ácido-base, a condutividade elétrica e a adsorção-dessorção de O₂. A superfície do suporte difere muito dependendo da estrutura e dos planos cristalinos expostos o que conseqüentemente modifica a interação entre o ouro e o suporte e o desempenho catalítico [40]. Dentre estes, tem-se os catalisadores Au/FeO_x que podem ser altamente ativos para a PROX-CO dependendo da fase do suporte [9,52,53]. De forma geral, pode-se dizer que a atividade destes catalisadores é afetada pelo método de preparação e pela temperatura de calcinação do suporte e do catalisador que podem controlar a composição das fases do suporte, o estado de oxidação dos íons de Fe e o tamanho e estado eletrônico das partículas de Au [9].

2.4.1. As fases de óxido de ferro e aplicação na catálise

Dependendo do método de síntese escolhido para a preparação de óxidos metálicos nanocristalinos, diferentes fases e morfologias podem ser obtidas (Tabela 2) [54].

Tabela 2 - Similaridades e diferenças de métodos de síntese para óxidos metálicos nanocristalinos

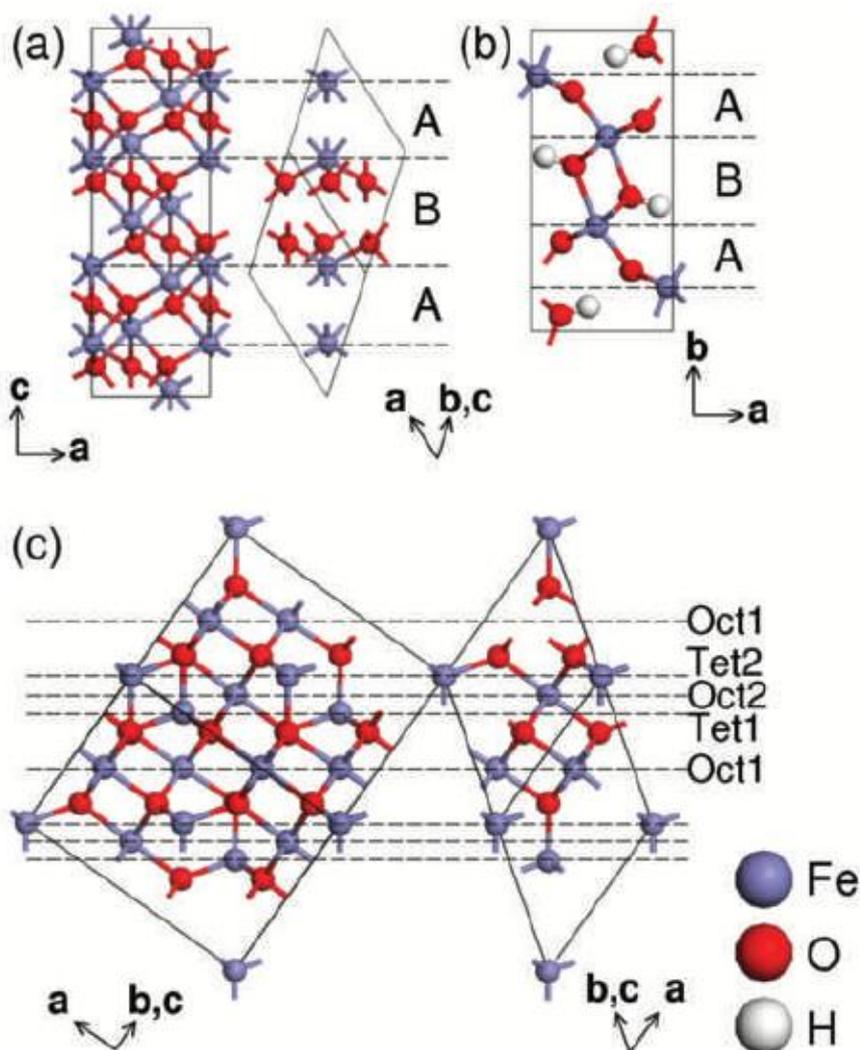
	Sol-gel	Hidrotérmica	Solvotérmica	Decomposição térmica
Precursor	Sal inorgânico	Sal inorgânico	Sal inorgânico Sal organometálico	Sal organometálico
Solvente	Água / álcool	Água	Álcool (poliol)	Solvente com alto P.E.
Temp. (°C)	< 100	80-200	80-200	>250
Duração	Dias a semanas	Horas a dias	Horas a dias	Algumas horas
Autoclave	Não	Sim	Sim	Não
Pós-síntese	Lavagem, Desidratação, Calcinação	Lavagem, Desidratação, Calcinação	Lavagem, Desidratação, Calcinação	Lavagem
Morfologia	2D ou 3D	2D ou 3D	1D, 2D, 3D	0D

0D – todas dimensões limitadas; 1D – uma dimensão significativa (agulha); 2D – duas dimensões significativas (filmes, anéis); 3D – três dimensões significativas (esferas, poliedros)

Fonte: QIAO, L.; SWIHART, M. T. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2016.^[54]

Os óxidos de ferro nanocristalinos sintetizados pelo método hidrotérmico e solvotérmico geralmente produzem policristais com estruturas mais complexas se comparados ao método de decomposição térmica. Pode-se produzir a partir dos métodos citados diferentes óxidos de ferro puros, como: hematita, goethita e magnetita [54]. A Figura 15 ilustra a representação das células unitárias das fases hematita (a) goethita (b) e magnetita (c) enfatizando as camadas com os átomos paralelos aos planos (001), (010) e (111) respectivamente. A fase goethita é a única que apresenta uma expansão na rede na camada mais externa devido a movimentação dos átomos de oxigênio e hidrogênio para fora da superfície. As outras fases, hematita e magnetita, apresentam Fe na camada limite e está ligado ao oxigênio da camada abaixo [55].

Figura 15 - Representação das células unitárias das fases hematita (a) goethita (b) e magnetita (c)

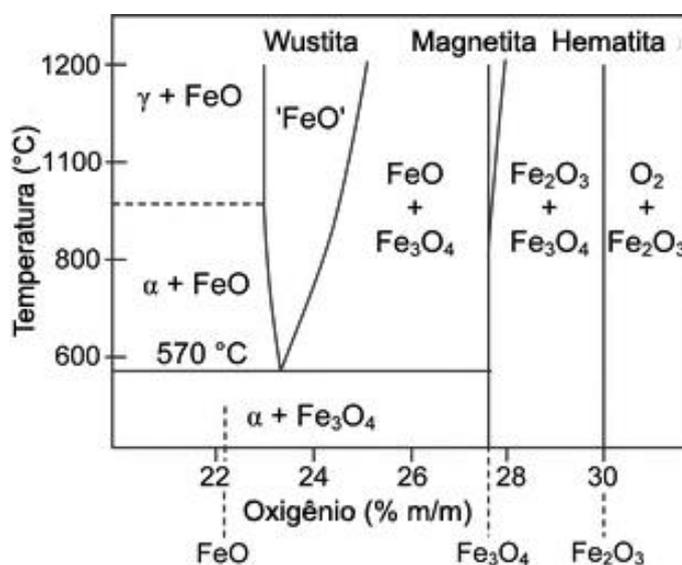


Para direcionar a fase do óxido de ferro são ajustados parâmetros como a concentração de NaOH e a quantidade de álcool utilizado. Soluções altamente alcalinas favorecem a formação de nanocristais de magnetita (Fe_3O_4), enquanto soluções com baixa alcalinidade facilitam a formação da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) [54].

A partir do diagrama de fases do óxido de ferro é possível verificar que, além do método de síntese, o meio também pode modificar a fase do óxido de ferro. Pela Figura 16, a redução da fase hematita do óxido de ferro a temperaturas acima de 570°C acarretaria numa mudança de fases na seguinte sequência: hematita \rightarrow magnetita \rightarrow wustita \rightarrow ferro metálico. Já a temperaturas abaixo de 570°C a mudança de fases seguiria outra sequência: hematita \rightarrow magnetita \rightarrow ferro metálico. Essa diferença entre as duas faixas de temperatura ocorre devido a uma decomposição da fase wustita a baixas temperaturas, equação 6 [56].



Figura 16 – Diagrama de fases do óxido de ferro dado por Darken e Gurry (1945) e representado por Muan (1958)



Adaptado: JANTZEN, C. M. F. et al. **Phase Diagrams, Materials Science and Technology**., 1976.^[57]

As propriedades termodinâmicas (entalpia de formação, energia de Gibbs de formação e entropia) das fases do óxido de ferro na CNTF estão descritas na Tabela 3. Pode-se verificar que as fases do óxido de ferro possuem valores negativos para a entalpia de formação (com exceção do ferro metálico que por ser a referência possui valor nulo), o que significa que as suas reações de formação são exotérmicas. Quanto

aos valores negativos para a energia de Gibbs, verifica-se que as reações de formação são espontâneas e destaca-se a fase magnetita como sendo a mais estável termodinamicamente [58].

Tabela 3 – Propriedades termodinâmicas das fases de óxido de ferro

	ΔH_f^o (kJ/mol)	ΔG_f^o (kJ/mol)	S^o (J/K.mol)
Fe (s)	0	0	27
Fe_{0,95}O (s) (wustita)	-264	-240	59
FeO (s)	-272	-255	61
Fe₃O₄ (s) (magnetita)	-1117	-1013	146
Fe₂O₃ (s) (hematita)	-826	-740	90

Adaptado: ZUMDAHL, S. S. **Chemical Principles**. 6ª ed., 2009. [58]

A fase hematita (α -Fe₂O₃) é a mais conhecida dentre os óxidos de ferro e o poliformo mais abundante existente na natureza na forma de mineral [59,60]. Possui um fraco caráter ferromagnético a temperatura ambiente e estrutura romboédrica do coríndon [61]. A hematita é a forma de óxido de ferro mais fácil de sintetizar e é o produto da transformação de outras fases de óxido de ferro e é altamente estável em condições ambiente [60–62]. A fase maghemita (γ -Fe₂O₃) é um mineral ferromagnético termicamente instável e se converte para hematita a altas temperaturas [59]. Esta fase possui estrutura espinélio similar a magnetita, diferindo na presença de vacâncias catiônicas na rede cristalina [61]. A fase magnetita (Fe₃O₄) possui propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente [63] e o que a difere das demais fases é a estrutura baseada em íons Fe²⁺ e Fe³⁺. Ademais, a magnetita possui estrutura espinélio inverso formada por células unitárias cúbicas de face centrada onde os íons Fe³⁺ estão aleatoriamente distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos enquanto os íons Fe²⁺ estão distribuídos em sítios octaédricos [62]. Existem também diversos hidratos de Fe³⁺, como a goethita (α -FeOOH) e a lepidocrocita (γ -FeOOH) que possuem ambas cátions de Fe ocupando interstícios ortorrômbicos e diferem na distribuição das hidroxilas em arranjos hexagonais para a goethita e cúbicos para a lepidocrocita [64].

Óxidos de ferro nanoestruturados sem a presença de metais nobres têm sido utilizado em diversas reações catalíticas, como a decomposição térmica do perclorato de amônio. Estes catalisadores óxidos de ferro nanoestruturados são mais eficientes

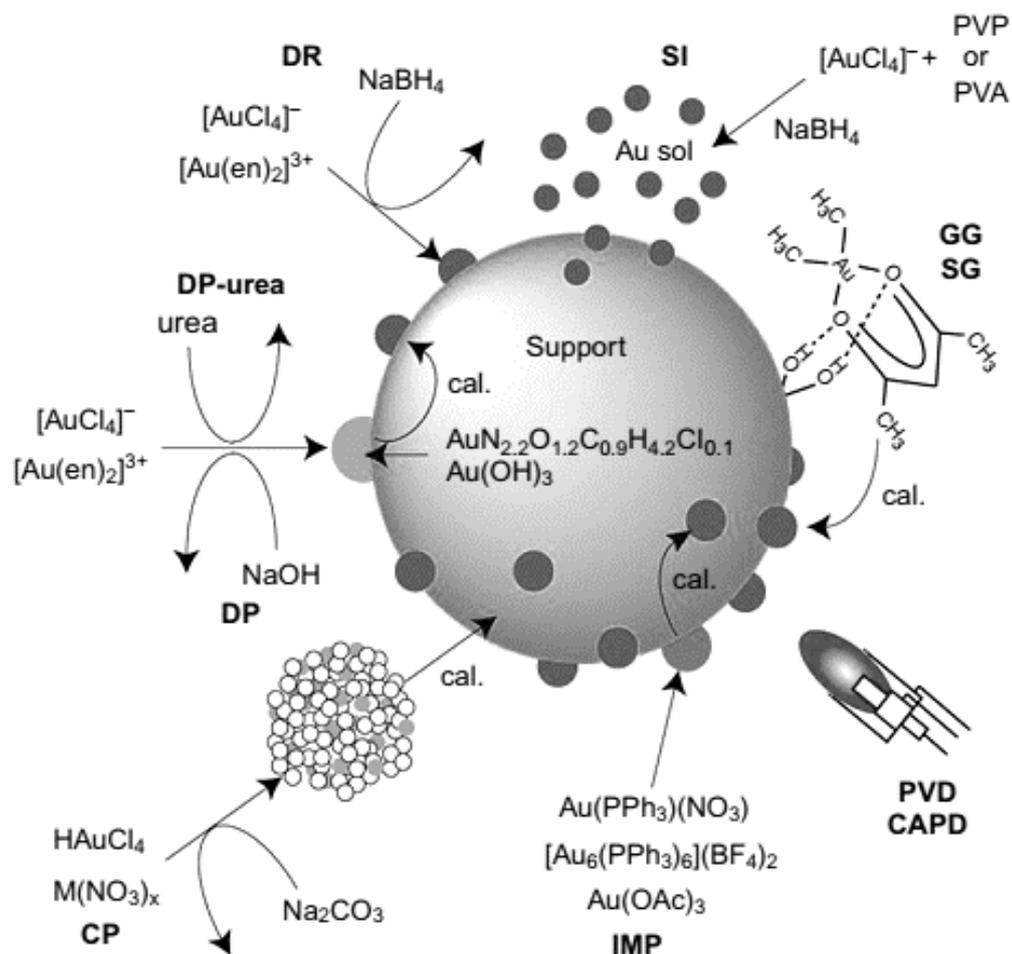
que os óxidos de ferro convencionais devido ao menor tamanho das suas partículas FeO_x , o que conseqüentemente aumenta a densidade de átomos localizados na superfície levando a um aumento na atividade catalítica [61]. A morfologia dos nanocristais de óxidos metálicos determina os planos cristalinos que são expostos afetando a disponibilidade e mobilidade do O_2 para reações como a oxidação de CO [51]. Kwon et al. utilizou duas hematitas comerciais com áreas específicas e tamanhos de cristalitos muito diferentes entre si ($250 \text{ m}^2/\text{g}$ e 3 nm contra $4 \text{ m}^2/\text{g}$ e 300 nm) para a reação de oxidação de CO. Como era esperado a maior disponibilidade de sítios da hematita com maior área específica resultou em maiores conversões, atingindo conversões acima de 90% a 350°C em uma corrente de 6,6% de CO; 19,6% de O_2 e 73,8% de N_2 [65].

2.4.2. O efeito dos métodos de preparação para catalisadores de ouro suportados

Nanopartículas de Au altamente dispersas sobre suportes óxidos metálicos se mostram altamente ativas e seletivas para reações a baixas temperaturas como a oxidação do CO. Porém, a atividade desses catalisadores é fortemente influenciada pelos métodos de preparação do catalisador [50,66]. Bamwenda e colaboradores observaram que o catalisador Au/TiO_2 sintetizado pelo método de deposição-precipitação apresentava uma atividade para oxidação de CO numa ordem quatro vezes maior que o Au/TiO_2 sintetizado por foto-deposição [67]. Tem-se que dentre os métodos de preparação possíveis, a co-precipitação, a deposição-precipitação e a deposição química na fase vapor são os métodos que produzem catalisadores de ouro altamente dispersos, com partículas menores que 5 nm e elevada atividade [68].

Existe um grande número de métodos de preparação de catalisadores de Au suportados que em sua maioria são métodos de deposição (Figura 17) [29].

Figura 17 - Métodos de preparação de catalisadores de Au suportados



DP = Deposição-precipitação; CP = Coprecipitação; IMP = Impregnação; PVD = Deposição física na fase vapor; CAPD = Deposição por arco de plasma catódico; GS = Deposição química na fase vapor; SG = Síntese por moagem de sólidos; SI = Imobilização da fase sol;

Fonte: M. CHE, A. et al. **Advances in Catalysis - Volume 55**. 1ª ed. Elsevier, 2012.^[29]

Os métodos de preparação citados variam quanto ao suporte adequado (metal, polímero ou carbono), a carga de ouro que pode ser obtida e o formato e tamanho das NPs de Au obtidas, Tabela 4 [29].

Tabela 4 - Características de métodos de preparação de catalisadores de Au suportados

Método	Suporte	Carga de Au (% m/m)	Diâmetro das NP Au (nm)
IMP	M, C	0,1 – 10	Esférica
CP	M	1 – 20	Semi-esférica
DP	M, C	0,1 – 10	Semi-esférica

DR	M, P, C	1 – 5	Esférica
SI	M, P, C	1 – 5	Esférica
GG	M, P, C	15	Semi-esférica
SG	M, P, C	0,5 – 3	Semi-esférica
PVD	M, P, C	0,5 – 10	Semi-esférica
CAPD	M, P, C	0,5 –	Semi-esférica

M = metal; P = polímero; C = carbono.

Fonte: M. CHE, A. et al. **Advances in Catalysis - Volume 55**. 1ª ed. Elsevier, 2012. [29]

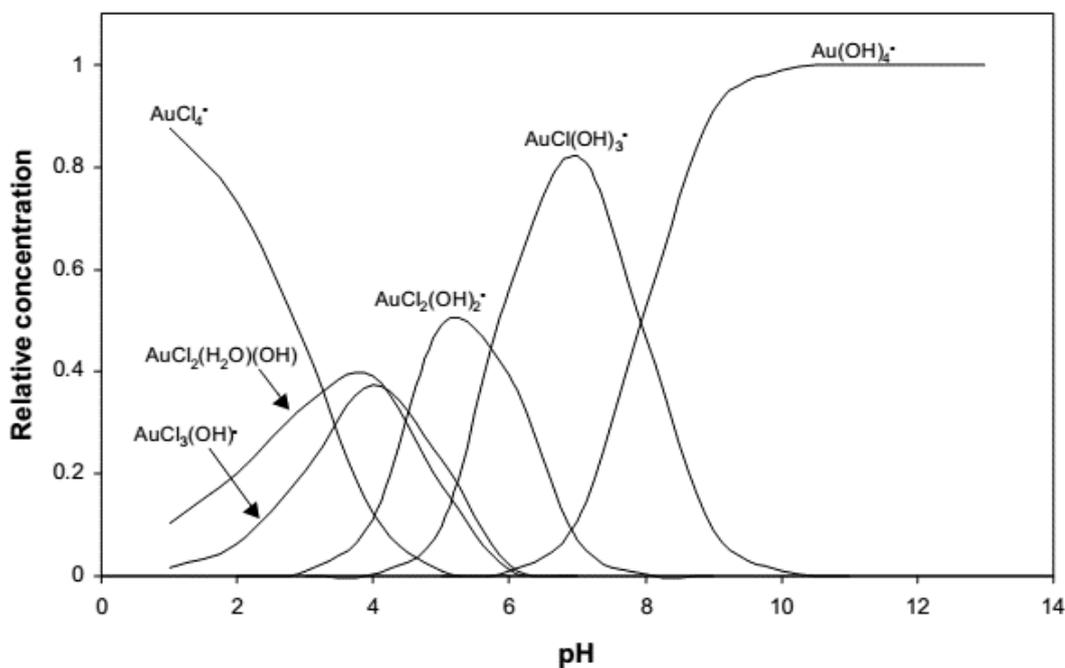
Ao se preparar catalisadores de Au altamente ativos é crucial obter NPs menores que 10 nm na forma de semi-esferas para que o comprimento da interface Au-suporte seja o maior possível. Sendo assim, para preparação de catalisadores de Au suportados sobre óxidos metálicos preferem-se os métodos de CP, DP, SG PVD e CAPD, onde os mais comumente vistos devido à praticidade são DP, CP e SG [29,35].

Dentre os citados, o método de deposição-precipitação provavelmente é o mais utilizado. Este método consiste na conversão de um precursor metálico altamente solúvel ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em outro composto de baixa solubilidade (suporte). O catalisador é obtido quando o precipitado sofre nucleação sobre o e não resta mais precursor metálico. A síntese de deposição-precipitação possui algumas particularidades como: o pH deve ser ajustado acima do ponto isoelétrico do suporte a partir da adição de uma base; a mistura deve ser aquecida a temperaturas entre 60-80°C e o catalisador deve ser lavado com água para retirar o máximo possível de cloro proveniente do precursor metálico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [69].

A quantidade de cloro final remanescente é um parâmetro crucial, pois o cloro pode acelerar a sinterização de nanopartículas de Au devido à formação de pontes Au-Cl-Au e desativar o catalisador [70]. Como dito anteriormente, os íons cloreto podem ser eliminados lavando-se o catalisador com água após a deposição. Apesar de poderem causar o envenenamento do catalisador, a presença de íons cloreto é fundamental, uma vez que espécies como $[\text{AuCl}_2(\text{OH}_2)]^-$ e $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ são necessárias para uma boa dispersão das espécies de Au sobre o suporte [48]. A Figura 18 apresenta as concentrações relativas de complexos de Au para uma solução de 2.5 mM HAuCl_4 , onde pode-se verificar que os complexos de Au citados

anteriormente ($[\text{AuCl}_2(\text{OH}_2)]^-$ e $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$) estão presentes em uma faixa de pH entre 3-10.

Figura 18 - Concentrações relativas no equilíbrio de complexos de Au em uma solução 2,5.mM HAuCl_4 calculadas com as constantes de adsorção de Nechayev e Nikolenko



Fonte: LEE, S.; GAVRIILIDIS, A. *Journal of Catalysis*, v. 206, p. 305–313, 2002. [71]

2.4.3. Catalisadores de Au suportados em FeOx para a PROX-CO

Apesar dos catalisadores Au/FeO_x serem interessantes para a PROX-CO devido a redutibilidade do suporte, existem poucos estudos sobre este sistemas se comparados ao Au/TiO₂ e Au/CeO₂ [9,52]. Destes poucos estudos, boa parte utiliza o óxido de ferro como promotor nos catalisadores de Au suportados. Como Y. Yang e colaboradores [72] que adicionaram FeO_x ao catalisador Au/TiO₂ e obtiveram uma maior conversão de CO em razão da natureza amorfa do óxido de ferro utilizado que, juntamente com o TiO₂, não apenas aumentou a interação eletrônica como também estabilizou as partículas nanométricas de Au [72]. T. Tabakova e colaboradores [73] utilizaram catalisadores Au/CeO₂-Fe₂O₃ para a PROX-CO e relataram que a variação na composição do suporte resulta em diferenças significativas no tamanho das NPs de Au e conseqüentemente na atividade catalítica. E ainda, a presença do Fe₂O₃ na composição do suporte aumentou a resistência a desativação por CO₂ [73].

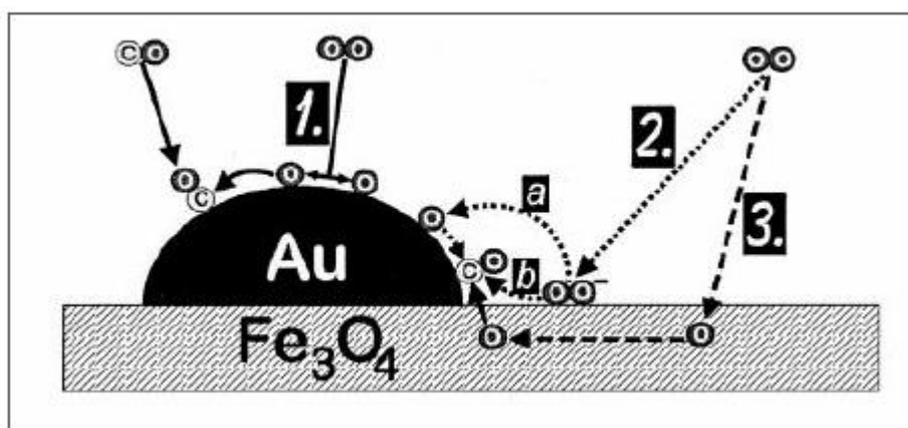
O comportamento catalítico do sistema Au/FeO_x para a PROX-CO, especificamente, está fortemente correlacionado com a fase do suporte, sendo sensível à estrutura e ao estado de oxidação do óxido de ferro [74]. Haruta *et al.* [30] compararam o comportamento catalítico do Au em diversos suportes. Destacou-se o desempenho do catalisador Au/ α -Fe₂O₃ que demonstrou ser altamente ativo para a oxidação de CO (conversões próximas a 100%) mesmo a temperaturas inferiores a 0°C utilizando um fluxo de 1% de CO balanceado em ar [30]. Shodiya *et al.* [75] analisou o desempenho para a PROX-CO utilizando catalisador 3,3%Au/ α -Fe₂O₃ (m_{Au}/m_{cat}) preparado via síntese por coprecipitação modificada. Este catalisador, apresentou excelentes resultados com 100% de conversão de CO para 80°C para a até 25% de CO e 10% de H₂O [75].

Mizera e colaboradores [9] estudaram a atividade dos catalisadores Au/FeO_x para a oxidação de CO e identificaram uma maior atividade para catalisadores tratados em ar com a fase maghemita (γ -Fe₂O₃) se comparado aos catalisadores com misto de magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃). A maghemita possui a mesma estrutura espinélio inversa e o mesmo padrão de difração que a magnetita, podendo ser considerada uma magnetita deficiente de Fe²⁺ [61]. O estudo de Mizera e colaboradores utilizou para discriminar as fases maghemita a magnetita espectroscopia de Mössbauer e além dessa técnica medidas de acidez e basicidade a fim de ver a proporção de Fe/O nos catalisadores [9]. Horváth *et al.* [76] identificaram a presença de goethita no catalisador 1%Au/ α -Fe₂O₃ (m_{Au}/m_{cat}) após tratamento oxidativo. A identificação da fase goethita em meio da fase hematita foi realizada por difração de elétrons (SAED), a difração de raios X (DRX) no mesmo catalisador no entanto identificou apenas a fase hematita. Este catalisador com tratamento oxidativo foi a amostra mais ativa para a oxidação de CO atingindo uma taxa de 0,3 molCO₂/mg_{cat} a 50°C em um meio de 5% CO, 5% O₂ em He [76].

Porém, existe ainda controvérsia quando ao mecanismo de adsorção e ativação do O₂ para a oxidação do CO [69]. Schubert e colaboradores [77] representaram três possíveis mecanismos de oxidação do CO para catalisadores como o Au/Fe₃O₄ (catalisadores de Au suportados em óxidos metálicos redutíveis) propostos na literatura, Figura 19. O primeiro mecanismo (n°1, Figura 19) descrito por Haruta *et al.* [78] em meados do século XX considera que o O₂ é adsorvido

diretamente nas partículas de Au e sua ligação quebrada devido a formação de um complexo instável com o CO (adsorvido na mesma partícula de Au). Considera-se que o suporte apenas é responsável pela estabilização das partículas de Au na faixa nanométrica. Já nos mecanismos nº2 e nº3 representados na Figura 19 o suporte é responsável pela adsorção do O₂, seja no próprio suporte ou na interface entre o Au e o suporte. H. Liu e colaboradores [79] sugeriram que espécies O₂⁻ são adsorvidas na interface Au-suporte, porém não especificam se estas se dissociam na interface (nº2-a, Figura 19) ou diretamente formando uma espécie carbonato (nº2-b, Figura 19) transitória ou intermediária. O mecanismo nº3 assume que o O₂ adsorvido no suporte se dissocia imediatamente, formando oxigênio na estrutura, que reage na própria interface ou após o *spillover* deste sobre o Au metálico [80,81].

Figura 19 – Mecanismos propostos para a oxidação do CO em catalisadores Au/Fe₃O₄



Fonte: SCHUBERT, M. M. *et al.* **Journal of Catalysis**, v. 197, p. 113–122, 2001. [77]

Este último mecanismo citado (nº3, Figura 19) é similar ao de Mars-van Krevelen discutido por Scire e colaboradores [74] para a PROX-CO de catalisadores Au/FeO_x. O mecanismo Mars-van Krevelen depende fortemente do oxigênio presente na estrutura do suporte óxido de ferro e este oxigênio se dispõe de diferentes formas na superfície dependendo do plano cristalográfico exposto [74]. Assim, a oxidação do CO adsorvido na superfície catalítica se dá por este oxigênio estrutural, enquanto o oxigênio alimentado no sistema deve reoxidar o sistema Au/FeO_x.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o papel da possível interação entre o Au e o Fe em catalisadores suportados aplicados na reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO); estudar o desempenho de catalisadores à base de ouro suportados em diferentes fases do óxido de ferro para a PROX-CO, buscando-se avançar na compreensão do papel do óxido de ferro como suporte desses catalisadores.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar estudos com catalisadores Au e/ou Fe suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fim de verificar o papel da interação entre o Au e o Fe na PROX-CO.
- Preparar óxidos de ferro com fases hematita, goethita e magnetita, utilizando os métodos de síntese hidrotérmico e sol-gel.
- Preparar catalisadores de Au suportados em óxido de ferro a partir do método de deposição-precipitação de ouro sobre os suportes de óxidos de ferro com fases hematita, goethita e magnetita.
- Avaliar o desempenho catalítico dos suportes óxidos de ferro e dos catalisadores Au suportados em óxido de ferro para a PROX-CO, comparando-se a influência das diferentes fases como suporte e dos métodos de preparação dessas fases.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese dos Catalisadores de Ouro e/ou Ferro Suportados em Alumina

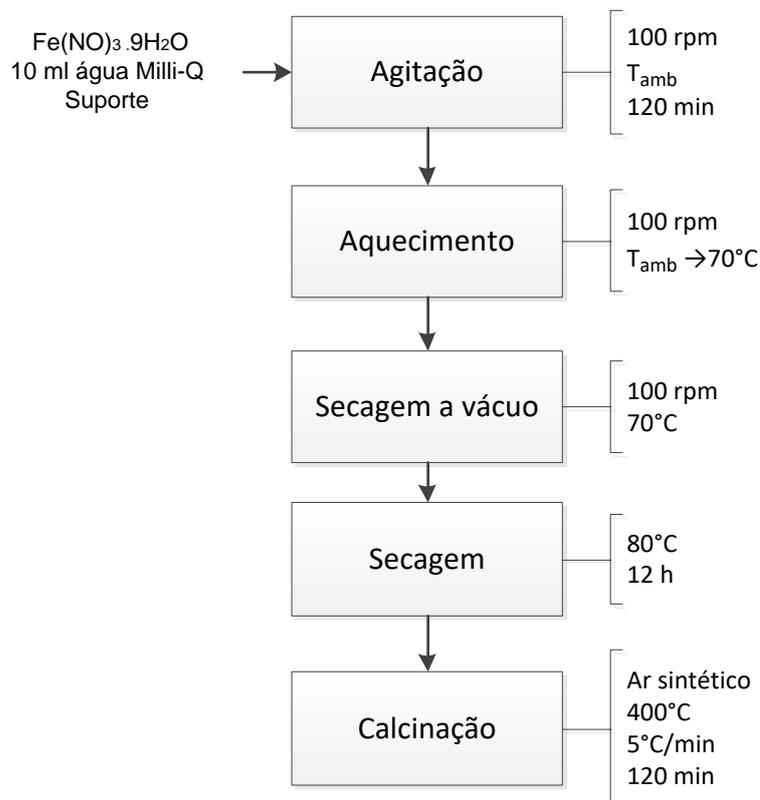
A alumina utilizada como suporte foi preparada através da calcinação da γ - Al_2O_3 comercial (Stream) em ar sintético a 700°C por 4 h a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Posteriormente foram realizadas as sínteses dos catalisadores via impregnação de Fe (10% (m/ m_{cat})) e/ou deposição de Au (1,5% (m/ m_{cat})) onde os seguintes catalisadores são obtidos: Au-Fe/ γ - Al_2O_3 (AuFeAl), Fe-Au/ γ - Al_2O_3 (AuFeAl), Au/ γ - Al_2O_3 (AuAl) e Fe/ γ - Al_2O_3 (FeAl) [82].

4.1.1. Impregnação de Fe sobre o suporte γ -alumina e o catalisador AuAl

Para a obtenção dos catalisadores de ferro suportados foi preparada uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água deionizada (10% ($m_{\text{Fe}}/m_{\text{cat}}$) de Fe). O suporte da γ - Al_2O_3 comercial previamente calcinada ou o catalisador FeAl previamente calcinado foram adicionados à solução que foi agitada em rotaevaporador por 2 h a 100 rpm a 70°C . A secagem dos precursores dos catalisadores FeAl e FeAuAl foi finalizada em estufa por 12 horas a 80°C . O catalisador final foi obtido por calcinação com ar sintético a 400°C por 2 h a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura 20 apresenta o esquema da síntese via impregnação de ferro utilizada para obtenção dos catalisadores FeAuAl e FeAl.

Figura 20 - Síntese via impregnação de ferro sobre o suporte alumina e o catalisador AuAl



4.1.2. Deposição-precipitação de Au sobre os suportes γ -alumina e FeAl

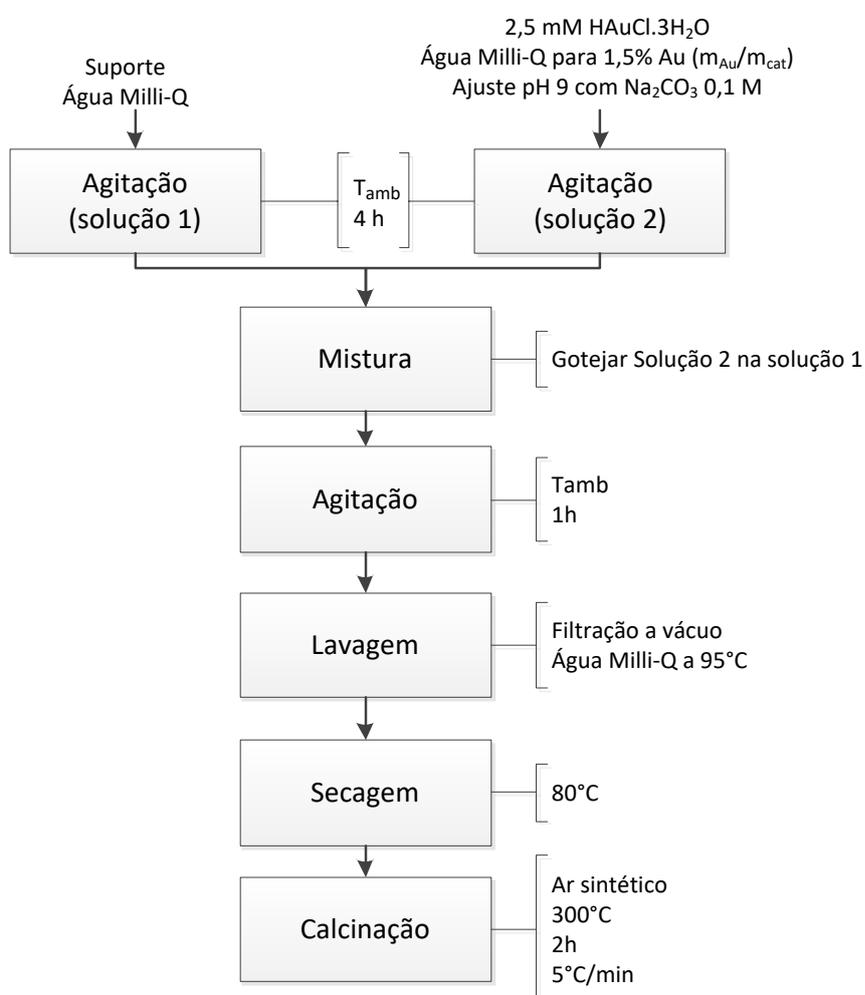
Os catalisadores de ouro suportados foram preparados pelo método deposição-precipitação de ouro sobre o suporte, conforme metodologia de Bathomarco *et al.* [83].

Para se obter catalisadores 1,5% (m_{Au}/m_{cat}) de Au, preparou-se uma solução aquosa de $2,5 \times 10^{-5}$ M de $HAuCl_4$. A solução foi agitada por 4 h com o pH ajustado para 9 utilizando uma solução aquosa de 0,1 M de Na_2CO_3 . Foi preparada também uma suspensão do suporte $\gamma-Al_2O_3$ comercial previamente calcinada e do catalisador FeAl previamente calcinado em água deionizada que permaneceu 4h sob agitação. A solução contendo ouro foi gotejada sobre a suspensão do suporte $\gamma-Al_2O_3$ ou do catalisador FeAl e a mistura ficou em agitação por 1h. Os precursores dos catalisadores AuAl e AuFeAl obtidos foram lavados a partir de filtração a vácuo com água deionizada a $95^\circ C$ para retirar o cloro e posterior secagem em estufa a $80^\circ C$ por 12 horas. Os catalisadores foram obtido após calcinação a $300^\circ C$ por 2 horas em fluxo de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$.

Foi preparada também uma suspensão do suporte em água deionizada que permaneceu 4h sob agitação. A solução de Au foi gotejada sobre a suspensão do suporte e a mistura ficou em agitação por 1h. O precursor obtido foi lavado a partir de filtração a vácuo com água deionizada a 95°C para retirar o cloro e posterior secagem em estufa a 80°C por 12 horas. O catalisador foi obtido após calcinação a 300°C por 2 horas em fluxo de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 21 apresenta o esquema da síntese deposição-precipitação utilizada para obtenção dos catalisadores AuFeAl, FeAuAl e AuAl.

Figura 21 - Síntese via deposição-precipitação do Au sobre o suporte Al e o catalisador FeAl



Por fim a Tabela 5 sumariza todos catalisadores de ouro e ferro suportados em alumina, cuja nomenclatura dos catalisadores bimetálicos indica a sequência com que ouro e ferro foram incorporados aos mesmos. Por exemplo, para o catalisador AuFeAl,

o Fe foi primeiramente impregnado na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente calcinada e, após calcinado, procedeu-se a deposição-precipitação de Au sobre a amostra de FeAl calcinada e fez-se nova calcinação.

Tabela 5 - Nomenclatura e método de síntese dos catalisadores de ouro e ferro suportados em alumina

	Nomenclatura	Fórmula química	Método de síntese	Calcinação (ar sintético)
Catalisadores de ouro-ferro suportados em alumina	FeAl	$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Impregnação de Fe	400°C
	AuAl	$\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Deposição-precipitação de Au	300°C
	AuFeAl	$\text{Au-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Impregnação de Fe	400°C
			Deposição-precipitação de Au	300°C
	FeAuAl	$\text{Fe-Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Deposição-precipitação de Au	300°C
			Impregnação de Fe	400°C

4.2. Síntese dos Suportes à Base de Óxidos de Ferro

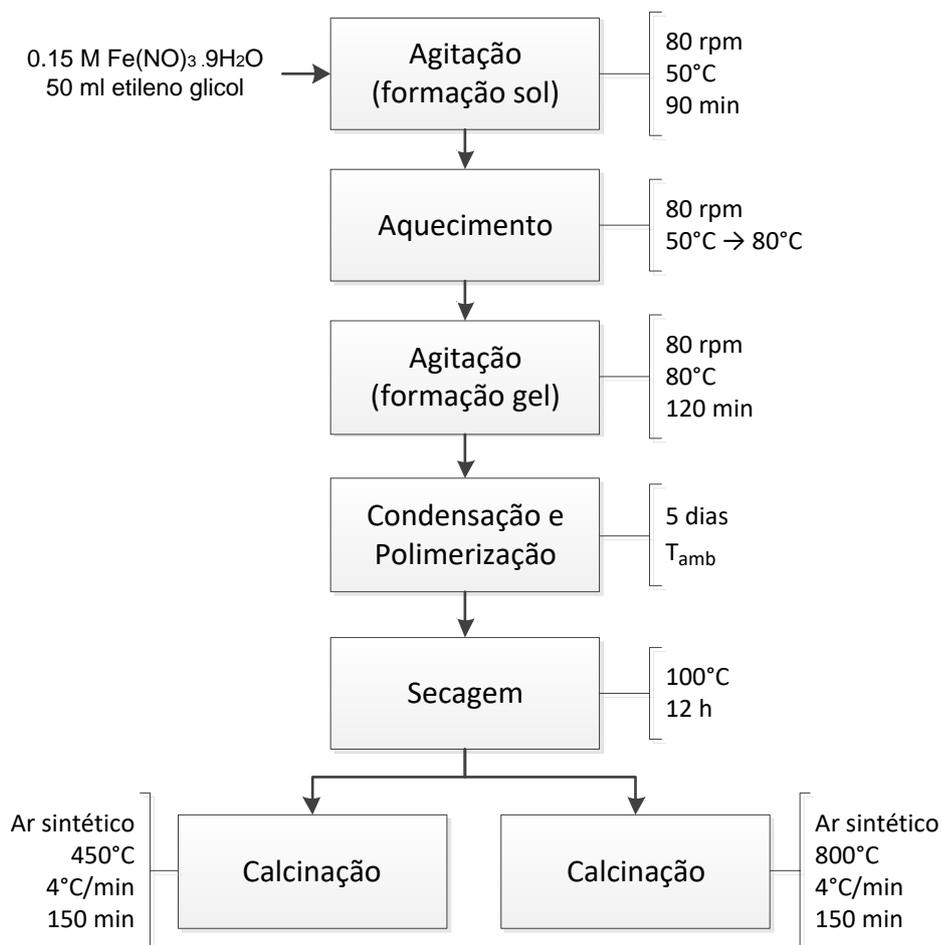
4.2.1. Síntese sol-gel dos óxidos de ferro com as fases hematita (HSG) e magnetita (MSG)

O óxido de ferro com fase hematita (HSG) foi preparado utilizando-se a síntese sol-gel similar à proposta por K. Raja *et al.* [84] e com algumas alterações. A etapa inicial consiste na agitação da solução 0,15 M $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 50 ml de etileno glicol em agitação vigorosa (80 rpm) a 50°C por 90 min para o sol ser formado. A velocidade de agitação de 80 rpm foi atribuída para garantir uma diluição completa do nitrato de ferro e um aquecimento uniforme da solução. O sol formado de cor avermelhada é aquecido até 80°C a 80 rpm, para que o gel seja completamente formado o período de agitação atribuído é de 2 horas. A formação do gel está concluída quando a solução adquire um tom vermelho-alaranjado e uma maior viscosidade.

O sol é envelhecido por cinco dias em condições normais de temperatura e pressão (CNTP). O xerogel é completamente formado após secagem em estufa a 100°C. O período de secagem foi ajustado para 12 horas, tal que o xerogel resultante ficasse completamente seco. Duas temperaturas de calcinação foram utilizadas neste trabalho: 800°C conforme K. Raja *et al.* [84] e 450°C a fim de obter menores cristalitos. Em ambas temperaturas utilizou-se ar sintético, com período e taxa de 150 min a 4°C/min, respectivamente. Em ambas as temperaturas a fase hematita do óxido de ferro foi obtida.

A Figura 22 apresenta o esquema da síntese sol-gel utilizada para obtenção do óxido de ferro com fase hematita (nomeada HSG).

Figura 22 - Síntese sol-gel de óxido de ferro com fase hematita (HSG)



A fase magnetita (MSG) foi obtida a partir da redução da fase hematita (HSG) em um fluxo de 10% H_2/He a 450°C a 10°C/min por 1 h conforme análises de redução a temperatura programada (Figura 70).

4.2.2. Síntese hidrotérmica: óxidos de ferro com as fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC)

Os óxidos de ferro com fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC) foram preparados utilizando-se sínteses hidrotérmicas com autoclaves similares às propostas por X. Liang *et al.* [85] e com algumas alterações. Os autores propuseram uma metodologia de síntese hidrotérmica com autoclaves para formar as fases hematita, magnetita e goethita do óxido de ferro modificando apenas a quantidade de NaOH e o precursor de ferro utilizado.

Para a obtenção dos óxidos de ferro nas fases magnetita e goethita, uma solução de 0,002 mols $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é diluída em 20 ml de água Milli-Q e estipulou-se o tempo de agitação de 1 h a CNTP. Já para a formação da fase hematita do óxido de ferro é feita uma solução de 0,002 mols de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que também é agitada por 1 h. À parte, uma solução de 1 g de NaOH em 10 ml de etanol foi agitada para adicionar as soluções de precursor metálico das fases hematita e magnetita e 0,25 g de NaOH para adicionar a solução de precursor metálico da fase goethita. Após a diluição do sal adicionaram-se 10 ml de ácido oleico e a mistura foi agitada por um período estipulado de 1 h a CNTP para que um precipitado homogêneo se formasse. Os diferentes reagentes e quantidades utilizadas estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Reagentes para as sínteses das fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC)

		Hematita (HAC)	Magnetita (MAC)	Goethita (GAC)
Solução 1	Precursor	0,002 mols $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,002 mols $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,002 mols $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Solvente	20 ml água Milli-Q	20 ml água Milli-Q	20 ml água Milli-Q
Solução 2	Base	1 g NaOH	0,25 g NaOH	1 g NaOH
	Solvente polar	10 ml etanol	10 ml etanol	10 ml etanol
	Solvente não polar	10 ml ácido oleico	10 ml ácido oleico	10 ml ácido oleico

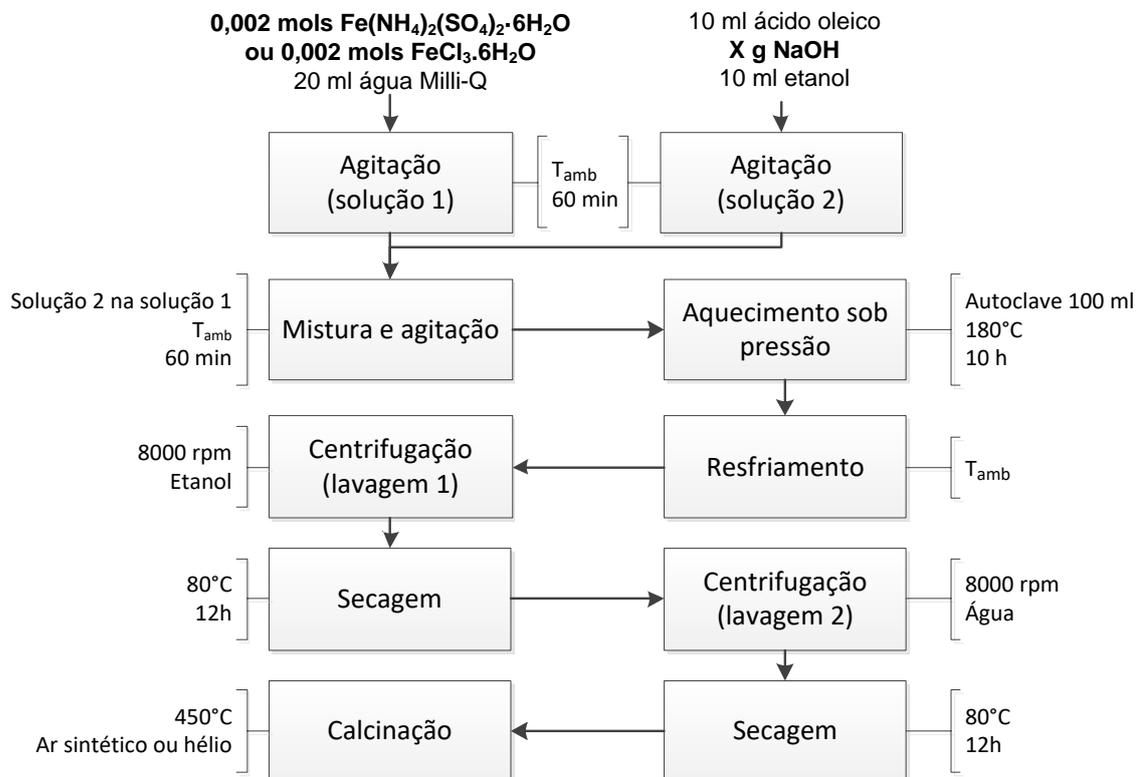
O precipitado formado com o hidróxido de sódio é adicionando a solução do precursor metálico e estipulou-se o período de 1 h de agitação a CNTP para a completa diluição do precipitado. A solução final formada possui coloração avermelhada para a fase hematita e marrom para as fases magnetita e goethita. É realizado o processo aquecimento sob pressão onde a solução é colocada em autoclave de 100 ml a 180°C por 10 horas.

Após o final da reação em autoclave é necessário realizar a lavagem do material. O material obtido foi lavado em centrífuga com etanol a uma velocidade de agitação padronizada de 8000 rpm assim como uma etapa adicional posterior de secagem do material fez-se necessária. Porém, após as etapas de lavagem com etanol e secagem existe a presença de sulfato de sódio remanescente da síntese. Desta forma, foi padronizada mais uma etapa de lavagem com água a 8000 rpm e posterior secagem.

Para a utilização desses materiais como suportes catalíticos, os sólidos secos resultantes dessas sínteses foram termicamente tratados conforme suas análises termogravimétricas (Figuras 65, 71 e 71) e os resultados catalíticos preliminares na PROX-CO das amostras de Au-Fe/ γ -Al₂O₃ (Figura 31). Diferentes atmosferas (30 mL/min ar sintético ou hélio) também foram usadas nestes tratamentos térmicos a fim de se preservar as fases originalmente obtidas dos óxidos de ferro (Tabela 7).

A Figura 23 apresenta o esquema da síntese hidrotérmica utilizada para obtenção dos óxidos de ferro com fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC).

Figura 23 - Síntese hidrotérmica de óxido de ferro com fase hematita (HAC), goethita (GAC) e magnetita (MAC)

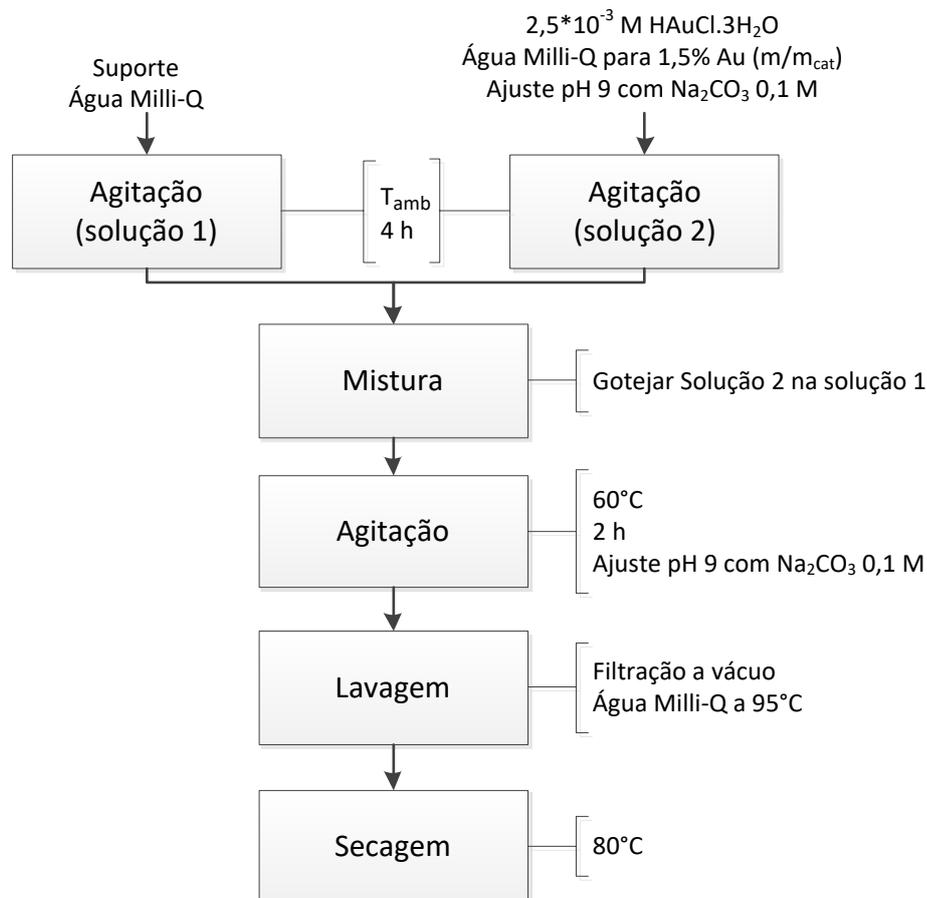


4.3. Síntese dos Catalisadores de Ouro Suportados em Óxidos de Ferro

A síntese de deposição-precipitação utilizada é similar a descrita no item 4.1.2 e com algumas alterações devido a testes catalíticos iniciais para a PROX-CO que serão descritos no apêndice A (item B.3). As modificações foram feitas na agitação da solução de ouro com a suspensão do suporte, onde o tempo de agitação passou de 1 h para 2 h, a temperatura foi ajustada para 60°C e o pH para 9 com uma solução aquosa de 0,1 M de Na_2CO_3 . Também foi inicialmente retirada a etapa de calcinação para descartar possíveis efeitos de sinterização [69,72–74].

A Figura 24 apresenta o esquema da síntese deposição-precipitação utilizada para obtenção dos catalisadores de ouro suportados em óxidos de ferro.

Figura 24 - Síntese deposição-precipitação do Au sobre suportes óxidos de ferro



Finalmente a Tabela 7 sumariza todos os suportes de óxidos de ferro e catalisadores de ouro suportados nos mesmos.

Tabela 7 - Nomenclatura e método de síntese dos suportes óxidos de ferro e os catalisadores de ouro suportados nos mesmos

	Nomenclatura	Fórmula química	Método de síntese	Tratamento Térmico
Suportes de óxidos de ferro	HSG (Hematita)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sol-gel	Ar sintético (450°C)
	MSG (Magnetita)	Fe_3O_4	Sol-gel	Ar sintético (450°C) e 10% H_2 /He (450°C)
	HAC (Hematita)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hidrotérmico (Autoclave)	Ar sintético (450°C)
	MAC (Magnetita)	Fe_3O_4	Hidrotérmico (Autoclave)	N_2 (450°C)

	GAC (Goethita)	α -FeOOH	Hidrotérmico (Autoclave)	N ₂ (200°C)
Catalisadores contendo 1,5% (m/m) de Au	Au-HSG	Au/ α -Fe ₂ O ₃	Deposição-precipitação	
	Au-MSG	Au/Fe ₃ O ₄	Deposição-precipitação	
	Au-HAC	Au/ α -Fe ₂ O ₃	Deposição-precipitação	
	Au-MAC	Au/Fe ₃ O ₄	Deposição-precipitação	
	Au-GAC	Au/ α -FeOOH	Deposição-precipitação	

4.4. Caracterização dos Suportes e Catalisadores

4.4.1. Difração de raios X (DRX)

O difratômetro da marca Rigaku modelo MiniFlex600 foi utilizado para identificar os componentes químicos presentes nos catalisadores e seus planos cristalinos. O escaneamento foi realizado no modo contínuo $2\theta/\theta$ de 10° a 90° com passo de $0,02^\circ$, velocidade $10^\circ/\text{min}$ e radiação de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) [86].

O tamanho aparente do cristalito foi calculado pela equação de Scherrer [86] (equação 4) utilizando a reflexão 2θ e o plano de difração (hkl) do pico de maior intensidade no difratograma de cada catalisador.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Onde:

D = tamanho aparente do cristalito

K = constante de Scherrer, se assume o valor de 0,9 quando utilizada largura medida à meia altura do pico

β = largura (2θ) medida à meia altura do pico de maior intensidade

$\cos \theta$ = cosseno do ângulo incidência em relação ao plano (hkl) considerado

4.4.1.1. Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

Foram realizadas análises de DRX *in situ* sob condições da PROX-CO e aquecimento na linha de luz XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). Utilizou-se o forno Arara e o sistema de detecção linear do tipo Maythen. As análises foram realizadas com uma corrente gasosa de 7,5 ml/min de 5% O₂/He; 7,5 ml/min de 5% CO/He e 150 mL/min de 5% H₂/He. Nestes ensaios o tempo de residência é menor se comparado aos ensaios catalíticos realizados em linha reacional (descritos no item 4.5), porém o propósito do experimento é uma análise qualitativa da estrutura dos catalisadores sob condições reacionais. A reação foi iniciada à temperatura ambiente, estabilizada nos patamares de 60°C , 100°C , 160°C , 260°C permanecendo por 20 min em cada patamar e a taxa de aquecimento utilizada

foi de 5°C/min e os ângulos de varredura foram variados dependendo do catalisador em questão.

4.4.2. Análises Termogravimétricas

O equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H foi utilizado para as análises termogravimétricas fornecendo uma perspectiva qualitativa e quantitativa da perda de massa do catalisador com o aumento da temperatura em atmosfera controlada. 20 mg de amostras dos suportes de catalisadores foram analisadas a partir de análise termogravimétrica contínua e análise termogravimétrica diferencial. Foram realizadas medidas em atmosfera oxidante (ar sintético) e/ou inerte (He) a um fluxo de 50 ml/min de 25°C a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A partir dessas análises foi possível estabelecer temperaturas de calcinação para os materiais.

4.4.3. Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

A técnica de redução a temperatura programada permite determinar a capacidade de redução de espécies específicas no catalisador [87]. É possível também fazer uma análise qualitativa da presença de ouro no catalisador a partir do deslocamento dos picos de redução, como Soria et al. verificaram para o catalisador Au/ α -Fe₂O₃ [16].

As análises de redução dos catalisadores foram realizadas no equipamento Micrometrics AutoChem II 2920. 50mg de amostras foram colocadas em um reator de quartzo, tratadas com N₂ a um fluxo de 30 mol/min até 150°C a uma taxa de 10°C/min mantidas por 1 h para remover umidade e outras espécies fracamente adsorvidas. O forno foi então resfriado até temperatura ambiente e aquecido até 950°C a uma taxa de 10°C/min em um fluxo de 30ml/min de 10%H₂/N₂. O detector de condutividade térmica registrou o consumo de hidrogênio em função da temperatura.

4.4.4. Análises texturais

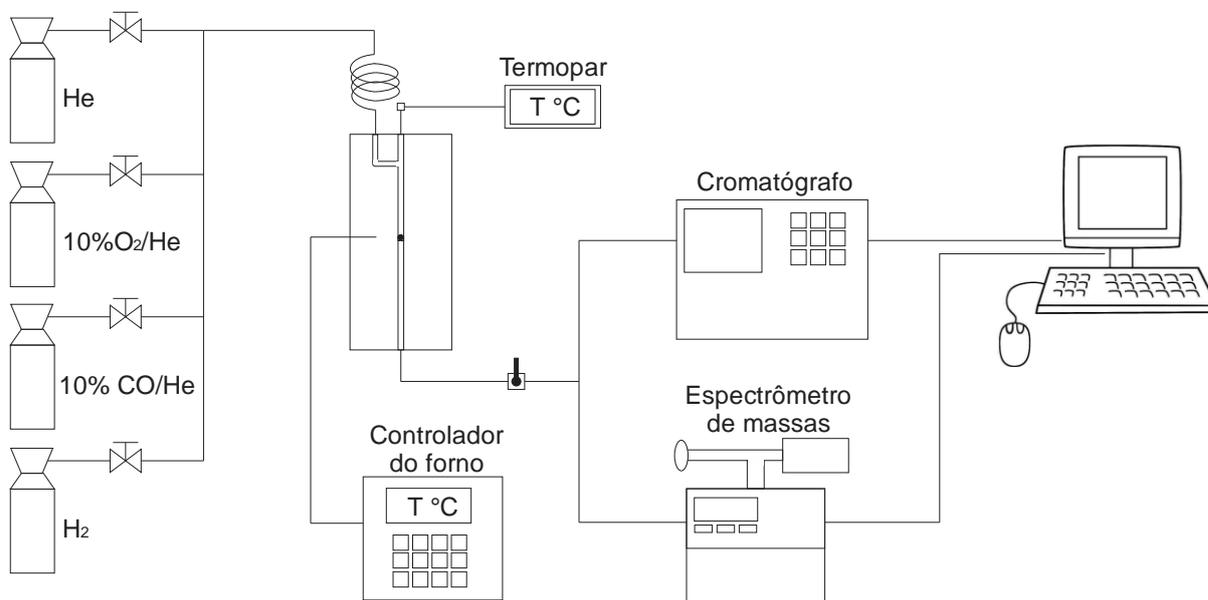
As análises foram realizadas no equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2020. 400 mg de amostras foram mantidas a 200°C por 2 h sob vácuo para remover umidade e outras espécies adsorvidas; posteriormente procedeu-se a etapa de adsorção do gás 10%N₂/He sobre o sólido a uma temperatura de -196,5°C.

O cálculo da área específica dos catalisadores foi realizado a partir do método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e do diâmetro e volume dos poros a partir do método Barret-Joyner-Halenda (BJK) que utiliza a equação de Kelvin-Cohan como base [88,89].

4.5. Testes Catalíticos para a PROX-CO

Os ensaios catalíticos para a PROX-CO foram realizados em uma linha reacional conforme esquematizado na Figura 25.

Figura 25 – Esquema da linha reacional para PROX-CO



Amostras de 100 mg dos catalisadores foram diluídas em 100 mg quartzo finamente moído (100 mesh) para homogeneizar a distribuição de calor. Estas amostras foram testadas cataliticamente para a reação de PROX-CO em um reator de leito fixo até temperaturas de 350°C.

Primeiramente foi realizada a limpeza dos catalisadores em He com uma vazão de 30 ml/min até 100°C por 30 min para retirar umidade e gases fracamente adsorvidos. O reator foi resfriado até temperatura ambiente e uma corrente gasosa de 1% CO, 1% O₂, 45% H₂ e balanço em He foi alimentada com as seguintes vazões controladas por aparelhos da MKS modelo MASS-FLO: 3 ml/min de 10% CO/He; 3 ml/min de 10% O₂/He; 14 ml/min de H₂ e 10 ml/min de He. A atividade das amostras para PROX-CO e a seletividade a CO₂ foram avaliadas em patamares de temperatura com incrementos de 20°C.

Os produtos formados foram analisados através de espectrometria de massas utilizando o equipamento Pfeiffer Vacuum Prisma (reações preliminares) e/ou em cromatógrafo Bruker 450. Para o cálculo das conversões de CO e O₂ foi necessário realizar um teste em “branco” (para cada espécie química) passando a corrente gasosa da PROX-CO pelo reator sem catalisador, equação 5.

$$X_i = \left(\frac{S_{Bi} - S_i}{S_{Bi}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

X_i = Conversão percentual para o CO (massa/carga igual a 28,13) ou O₂ (massa/carga igual a 32,12)

S_i = Sinal de intensidade (u.a.) ou área do pico no patamar de temperatura para o CO ou O₂

S_{Bi} = Sinal de intensidade (u.a.) ou área do pico no branco para o CO ou O₂

A seletividade a CO₂ foi analisada a partir das conversões de CO e O₂ em cada patamar de temperatura. A razão estequiométrica de 2:1 entre a conversão de CO e a conversão de O₂ representa uma seletividade máxima para a PROX-CO, ou seja, cada molécula de O₂ reage com duas de CO ($2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_2$) e nenhuma reação paralela de oxidação ocorre. Já uma razão estequiométrica de 1:1 entre a conversão de CO e a conversão de O₂ representa uma seletividade aceitável, onde a reação de conversão do CO a CO₂ ainda é favorecida ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) em relação à reação paralela de oxidação do hidrogênio da corrente gasosa. Sendo assim, os catalisadores cujas seletividades a CO₂ se encontrem entre estas faixas de seletividade máxima e aceitável são interessantes para a reação de PROX-CO na temperatura em questão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação de Catalisadores Bimetálicos Au-Fe Suportados em Alumina para a PROX-CO

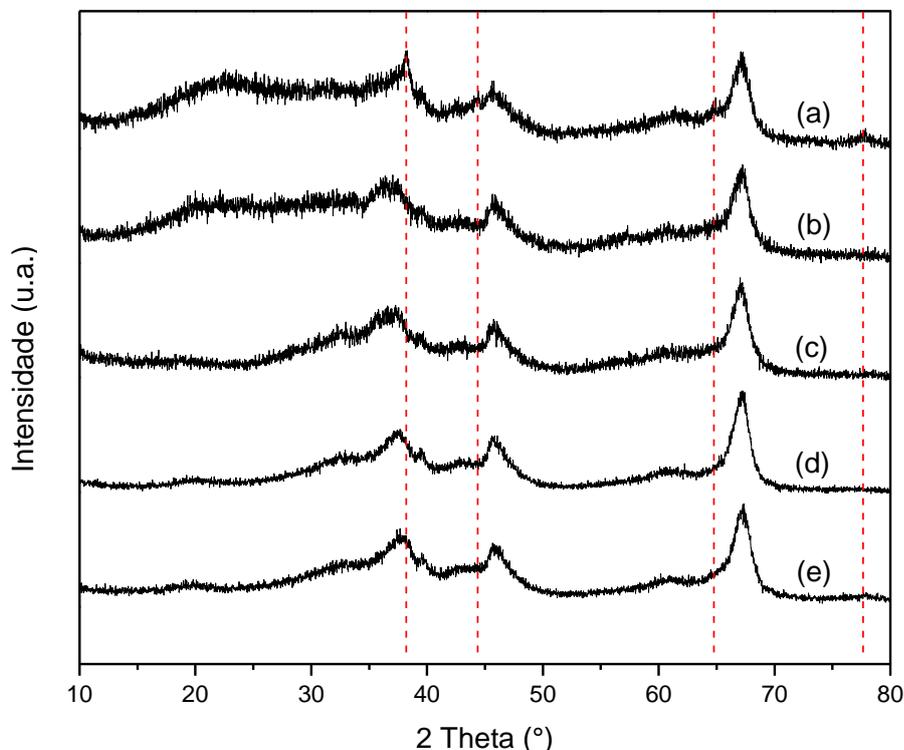
Na primeira etapa do trabalho, catalisadores bimetálicos de Au e Fe suportados em γ -Al₂O₃ comercial foram preparados, variando-se a sequência de deposição de Au e impregnação de Fe sobre a γ -Al₂O₃, buscando-se criar diferentes interações entre estes dois metais, de forma a refletir no desempenho desses catalisadores na PROX-CO. O pré-tratamento dos catalisadores em atmosfera redutora ou oxidante antes da reação também foi avaliado com o intuito de investigar o efeito do estado de oxidação das partículas de Au desses catalisadores na reação. Os catalisadores utilizados são nomeados como FeAl, AuAl, AuFeAl e FeAuAl, conforme descrição na Tabela 5 apresenta no item 4.1.2.

5.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do suporte γ -Al₂O₃ comercial calcinado e dos catalisadores AuAl, FeAl, AuFeAl e FeAuAl calcinados estão apresentados na Figura 26. Todas as amostras apresentam claramente picos característicos de difração da γ -Al₂O₃ nos ângulos $2\theta = 37,9^\circ$; $46,1^\circ$ e $67,2^\circ$ (JCPDS: 48-0367) onde o perfil de difração é semelhante aos reportados por Y. Asencios *et al.* [90] para a γ -Al₂O₃. Não há presença de picos referentes: aos óxidos de ouro ($2\theta = 32,6^\circ$ para AuO e $2\theta = 25,6^\circ$ para Au₂O₃); ao ouro metálico ($2\theta = 44,8^\circ$); aos óxidos de ferro ($2\theta = 41,2^\circ$ para FeO; $2\theta = 33,2^\circ$ para Fe₂O₃ e $2\theta = 35,4^\circ$ para Fe₃O₄) e ao ferro metálico ($2\theta = 44,7^\circ$) para nenhuma das amostras exceto FeAuAl (amostra (a)). A ausência destes picos mostra que estes metais estão bem dispersos sobre o suporte com cristalitos de tamanhos de inferiores ao limite de detecção do DRX. Porém na amostra FeAuAl (Figura 26 (a)) é possível observar indícios da presença de Au⁰ pela difração nos ângulos correspondentes representados pelas linhas tracejadas. Apesar de não ser possível fazer afirmações mais contundentes sobre a segregação de partículas de Au metálico no catalisador FeAuAl devido a resolução do difratograma, seria razoável relacionar este efeito ao fato de que a última etapa de síntese desta amostra é a impregnação do Fe sobre o catalisador AuAl já calcinado, o que implica em submeter os cristalitos de ouro

previamente bem dispersos, a uma nova etapa de solubilização e, principalmente, de tratamento térmico.

Figura 26 - Difratogramas das amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃



(a) FeAuAl; (b) AuFeAl; (c) FeAl; (d) AuAl; (e) γ -Al₂O₃ (- -) Padrão de difração do Au⁰ (JPDS: 04-0784)

5.1.2. Análises texturais

Foram realizadas medidas de área específica, volume de poros e diâmetro de poro médio para o suporte γ -Al₂O₃ calcinado e para os catalisadores AuAl e FeAl também calcinados. Os dados estão apresentados na Tabela 8. O aumento da área específica dos catalisadores AuAl e FeAl em relação à γ -Al₂O₃ ocorre devido à alta dispersão destes metais e óxidos metálicos sobre o suporte, sugerindo a formação de uma camada de recobrimento do mesmo. A alta dispersão é coerente com os resultados encontrados nos perfis de difração que não apresentaram picos tanto para o Au e seus óxidos ($2\theta = 32,6^\circ$; $25,6^\circ$ e $44,8^\circ$) quanto para o Fe e seus óxidos ($2\theta = 41,2^\circ$; $33,2^\circ$; $35,4^\circ$ e $44,8^\circ$). O catalisador AuFeAl também apresentou um aumento de área específica em relação ao suporte devido à dispersão dos metais sobre o suporte γ -Al₂O₃. Porém, esse aumento de área foi menos expressivo possivelmente

por causa da aglomeração do Au e/ou do Fe devido as duas etapas de tratamento térmico prévias. Já o catalisador FeAuAl não apresentou aumento de área específica se comparado ao suporte γ -Al₂O₃, o que também possivelmente se deve a aglomeração do Au e/ou do Fe. Lembrando que o difratograma do FeAuAl representado na Figura 26 (a) possui indícios da formação de Au⁰ que é coerente com o fato da área específica não aumentar. Quanto ao diâmetro dos poros médio é possível afirmar que as amostras analisadas apresentam poros de pequenas dimensões diferindo pouco da alumina. Apesar disso não é possível classificá-las como microporosas (≤ 2 nm) [92].

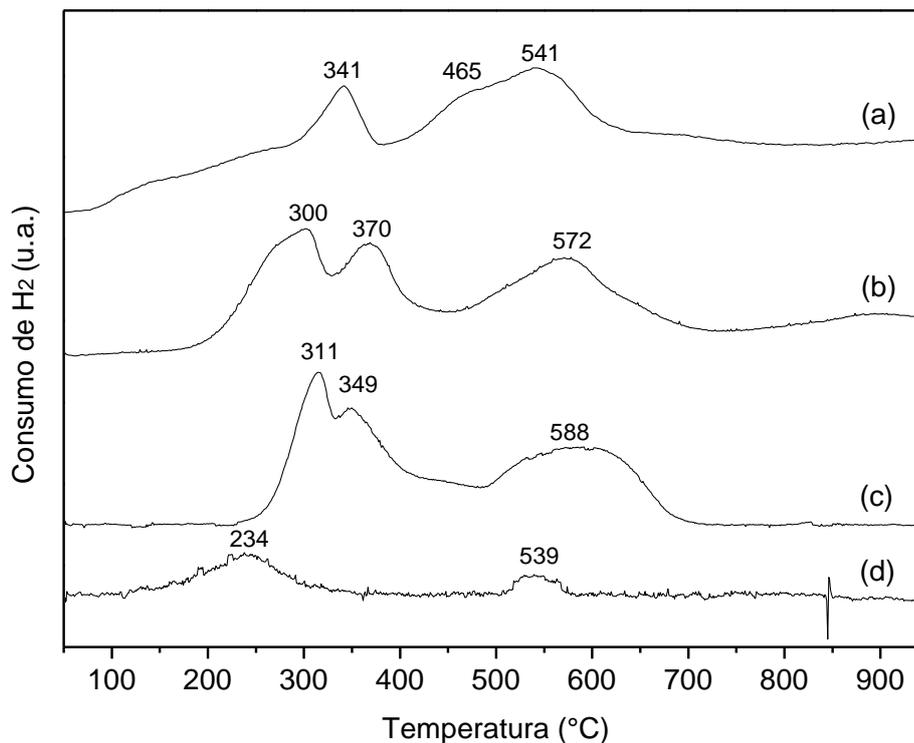
Tabela 8 – Análises texturais para o suporte γ -Al₂O₃ calcinado e para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃

	Área específica (m²/g_{cat})	Volume de poros médio (cm³/g_{cat})	Diâmetro de poros médio (nm)
γ -Al ₂ O ₃	129	0,2	5
AuAl	158	0,2	6
FeAl	161	0,2	5
AuFeAl	134	0,1	8
FeAuAl	129	0,2	7

5.1.3. Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de redução das amostras AuAl, FeAl, AuFeAl e FeAuAl estão apresentados na Figura 27. O perfil de redução da γ -Al₂O₃ não foi apresentado pois este óxido não é redutível.

Figura 27 - Redução a temperatura programada das amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃



(a) FeAuAl; (b) AuFeAl; (c) FeAl; (d) AuAl (sinal ampliado 3 vezes)

O RTP-H₂ da amostra AuAl (Figura 27 (d)), que teve que ser ampliado três vezes para análise comparativa com os demais, apresentou dois picos de redução em 234°C e 539°C. Segundo a literatura [93], o primeiro pode ser atribuído à redução do Au³⁺ (Au₂O₃) a Au⁺¹ e o segundo pico à redução do Au⁺¹ (Au₂O) a Au⁰. O baixo consumo de H₂ indica a presença de quantidades bem pequenas de nanocristalitos dos óxidos de ouro após a calcinação da amostra, ou seja, o ouro deve estar na forma de nanopartículas metálicas em sua maioria, cujas dimensões devem ser inferiores ao limite de detecção do DRX (< 5 nm), pois não se observam os picos de difração de Au⁰ nesta amostra (Figura 26 (d)).

O RTP-H₂ da amostra FeAl (Figura 27 (c)), apresenta três picos de redução em 311, 349 e 588°C referentes a um mecanismo de três etapas de redução das principais espécies de óxidos de ferro presentes: Fe³⁺ → Fe^{2,6+} → Fe²⁺ → Fe⁰ [16]. Observa-se que não há nenhuma redução dos óxidos de ferro até 250°C e, 59% dos óxidos de ferro presentes na amostra calcinada são do tipo Fe₂O₃ e Fe₃O₄. A 588°C tem-se a redução de espécies de FeO, que estão em torno de 41% dos óxidos de ferro presentes na amostra calcinada. Essas espécies de óxidos de ferro, entretanto,

devem ter estruturas de nanocristalitos bem dispersos sobre a alumina ou mesmo estruturas amorfas, pois nenhum pico de difração referente às suas estruturas cristalinas foi observado no difratograma da amostra FeAl (Figura 27 (c)). Ademais foi constatado uma maior área específica para o FeAl se comparado ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que reitera a alta dispersão (Tabela 8).

As amostras dos catalisadores contendo Au e Fe, também apresentaram picos de redução em duas regiões de temperatura (que são correspondentes a redução do Fe oxidado, uma vez que os picos de Au possuem baixa intensidade não os tornando visíveis na presença de ferro). Os picos são referentes a um mecanismo de três etapas de redução das principais espécies de ferro presentes: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2.6+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ [16] e o deslocamento dos picos para maiores e menores temperaturas ocasionado pela presença de ouro.

O RTP- H_2 da amostra AuFeAl (Figura 27 (b)), também apresenta três picos de redução, semelhante ao perfil de redução da amostra FeAl, com um mecanismo de três etapas de redução das principais espécies de ferro, porém em temperaturas mais baixas: 300, 370 e 572°C. Ou seja, na amostra AuFeAl também predominam os óxidos de ferro do tipo Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO com estruturas de nanocristalitos bem dispersos sobre a alumina (de proporções inferiores ao limite de detecção do DRX) ou mesmo estruturas amorfas (Figura 26 (b)). O maior consumo de H_2 a temperaturas inferiores do AuFeAl se comparado ao FeAl, 61% de consumo de H_2 para o AuFeAl e contra 55% temperaturas abaixo de 450°C, respectivamente, está de acordo com a literatura e pode ser explicada pela ativação do hidrogênio molecular nas partículas de ouro metálico e sua dissociação em hidrogênio atômico [16]. O átomo H^+ dissociado é fracamente atraído pela superfície do Au e, por consequência, ele se desloca rapidamente pelo suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (efeito conhecido como *spillover*) [94]. A presença de um ombro do lado esquerdo do pico a 300°C (em torno de 240°C) sugere, ainda, a possibilidade de redução de espécies de óxidos de ouro.

O RTP- H_2 da amostra FeAuAl (Figura 27 (a)), por sua vez, também apresenta três picos de redução: 341, 465 e 541°C. Porém esta amostra tem perfil mais distinto, com apenas um pico de redução abaixo de 400°C, indicando que 19% dos óxidos de ferro presentes na amostra calcinada são do tipo Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4 se reduzindo em temperatura mais baixa. Tais espécies são bem menos abundantes nesta amostra que nas amostras de FeAl e AuFeAl, como se pode observar a partir de suas

intensidades de consumo de H₂. Espécies de FeO presentes nesta amostra também estão se reduzindo em temperaturas mais baixas (541°C) devido à presença do ouro e, possivelmente, óxidos mistos de Au e Fe se formaram e estão se reduzindo a 465°C e/ou 541°C. A aglomeração das partículas de Au⁰ na amostra FeAuAl foi sugerida conforme o difratograma da mesma (Figura 26 (a)) e um menor consumo total de H₂ em relação às amostras FeAl e AuFeAl é observado. Além da supressão de consumo de H₂ para redução de espécies de ouro oxidadas, parece razoável interpretar que a interação e/ou dispersão das espécies de óxidos de ferro sobre a superfície da amostra AuAl calcinada é distinta (e aparentemente dificultada) da superfície da γ -Al₂O₃ somente, formando menores quantidades de óxidos de ferro redutíveis e causando a aglomeração de ouro metálico. Apesar disso, essas espécies de óxidos de ferro ainda devem ter estruturas de nanocristalitos bem dispersos sobre a alumina ou mesmo estruturas amorfas, pois nenhum pico de difração referente às suas estruturas cristalinas foi observado no difratograma da amostra FeAuAl (Figura 26 (a)).

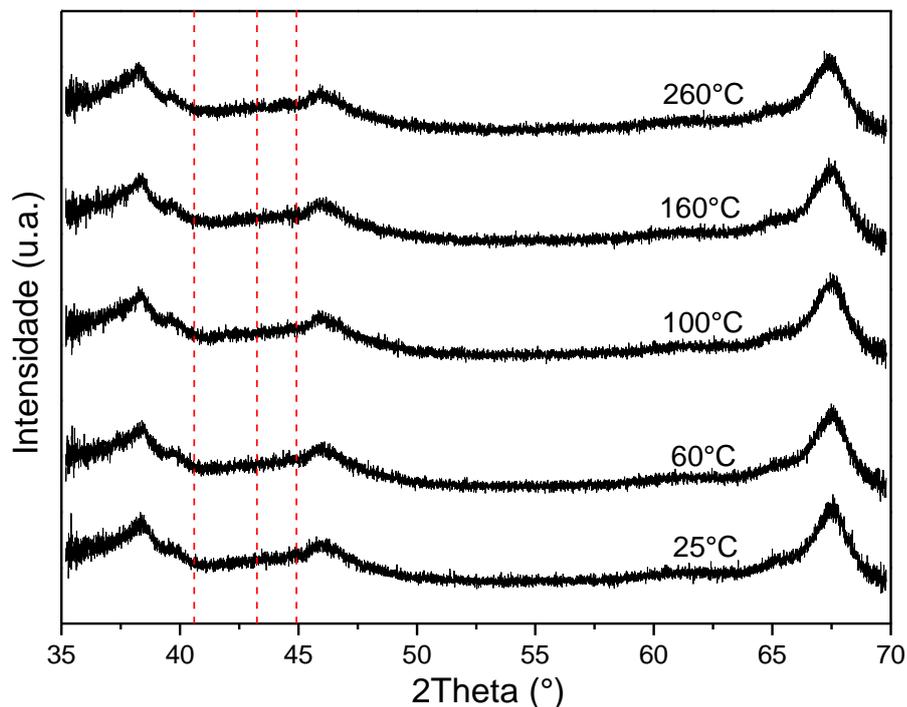
Os resultados de RTP-H₂ deste conjunto de amostras fortemente sugere uma interação entre o Au e o Fe sobre a superfície do suporte, a qual é bastante sensível à sequência de incorporação dos metais e tratamento térmico.

5.1.4. Difração de raios X *in situ*

Foram realizadas análises de difração de raios X *in situ* (sob atmosfera reacional de PROX-CO e aquecimento) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas) para amostras de AuAl, AuFeAl e FeAuAl com o intuito de verificar como a estrutura dos catalisadores e a dispersão dos metais se comportam em condições reacionais.

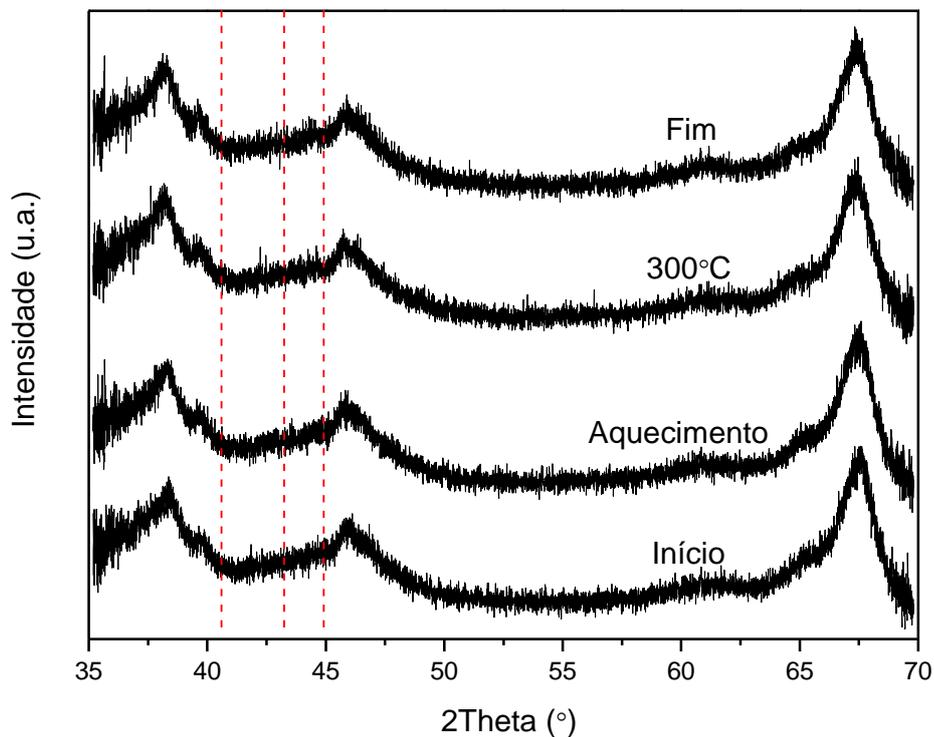
A Figura 28 apresenta o DRX *in situ* da amostra AuAl calcinada para a PROX-CO com as condições apresentadas no item 4.4.1.1 (sem prévia redução) e com uma varredura angular de $2\theta = 35^\circ$ a 70° . Analisando a Figura 28 pode-se verificar que o catalisador AuAl é estável para essas condições de PROX-CO em temperaturas de até 260°C, não apresentando mudanças em sua estrutura nem picos referentes ao ouro metálico ($2\theta = 44,6^\circ$) ou óxidos de ouro ($2\theta = 40,6^\circ$ e $43,2^\circ$), isto é, o ouro mantém-se bem disperso.

Figura 28 – DRX *in situ* do catalisador AuAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O₂; 0,23% CO; 4,54% H₂ balanceados em He)



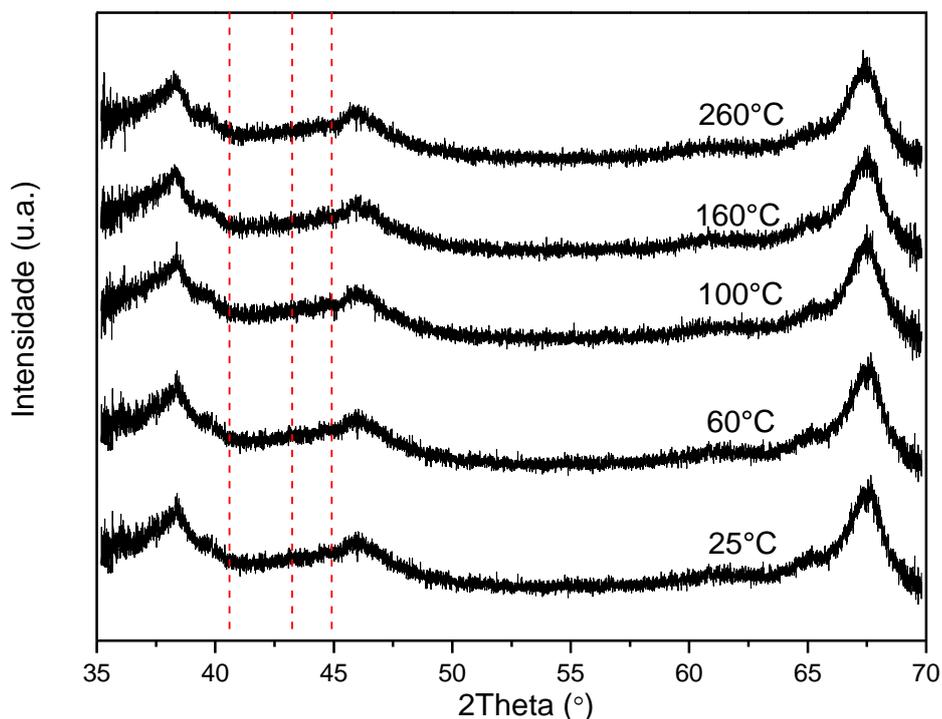
A Figura 29 apresenta a análise de DRX *in situ* para a amostra AuAl calcinada acrescentando uma etapa de redução deste catalisador antes da PROX-CO. A etapa de redução consistiu em que um fluxo de 200 ml/min da mistura 5% H₂/He foi estabelecido da temperatura ambiente até 300°C com uma taxa de aquecimento 10°C/min e permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Nessas condições de redução, não ocorreram mudanças detectáveis por difração de raios X no catalisador AuAl.

Figura 29 - DRX *in situ* do catalisador AuAl calcinado durante etapa prévia de redução (200 ml/min: 5% H₂ balanceado em He)



Após a etapa de redução do catalisador AuAl, uma análise de DRX *in situ* da amostra submetida às mesmas condições de PROX-CO descritas anteriormente foi realizada, como apresentado na Figura 30. Mais uma vez não foram detectadas mudanças na estrutura do catalisador nem aglomeração da fase ativa de ouro.

Figura 30 - DRX *in situ* do catalisador AuAl previamente reduzido na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O₂; 0,23% CO; 4,54% H₂ balanceados em He)



As análises de difração de raios X *in situ* (sob atmosfera reacional de PROX-CO e aquecimento) também foram realizadas para amostras AuFeAl e FeAuAl calcinadas, com e sem reduções prévias. Em todas as análises também não foram detectadas mudanças na estrutura desses catalisadores, indicando uma boa estabilidade estrutural dos mesmos nestas condições. A aglomeração da fase ativa de ouro metálico na amostra FeAuAl ficou evidenciada em ($2\theta = 44,6^\circ$), provavelmente em razão do alto tempo de residência necessário à realização do experimento no aparato disponível. Esses resultados estão reportados no Apêndice A (Figura 65 e Figura 66).

5.1.5. Testes catalíticos para a PROX-CO

Foram realizados ensaios catalíticos para a PROX-CO com as amostras AuAl, FeAl, AuFeAl e FeAuAl calcinadas sem prévia redução (conforme descritos no item 4.5). Os dados de conversão de CO e seletividade a CO₂ para os catalisadores calcinados sem prévia redução estão apresentados nas Figura 31 e Figura 32.

Figura 31 - Conversão de CO para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃ (30ml/min: 1% O₂; 1%CO; 45% H₂ balanceados em He)

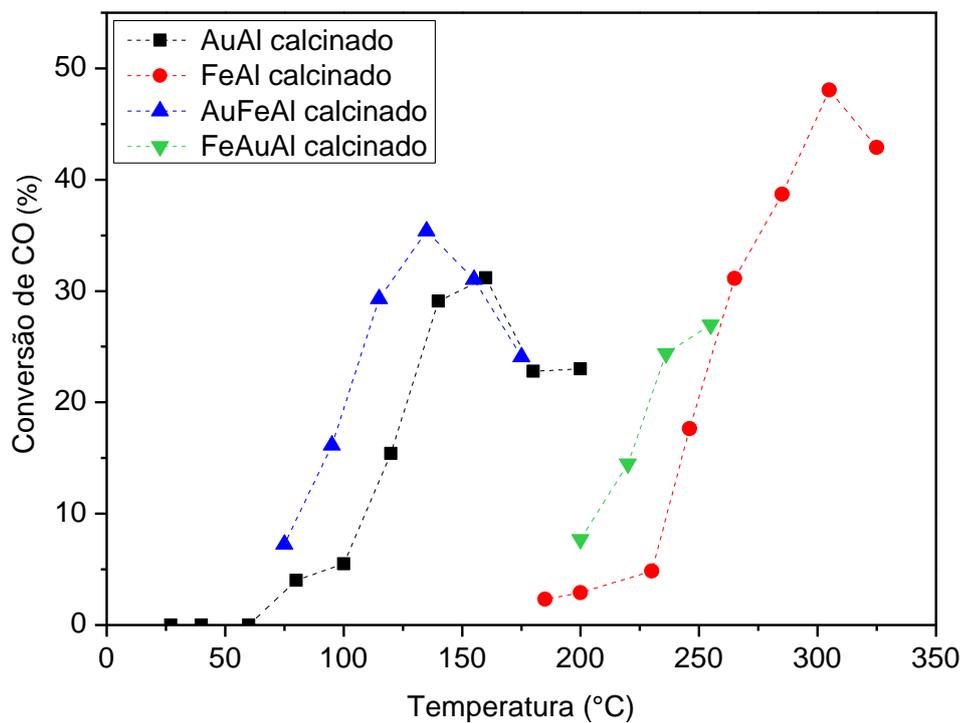
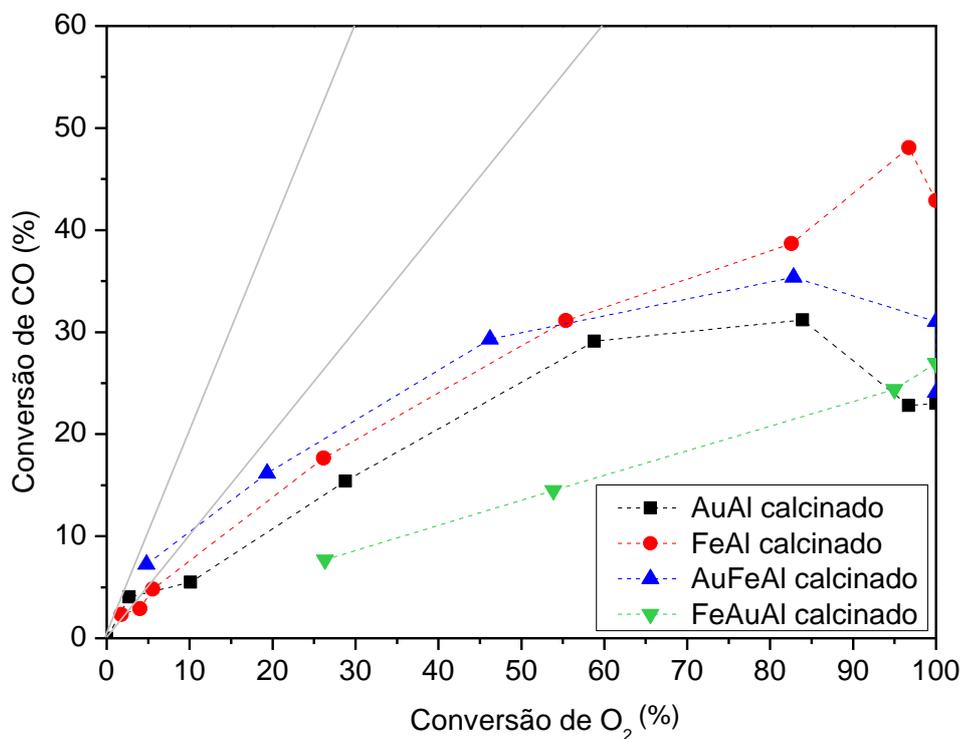


Figura 32 - Seletividade a CO₂ para as amostras calcinadas de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃ (30ml/min: 1% O₂; 1%CO; 45% H₂ balanceados em He)



Através da Figura 31 verifica-se que o catalisador AuAl tem atividade para a PROX-CO a partir de 75°C, com aumento abrupto de conversão a partir de 95°C, alcançando seu máximo em torno de 155°C com cerca de 32% de conversão de CO e posteriormente decai progressivamente. Entretanto, apenas a conversões muito baixas ($X_{CO} \cong 5\%$) ou abaixo de 95°C, tem-se seletividades a CO₂ dentro das faixas do que seria desejável e aceitável como apresenta a Figura 32. Ou seja, o CO estaria sendo oxidado a CO₂ preferencialmente em relação à oxidação do H₂ da corrente, em proporções estequiométricas entre 2:1 e 1:1 de CO:O₂.

Miao *et al.* [95] testaram 100 mg do catalisador 1%Au/ γ -Al₂O₃ para a PROX-CO em uma vazão de 67 ml/min em corrente 1% CO, 1% O₂, 40% H₂ balanceados em N₂. Obtiveram para esse catalisador uma conversão máxima de CO de 100% e seletividade a CO₂ de 59% a 60°C. O catalisador 1%Au/ γ -Al₂O₃ apresentou uma maior conversão a uma menor temperatura se comparado ao AuAl do presente trabalho. O catalisador 1%Au/ γ -Al₂O₃, assim como o AuAl, apresentou um declive abrupto de conversão de CO após atingir a conversão máxima. Essa queda de conversão ocorre a uma temperatura inferior ao catalisador AuAl do presente trabalho, porém deve-se levar em consideração diversos fatores como o maior tempo espacial utilizado por Miao e colaboradores. Essa queda da conversão de CO foi atribuída a preferência a reação de oxidação de H₂ com o aumento da temperatura [95], desconsiderando a possibilidade aglomeração das NPs de Au. Esta afirmação é condizente com o decaimento da conversão de CO após 155°C apresentada para amostra AuAl (Figura 31), pois o DRX *in situ* desta amostra (Figura 28) apresenta estabilidade na estrutura sem a presença de picos de difração de Au metálico e/ou óxidos de Au para temperaturas de até 260°C.

Já o FeAl tem atividade para a PROX-CO apenas a partir de 235°C (Figura 31), demonstrando que a presença do Fe auxilia na conversão de CO apenas a altas temperaturas. O FeAl apresentou a maior conversão máxima dentre os catalisadores testados, apresentando cerca de 50% de conversão de CO a 315°C, no entanto a seletividade a CO₂ foi muito abaixo da proporção aceitável de 1:1 de CO:O₂ (Figura 32). A partir de 315°C a conversão de CO decaí, apresentando desativação do catalisador para a oxidação de CO após esta temperatura. Ademais, em nenhum momento o catalisador apresentou seletividade desejável ou aceitável como pode-se verificar na Figura 32. S. Oh *et al.* [96] testaram pellets do catalisador 14%Fe/Al₂O₃

comercial para a PROX-CO em escala aumentada. Para tal utilizaram 30 cm³ de catalisador em leito fixo com vazão de 10 l/min contendo 0,85% H₂, 900 ppm CO e 2300 ppm de O₂ balanceados em N₂. O 14%Fe/Al₂O₃ comercial começou a apresentar conversão de CO a 200°C, temperatura essa próxima a encontrada para o FeAl do presente trabalho. No entanto, o 14%Fe/Al₂O₃ apresentou apenas 25% de conversão de CO a 300°C contra 50% do FeAl, sugere-se que um dos motivos dessa divergência significativa de resultados pode ser atribuída a maior área do FeAl (161 m²/g) quando comparado ao catalisador de S. Oh e colaboradores (41 m²/g) [96]. Neste mesmo trabalho, S. Oh *et al.* [96] verificaram a partir do catalisador Pt/Al₂O₃ que a oxidação de H₂ na corrente reacional para a PROX-CO é responsável pela queda de conversão de CO após um máximo de conversão ser atingido. Uma vez que ao realizarem a reação de oxidação de CO com ausência de H₂ na corrente, o catalisador se comportou de forma diferente a PROX-CO, mantendo um mesmo valor máximo de conversão de CO mesmo com o aumento da temperatura. Esse comportamento de queda na conversão de CO para a PROX-CO com o aumento da temperatura foi encontrado também para as amostras AuAl, FeAl e AuFeAl do presente trabalho.

Assim como o FeAl, o catalisador FeAuAl apresentou conversões de CO apenas a temperaturas mais altas atingindo uma conversão de CO máxima de 26% a 250°C como apresenta a Figura 31. Esse perfil de conversão de CO do catalisador FeAuAl próximo ao do FeAl se deve ao recobrimento dos cristalitos de Au pelo Fe. Esse resultado está de acordo com o difratograma apresentado na Figura 26 (a) que indica a possibilidade de aglomeração das partículas de Au que podem ser responsáveis pela seletividade baixa deste catalisador (Figura 32). Tem-se que o recobrimento do catalisador AuAl pelo ferro comprometeu drasticamente o desempenho do mesmo, o que sugere que um catalisador contendo majoritariamente espécies de ouro e ferro bem dispersas e redutíveis são potencialmente mais apropriados para o desempenho na PROX-CO. Não foram encontrados trabalhos utilizando catalisadores Fe-Au/Al₂O₃ para a PROX-CO na literatura para correlacionar com os resultados obtidos no presente trabalho.

A atividade do catalisador AuFeAl para a PROX-CO inicia a partir de 55°C (Figura 31), assim como AuAl, mas com aumento abrupto de conversão a partir de 75°C, alcançando seu máximo em torno de 115°C com cerca de 35% de conversão do CO, quando parece desativar. Embora sutilmente mais seletivo que o catalisador

AuAl, apenas a conversões também muito baixas ($X_{CO} \cong 7\%$) ou abaixo de $95^{\circ}C$, tem-se seletividades a CO_2 dentro das faixas do que seria desejável e aceitável. Quanto ao perfil de redução das amostras (Figura 27, item 4.4.3), verifica-se um deslocamento para temperaturas inferiores do pico de redução do Fe^{3+} para a amostra AuFeAl se comparado a FeAl. Esta redução facilitada do Fe^{3+} na amostra AuFeAl mostra que o ouro deve promover o mecanismo de oxirredução do Fe neste catalisador fornecendo espécies ativas de oxigênio para a PROX, o que poderia explicar sua maior atividade catalítica quando comparada a amostra AuAl [9]. Assim como para o catalisador FeAuAl, não foram encontrados trabalhos utilizando catalisadores Au-Fe/ Al_2O_3 para a PROX-CO na literatura.

Posteriormente foram realizados ensaios catalíticos com as amostras calcinadas e previamente reduzidas a $400^{\circ}C$ em um fluxo de 30 ml/min de H_2 por 1 h. Os dados de conversão de CO e seletividade a CO_2 para os catalisadores calcinados e previamente reduzidos estão apresentados nas Figura 33 e Figura 34.

Figura 33 - Conversão de CO para as amostras de Au e/ou Fe suportadas em $\gamma-Al_2O_3$ calcinadas e previamente reduzidas a $400^{\circ}C$ (30ml/min: 1% O_2 ; 1%CO; 45% H_2 balanceados em He)

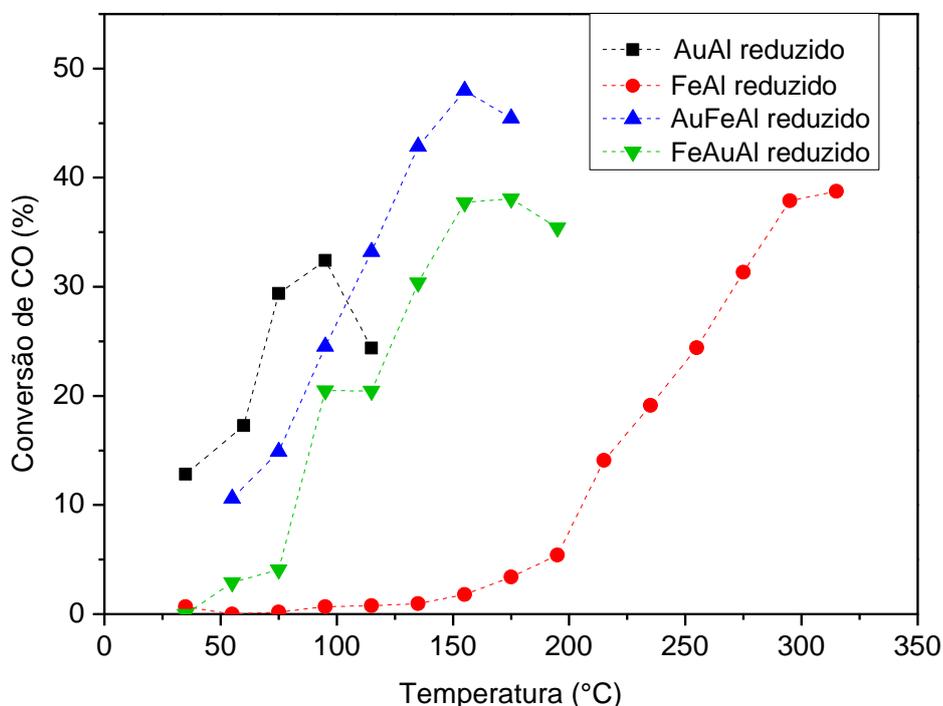
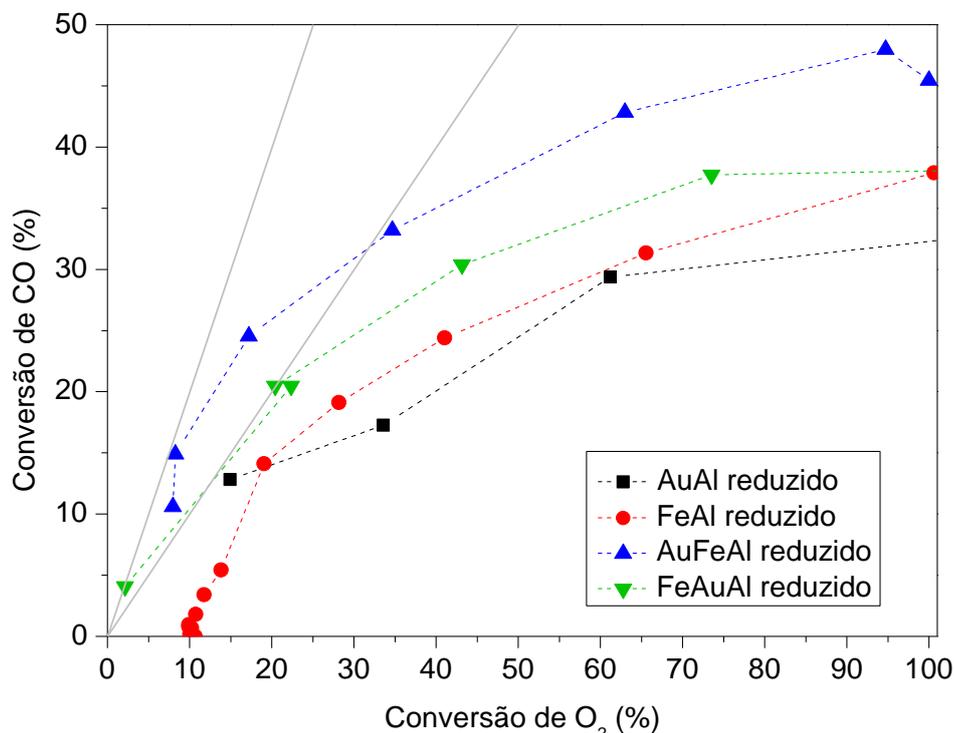


Figura 34 - Conversão a CO₂ para as amostras de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃ calcinadas e previamente reduzidas a 400°C (30ml/min: 1% O₂; 1% CO; 45% H₂ balanceados em He)



A redução a 400°C do catalisador AuAl tem por objetivo reduzir as espécies Au²⁺ presentes no primeiro pico de redução da Figura 27 (d), formando uma combinação de íons Au⁺ e Au⁰ que conforme apresentada por Soria e colaboradores é favorável para a PROX-CO (item 2.3.1) [16]. Através da Figura 33 verifica-se que o catalisador AuAl reduzido tem atividade para a PROX-CO a temperatura ambiente, com aumento abrupto de conversão a partir de 55°C, alcançando seu máximo em torno de 95°C com cerca de 32% de conversão de CO e a partir dessa temperatura o catalisador perde atividade para PROX-CO. A partir da Figura 34 verifica-se que seletividade a CO₂ deste catalisador não ficou dentro das faixas de seletividade desejável e aceitável (entre as proporções estequiométricas de 2:1 e 1:1 de CO:O₂).

Apesar dos catalisadores AuAl previamente reduzido e não reduzido apresentaram uma mesma conversão de CO máxima de 32%, a temperatura da amostra reduzida (55°C) foi menor que para a amostra não reduzida (155°C). O AuAl reduzido foi ativado a temperatura levemente mais baixa devido à combinação de íons Au⁺ e Au⁰ presentes neste catalisador [16]. Como as NPs de Au se reduzem também sob atmosfera reacional, a amostra AuAl não reduzida também oxidou o CO e sem apresentar aglomeração do Au visível por DRX *in situ* (Figura 30). Pode-se verificar

que a combinação de espécies de Au reduzido e oxidado são necessárias para o mecanismo para a PROX-CO proposto por Haruta *et al.* [40] e para o proposto por Costello *et al.* [39] (item 2.3.2).

Conforme apresentado na Figura 33, a amostra FeAl reduzida começa a apresentar conversão de CO após 175°C e a 195°C aumenta repentinamente atingindo um valor máximo de 40% de conversão a 315°C. A seletividade a CO₂ do FeAl previamente reduzido (Figura 34) não permaneceu entre as faixas de seletividade desejável e aceitável em nenhum momento. Apesar da amostra reduzida ser ativa a uma menor temperatura, a conversão máxima foi inferior (40%) a mesma amostra não reduzida (50%). Sendo assim, a redução a 400°C das espécies Fe³⁺ e Fe^{2,6+} apresentadas no RTP-H₂, representadas na Figura 27 (c), não favoreceu a conversão de CO nem a seletividade a CO₂. Scire *et al.* [74] utilizaram o catalisador Au/Fe₂O₃ calcinado a 300°C e reduzido a 150°C e compararam os resultados catalíticos para a PROX-CO com o mesmo calcinado a 300°C e reduzido a 300°C. Verificaram então que o aumento da temperatura de redução alterou a fase do óxido de ferro, resultando em temperaturas mais elevadas para ativação além de conversões de CO máximas inferiores [74]. Sendo assim, tanto no estudo de Scire *et al.* quanto no presente trabalho, catalisadores contendo espécies de Fe²⁺ foram menos ativas para a PROX-CO que os catalisadores contendo espécies Fe³⁺.

A conversão de CO para PROX-CO da amostra FeAuAl reduzida iniciou a 55°C e teve um aumento abrupto em 75°C atingindo uma conversão máxima de 38% a 155°C (Figura 33). Já a seletividade a CO₂ para essa catalisador foi aceitável até cerca de 95°C e conversão de CO de 20% (Figura 34). O catalisador FeAuAl previamente reduzido teve conversões de CO a temperaturas mais baixas se comparado a amostra não reduzida, sendo assim o comportamento foi mais próximo à amostra AuAl do que à amostra FeAl. A partir do RTP-H₂ apresentado na Figura 27 (a), as espécies Fe³⁺ do FeAuAl são reduzidas a 400°C juntamente com óxidos de Au presentes no catalisador. A partir da redução desta amostra, possibilitou-se a ativação e oxidação do CO possivelmente devido à presença de Au⁺/Au⁰ [16], embora o DRX apresente que uma parte do Au esteja possivelmente aglomerada (Figura 26 (a)) e haja menos sítios ativos. Ademais, a interação entre o Au e o Fe fez com que o catalisador FeAuAl reduzido apresentasse maior conversão máxima de CO e seletividade a CO₂ se comparado ao catalisador AuAl.

O AuFeAl reduzido passou a ser ativo para a PROX-CO a 35°C, atingindo uma conversão máxima de CO de 48% a 155°C. A temperaturas superiores a 155°C a reação de oxidação de H₂ passa a ser preferencial ocorrendo a queda de conversão de CO [95,96]. Assim como para o FeAuAl, a redução prévia do AuFeAl diminuiu a temperatura de ativação inicial e fez com a seletividade a CO₂ permanecesse entre a faixa desejável e aceitável para conversões de CO de até 33% e temperaturas de até 105°C. Este resultado catalítico está de acordo com a literatura que destaca o uso de Fe em catalisadores de Au suportados para aumentar a atividade e seletividade na PROX-CO [53]. Segundo o RTP-H₂ da AuFeAl apresentado na Figura 27 (b), a 400°C os íons Fe³⁺ e Fe^{2,6+} e espécies oxidadas de Au devem se reduzir. A redução do AuFeAl, assim como visto para o FeAuAl, resultou na ativação e oxidação do CO possivelmente devido à presença de Au⁺/Au⁰ [16]. Sendo assim, a redução do catalisador AuFeAl modificou a interação entre o Au e o Fe, fazendo com que a seletividade a CO₂ permanecesse dentro da faixa desejável e aceitável para a PROX-CO.

De uma forma geral, os resultados dos testes catalíticos para a PROX-CO e o conjunto de caracterizações dos catalisadores de Au e/ou Fe suportadas em γ -Al₂O₃ indicam que a estrutura e o estado de oxidação do Au e do Fe podem ser modificadas na preparação dos catalisadores e com a redução prévia dos mesmos, o que afeta consideravelmente a performance catalítica na PROX-CO. Para compreender de forma mais aprofundada como a interação entre o Au e o Fe está influenciando a PROX-CO se faz necessário estudos mais aprofundados.

5.2. Avaliação de Catalisadores de Ouro Suportados em Diferentes Fases de Óxido de Ferro para PROX-CO

Verificou-se a partir do conjunto de catalisadores de Au e/ou Fe suportados em γ -Al₂O₃ um efeito positivo na atividade e seletividade destes catalisadores em razão de algum tipo de interação entre o Au e o Fe, o qual é bastante sensível ao estado de oxidação e dispersão desses metais. Sendo assim, prosseguiu-se o estudo da interação entre o Au e o Fe utilizando catalisadores de Au suportados em diferentes fases do óxido de ferro sintetizadas por diferentes métodos. Em uma primeira etapa foi necessário um longo processo para adequar os métodos de síntese e o tratamento térmico das fases do óxido de ferro bem como modificar o método de síntese de deposição do ouro sobre estes suportes (Apêndice B). Posteriormente, todos os catalisadores de Au suportados em óxido de ferro foram caracterizados e avaliados na oxidação preferencial do CO (PROX-CO). Os suportes utilizados estão nesta etapa foram obtidos pelo método de síntese sol-gel (HSG e MSG) e hidrotérmico (HAC, MAC e GAC) e estão descritos na Tabela 7 do item 4.3.

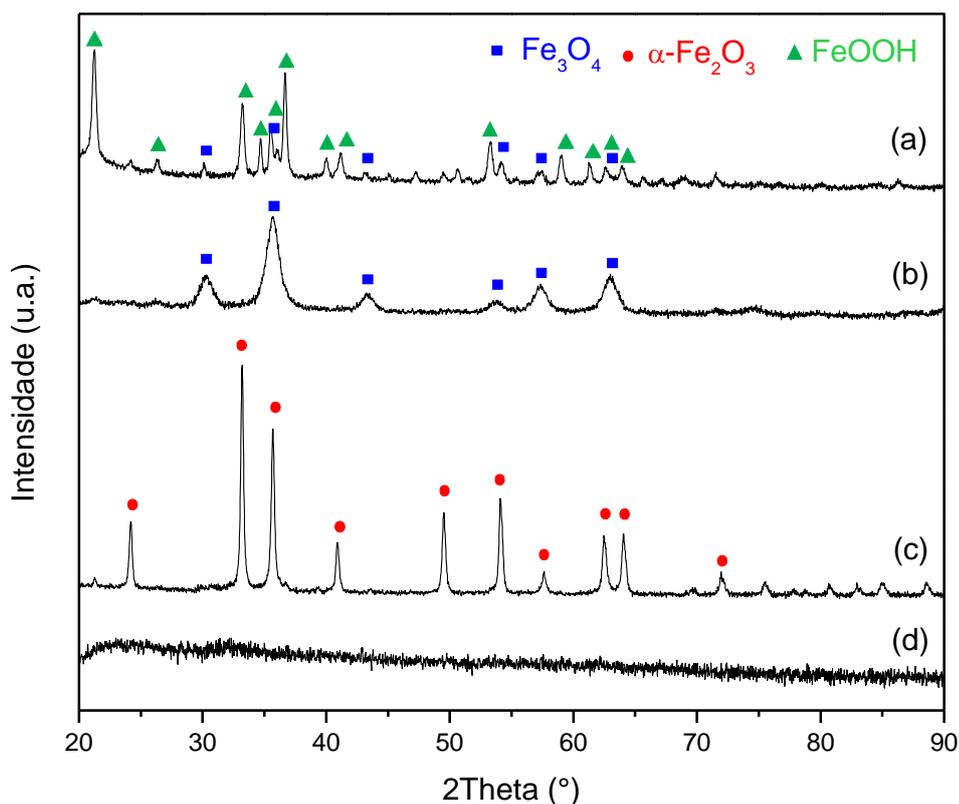
5.2.1. Suportes de diferentes fases de óxidos de ferro

5.2.1.1. Caracterizações dos óxidos de ferro

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos de ferro como obtidos, sem etapa de calcinação. Os difratogramas (a), (b) e (c) referem-se às amostras obtidas pelo método hidrotérmico utilizando autoclaves, que são precursoras dos suportes HAC, MAC e GAC, de acordo com a fase do óxido de ferro obtida: hematita, magnetita e goethita, respectivamente. O difratograma (a) apresenta o perfil difração do precursor do suporte GAC onde a intensidade do sinal apresentada foi multiplicada por duas vezes para melhor visualização. O precursor do suporte GAC apresenta tanto a fase goethita (α -FeOOH - JPDS 17-0536) quanto a fase magnetita (Fe₃O₄ - JPDS 76-1849) e, como apresentado no item B.2.3 (Apêndice B), não foi possível obter a fase não mista devido a dificuldades encontradas na síntese e no tratamento térmico. De acordo com Ford e colaboradores, a estrutura atômica de goethitas sintetizadas podem desviar da estrutura ideal (α -FeOOH) devido a defeitos

estruturais que resultam na redução da estabilidade [97]. Os difratogramas (b) e (c) apresentam os perfis de difração dos precursores dos suportes MAC e HAC, respectivamente, nos quais a fase respectiva magnetita (Fe_3O_4 - JPDS 76-1849) e hematita (Fe_2O_3 - JPDS 86-0550) desejadas foram obtidas puras. O DRX da amostra preparada pela síntese sol gel (d) demonstra que uma estrutura amorfa de óxido de ferro foi obtida. Para se obter as fases hematita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4) e, assim, os suportes HSG e MSG, respectivamente, o precursor amorfo necessita ser tratado termicamente em atmosfera apropriada conforme previsto pelo diagrama de fases (Figura 16), o que foi feito posteriormente.

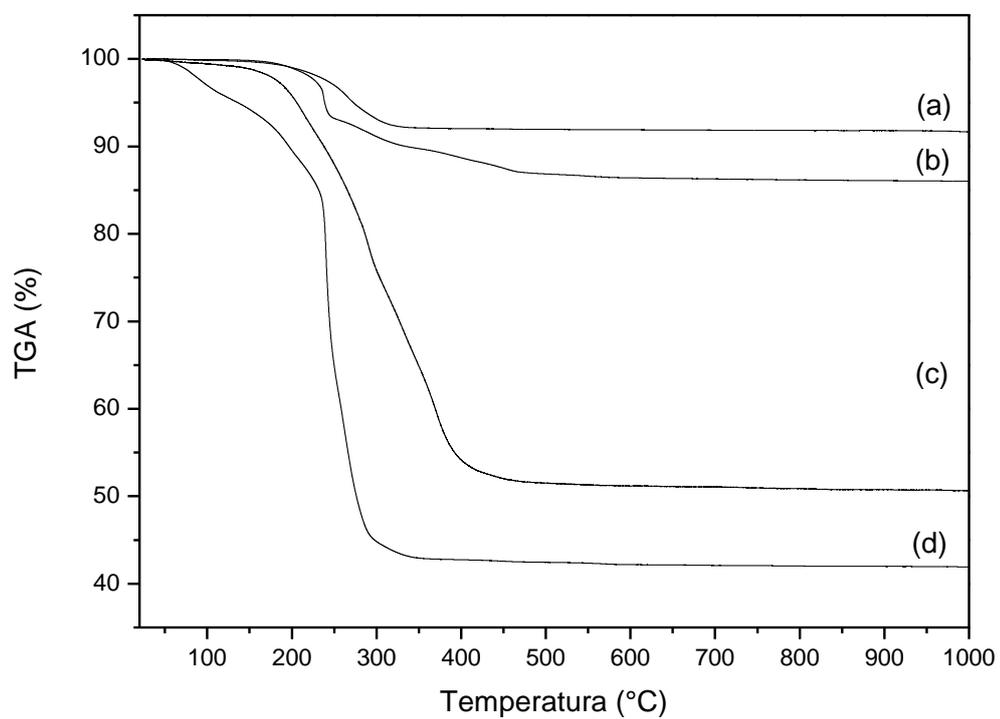
Figura 35 - Difratogramas de raios X para os suportes óxidos de ferro como obtidos



(a) Precursor da GAC (sinal ampliado 3 vezes) (b) precursor da MAC (c) precursor da HAC
(d) precursor da HSG

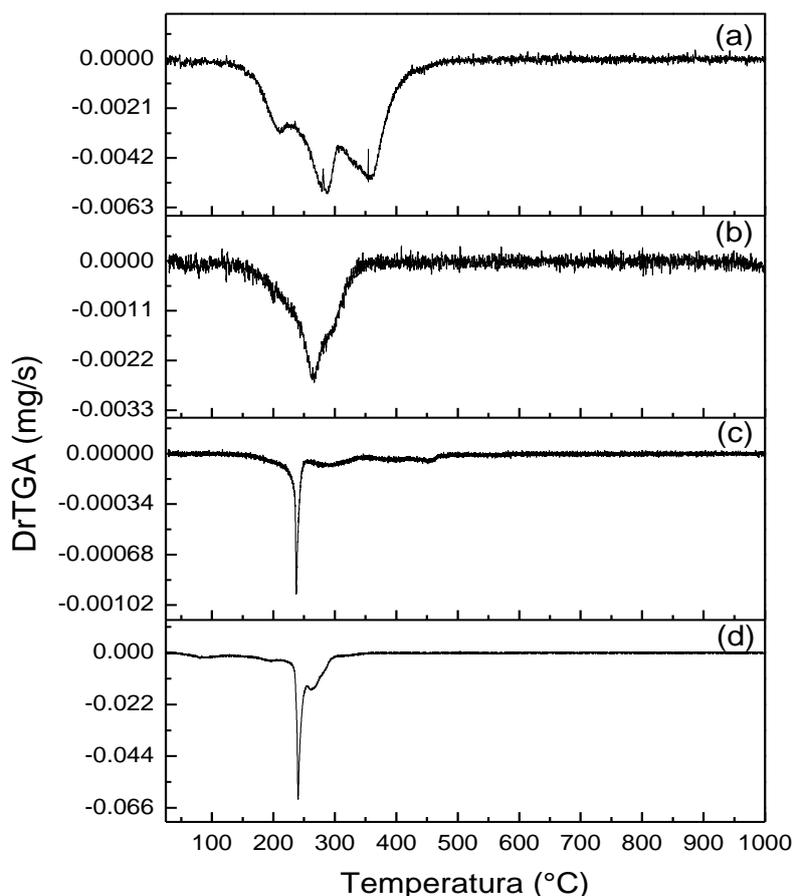
Para se definir a temperatura padrão de tratamento térmico dos precursores dos suportes com fase hematita e magnetita, análises termogravimétricas dos óxidos de ferro como obtidos pelos métodos sol-gel e hidrotérmico foram realizadas sob fluxo de ar sintético. A Figura 36 apresenta as curvas de perdas de massas dos precursores dos óxidos de ferro e a Figura 37 as derivadas de perdas de massas.

Figura 36 – Análises termogravimétricas de perda de massa para os suportes óxidos de ferro obtidos



(a) Precursor da MAC (b) precursor da HAC (c) precursor da GAC (d) precursor da HSG

Figura 37 - Análises termogravimétricas de derivada de perda de massa para os suportes óxidos de ferro obtidos



(a) Precursor da GAC (b) precursor da MAC (c) precursor da HAC (d) precursor da HSG

O precursor do suporte MAC apresentou 10% de perda de massa e foi a menor dentre as amostras (Figura 36 (a)). Ademais, a derivada de perda de massa apresenta um pico de perda de massa em 260°C com um braço em 300°C (Figura 37 (b)). Cai *et al.* [98] evidenciou uma perda de massa similar para o precursor de magnetita de 10% até 400°C. Zhang *et al.* [99] também evidenciou dois picos de perda de massa e atribuiu estas perdas a moléculas de ácido oleico adsorvidas por dois tipos de energia de ligação. Sugere-se então que a perda de massa do MAC é referente ao ácido oleico remanescente da síntese que está recobrando a fase magnetita. A temperatura de tratamento térmico foi fixada em 450°C em atmosfera inerte, conforme descrito no item B.2.1 (Apêndice B).

O precursor do suporte GAC foi a amostra preparada por método hidrotérmico que apresentou a maior perda de massa, cerca de 50% como apresentado na Figura 36 (c). A partir da derivada de perda de massa (Figura 37 (c)) observam-se três picos:

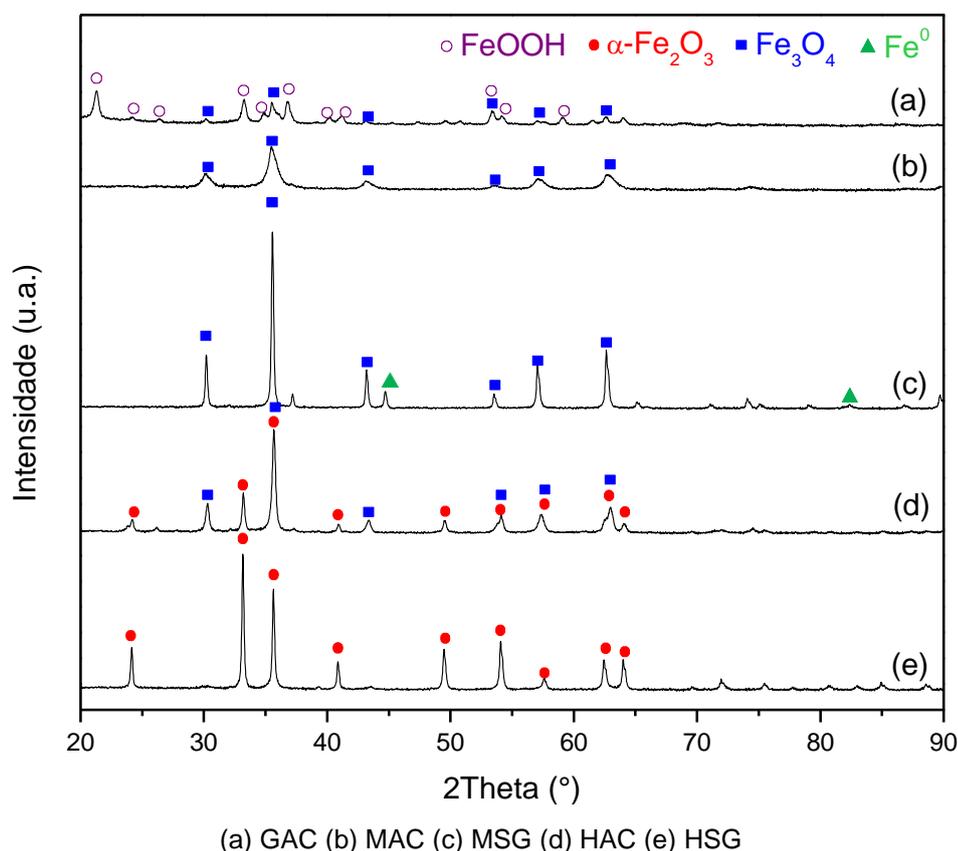
em 200°C, em 300°C e 360°C. Conforme constatado por Ford *et al.* [97], estes picos são referentes a três etapas de desidroxilação características da goethita. Apesar do resultado do TGA para se obter o suporte calcinado GAC, a temperatura de calcinação do seu precursor teve que ser fixada em 200°C devido à ocorrência de mudanças a fase em temperaturas superiores a esta, como relato no Apêndice B (ver item B.2.3).

Os precursores do suporte hematita obtiveram uma perda de massa muito diferente entre si, enquanto o precursor da HAC perdeu 12% de massa (Figura 37 (b)) o precursor da HSG perdeu 57% de massa (Figura 37 (d)). Essa variação se deve aos diferentes métodos de síntese utilizados, afinal para o precursor da HAC foram realizadas duas etapas de lavagem antes da calcinação enquanto para o precursor da HSG não houve lavagem. Estas etapas de lavagem do precursor HAC auxiliaram na retirada das moléculas de ácido oleico que durante a síntese atuaram como dispersores [85]. O mesmo precursor da HSG apresentou dois picos de baixa intensidade visíveis na derivada da perda de massa em 85°C e 195°C (Figura 37 (c) e (d)), referentes a remoção de água fisicamente e quimicamente adsorvida respectivamente conforme descrito por Darezereshki *et al.* [100]. Bazrafshan *et al.* [101] constataram uma maior perda de massa entre 210–330 °C para o precursor da hematita se deve a desidroxilação e decomposição de hidróxidos de ferro, temperaturas próximas das encontradas no presente trabalho onde a perda significativa de massa para os precursores da HAC e da HSG ocorreu entre 235-240°C. O precursor da HSG apresentou a maior perda de massa nessa temperatura, o que já era esperado, uma vez que um material amorfo é obtido da síntese sol-gel (como indicado pelo seu difratograma, Figura 35 (d)). Ademais, sugere-se que existe uma maior parcela de hidróxidos de ferro presentes na composição do precursor da HSG se comparado ao precursor da HAC, pois o precursor da HAC é obtido por síntese hidrotérmica em que a fase hematita é diretamente formada (difratograma, Figura 35 (c)). A presença de hidróxido de ferro não detectável por DRX no precursor da HAC é possível, Horvath *et al.* verificaram a presença de goethita (α -FeOOH) por difração eletrônica que não foi detectável por DRX na hematita (α -Fe₂O₃) sintetizada. Novamente quando ao precursor da HSG, verificou-se um ombro na derivada de perda de massa em 265°C, este se refere a perda de grande quantidade de material orgânico proveniente do etileno glicol remanescente utilizado na síntese. Assim como foi constatado para o precursor da MAC, o precursor da HAC apresentou dois picos de

perda de massa de baixa intensidade em 295°C e 445°C que podem ser atribuídos a remoção de moléculas de ácido oleico adsorvidas por dois tipos de energia de ligação [99] e/ou a formação da fase magnetita. Sendo assim, como não houve nenhuma perda significativa de massa até a temperatura de 450°C, esta temperatura foi definida para o tratamento térmico de ambos os precursores de HAC e HSG e o ambiente utilizado foi oxidante (ar sintético) conforme descrito no item B.1.1 e B.2.2 no Apêndice B.

A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos de ferro de diferentes fases após tratamentos térmicos específicos dos precursores (Tabela 7, item 4.2.2).

Figura 38 - Difratogramas de raios X para os suportes óxidos de ferro tratados termicamente



O difratograma (a) da Figura 38 apresenta o perfil de difração do suporte GAC que, mesmo após tratamento térmico em atmosfera inerte a 200°C (ver item B.2.3), revelou a presença das fases goethita (α -FeOOH - JPDS 17-0536) e magnetita (Fe_3O_4 - JPDS 76-1849). Ford *et al.* estudaram a estabilidade de goethitas sintetizadas em variadas condições e a partir de análises termogravimétricas verificou-se perda de

massa acima de 200°C e perda de massa referente a mudança de fase acima de 250°C [97]. Ademais, defeitos estruturais provenientes do método de síntese podem resultar na redução da estabilidade [97].

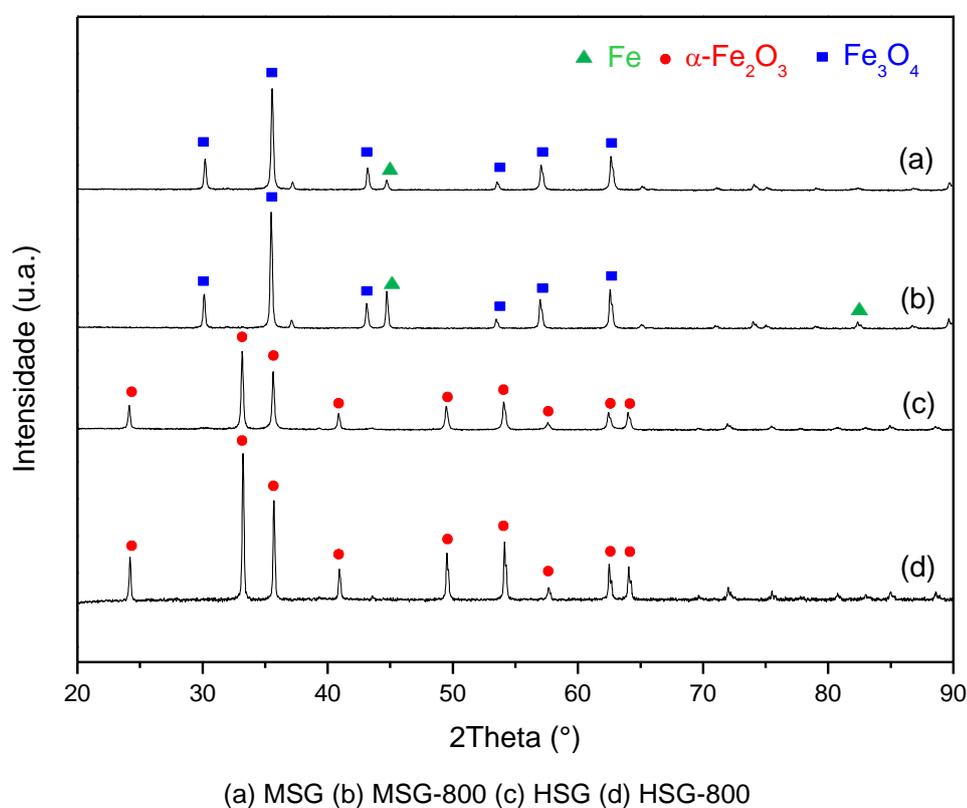
Os difratogramas (b) e (c) da Figura 38 apresentam os perfis de difração dos suportes MAC e MSG respectivamente. Observa-se que a MAC foi obtida com fase pura da magnetita e com cristalitos pequenos (picos de baixa intensidade e mais largos), indicando que o método hidrotérmico favoreceu formação dessa estrutura. Da mesma forma, no suporte MSG obtido pelo método sol gel, a estrutura da magnetita foi obtida sem a contaminação de outras fases de óxidos de ferro. Todavia, o suporte MSG é resultante de duas etapas de tratamento térmico (calcinação em ar a 450°C, por 2,5 h, seguido de redução em 10% H_2/He a 450°C, por 1 h; vide Tabela 7, item 4.2.2), o que promoveu o crescimento dos cristalitos de magnetita e levou ao surgimento de picos de difração em $2\theta = 44,8$; indicando a formação de uma parcela de Fe^0 (Fe^0 - JPDS 87-0722) devido a um efeito da etapa de redução (ver item B.1.2). Provavelmente a redução poderia ter sido realizada à temperatura mais baixa e/ou por menos tempo para se evitar a aglomeração de ferro metálico.

Por fim os difratogramas (d) e (e) da Figura 38 apresentam os perfis de difração dos suportes HAC e HSG respectivamente. Observa-se que a amostra HSG foi obtida com fase pura de hematita (Fe_2O_3 - JPDS 86-0550) enquanto a amostra HAC apresentou a estrutura da hematita contaminada pela fase magnetita, embora as amostras tenham recebido o mesmo tratamento térmico (ver item B.2.2). Logo após a síntese pelo método hidrotérmico, a fase pura da hematita foi obtida para o precursor da HAC (Figura 35 (c)). O tratamento térmico em ar a 450°C desse precursor proporcionou a formação da fase magnetita, o que pode estar relacionado à perda de massa entre 300-450°C nas análises de TGA dessa amostra (Figura 37 (b)).

Antes de se estabelecer uma temperatura padrão de 450°C para o tratamento térmico de todos os suportes HSG e MSG, os precursores foram calcinados a 800°C (representados por HSG-800 e MSG-800). Os difratogramas dessas amostras estão apresentados na sequência para comparação com aqueles tratados termicamente a 450°C. Para a HSG-800, amostra (d) da Figura 39, obteve-se a fase pura de hematita (Fe_2O_3 - JPDS 86-0550) assim como para a HSG (amostra (c) da Figura 39). Ademais, o difratograma da HSG-800 possui picos de maior intensidade se comparado ao difratograma da HSG, indicando que o aumento da temperatura de calcinação resultou

em maiores cristalitas. Ao reduzir a HSG-800 a 450°C obteve-se a MSG-800 (amostra (b), Figura 39), que assim como a MSG proveniente da redução da HSG, resultou na fase magnetita livre da presença de outros óxidos metálicos. Porém, para ambas as amostras magnetita ocorreu a formação de uma parcela de Fe^0 (Fe^0 - JPDS 87-0722) devido a um efeito da etapa de redução, sendo essa parcela de ferro metálico maior para a MSG-800 como indica o pico de maior intensidade em $2\theta = 44,7$ para essa amostra.

Figura 39 - Difratogramas de raios X dos suportes HSG e MSG tratados a 450°C e 800°C



Por fim, a Tabela 9 sumariza o tamanho aparente dos cristalitas dos suportes calculados pela equação de Scherrer (ver item 4.4.1). Ao se comparar o método de síntese, fica claro que o método hidrotérmico gerou suportes a base de óxidos de ferro (HAC, MAC e GAC) com cristalitas muito menores que aqueles obtidos através do método sol-gel (HSG e MSG). Este fato se deve ao uso do ácido oleico como um solvente apolar na síntese hidrotérmica, o qual contribui para a maior dispersão ao recobrir a superfície do precursor [85]. As amostras nas quais os precursores foram tratados termicamente a 800°C (HSG-800 e MSG-800) resultaram em maiores

tamanhos de cristalito que as mesmas amostras provenientes de tratamento térmico a 450°C (HSG e MSG).

Tabela 9 – Tamanho aparente de cristalito calculado para os óxidos de ferro

	Plano (hkl)	2θ (°)	β (°)	D (nm)
HSG-800	(104)	33,2	0,18	46,76
HSG	(104)	33,2	0,20	42,04
HAC	(104)	33,2	0,24	34,59
MSG-800	(311)	35,5	0,20	41,18
MSG	(311)	35,5	0,23	36,15
MAC	(311)	35,5	0,79	10,56
GAC	(110)	21,3	0,42	19,11

As análises texturais apresentadas na Tabela 10 foram realizadas para todos os suportes, exceto a GAC.

Tabela 10 – Análises texturais para os óxidos de ferro

	Área específica (m²/g_{cat})	Volume de poros (cm³/g_{cat})	Diâmetro dos poros (nm)
HSG-800	2,7	0,005	17,8
HSG	19,3	0,099	20,6
HAC	20,0	0,103	8,7
MSG-800	5,2	0,009	19,0
MSG	7,9	0,008	3,8
MAC	93,0	0,005	2,3

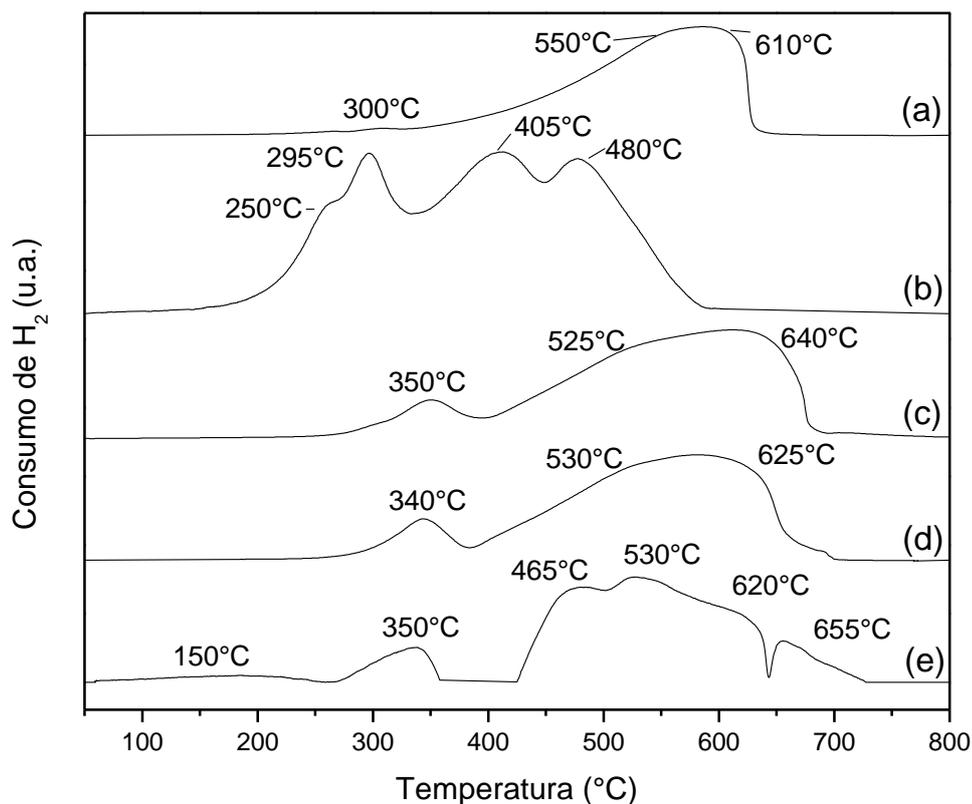
A HSG-800 calcinada a 800°C apresentou uma área específica de 2,7 m²/g, a menor área dentre as amostras analisadas, enquanto a HSG calcinada a 450°C apresentou uma área específica de 19,3 m²/g. A redução da área específica com o aumento da temperatura de calcinação era esperada para a hematita [49,74], visto que o aumento da temperatura de calcinação leva a aglomeração dos cristalitos. De forma geral, com a redução da temperatura de calcinação da HSG o tamanho aparente de cristalito diminui apenas 10% (Tabela 9), porém a área aumentou quase

10 vezes (Tabela 10). A HAC, mesmo com contaminação de fase magnetita como apresentado pelo difratograma da Figura 37 (b), apresentou área específica de 20,0 m²/g. Essa maior área específica para a HAC se deve ao método de síntese hidrotérmico que resultou em menores cristалitos, conforme apresentado na Tabela 9, e conseqüentemente uma maior área.

Quanto as magnetitas, a MAC obteve uma área muito superior a MSG e a MSG-800, o que é condizente com o seu tamanho cristalito muito menor (Tabela 9). Comparando a MSG e a MSG-800 houve um aumento da área com a redução da temperatura de tratamento térmico. Este aumento da área não foi tão significativo se comparado as HSG e HSG-800 devido ao excesso de redução da MSG e MSG-800 que levou a formação de Fe⁰ em ambos os suportes conforme visto nos difratogramas (a) e (b) da Figura 39. Os suportes HAC e MAC apresentaram um menor diâmetro de poros se comparados a HSG e MSG respectivamente devido ao método de síntese. K. Edler [102] descreve que a partir de síntese sol-gel pode-se formar filmes mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 nm a 20 nm) com características amorfas dos géis e porosidade de materiais cristalinos como zeolitas. Sendo assim a porosidade encontrada para os catalisadores HSG-800, HSG, MSG-800 e MSG está de acordo com o esperado para o método de síntese.

Foram realizadas análises de RTP-H₂ para os suportes finais HSG, MSG, HAC, MAC e GAC, representadas na Figura 40 onde a intensidade foi ajustada para uma mesma escala para facilitar a análise qualitativa.

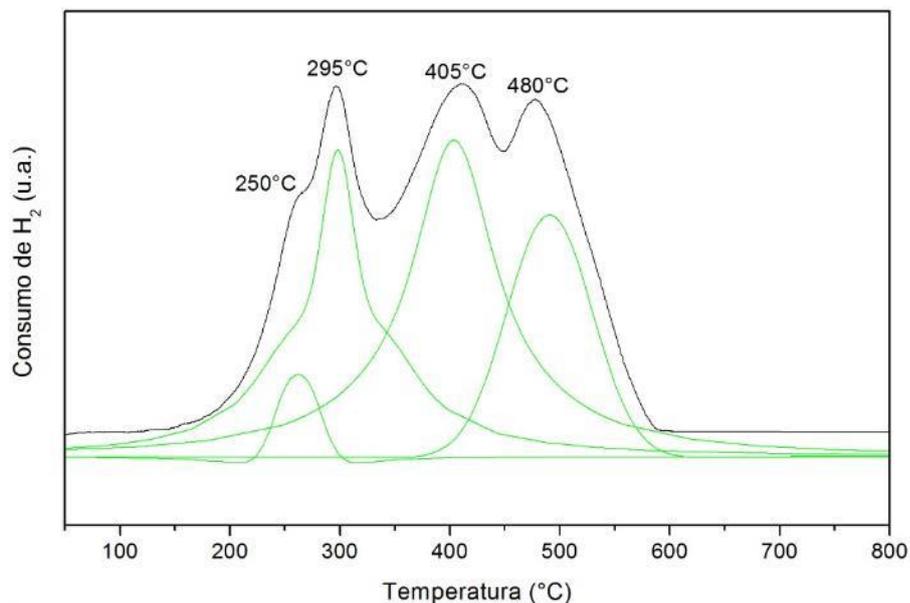
Figura 40 - Redução a temperatura programada para os suportes óxidos de ferro



(a) MSG (b) MAC (sinal multiplicado por 6,17x) (c) HSG (d) HAC (e) GAC (sinal multiplicado por 6,17x)

A MSG (Figura 40 (a)) apresenta, conforme descrito anteriormente, um pico de redução de baixa intensidade relativo a redução das espécies Fe^{3+} remanescentes da redução da HSG e dois picos de redução correspondentes a duas etapas de redução: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$. Diferente da MSG, a MAC (Figura 40 (b)) apresenta quatro picos de redução demonstrando um comportamento de redução diferente. A Figura 41 apresenta a decomposição do perfil de redução para o suporte MAC.

Figura 41 – Decomposição do perfil de redução para o suporte MAC



Ramadan *et al.* [103] verificou que o óxido de ferro com estrutura magnetita pode apresentar um percurso de redução com a ocorrência de dois caminhos de desproporcionamento ($4 \text{ FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^0$) e comproporcionamento ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^0 \rightarrow 4 \text{ FeO}$) que resulta em um total de quatro picos de redução. Essas reações direta e inversa ocorrem devido a termodinâmica do FeO que favorece por ora o desproporcionamento e outrora o comproporcionamento e apesar dessas etapas não consumirem H₂ afetam o mecanismo da redução dos óxidos de ferro [104]. Como resultado, espécies intermediárias não estequiométricas são formadas durante a etapa de redução da MAC e de formação dos produtos FeO e Fe⁰. Estas espécies estão listadas na Tabela 11 que foi elaborada a partir da decomposição do perfil de redução da MAC apresentado na Figura 41 e no método realizado por Ramadan *et al.* [103].

Tabela 11 – Espécies formadas a partir da redução da MAC

Temp. do pico de redução (°C)	Consumo de H ₂ (%)	Consumo cumulativo de H ₂ (%)	Fórmula molecular dos produtos	Fórmula empírica	Carga média por átomo de Fe
≤ 140	0	0	Fe ₃ O ₄	FeO.2FeO _{1,5}	2,67+
250	4	4	Fe ₃ O _{3,84}	FeO.2FeO _{1+0,42} ^a	2,56+
295	31	35	Fe ₃ O _{2,60}	Fe ⁰ /2FeO _{1+0,3} ^a	1,73+
405	41	76	Fe ₃ O _{0,97}	(3Fe ⁰)O _{0,97} ^b	0,65+
480	24	100	Fe ₃ O ₀	3Fe ⁰	0,00

^a FeO_{1+x} representa óxido ferroso não estequiométrico assumindo a estrutura Wüstite

^b (3Fe⁰)O_x representa uma fase rica em metal com um valor mínimo de espécies de oxigênio adsorvidas/absorvidas

As amostras MAC e MSG apresentaram diferentes perfis de redução provavelmente devido à maior facilidade de redução da MAC proveniente da maior área específica (Tabela 10) e do menor tamanho de cristalito aparente (Tabela 9) desta amostra se comparada a MSG. Como as espécies oxidadas de ferro presentes na MSG se reduzem a temperaturas mais elevadas, a termodinâmica não favoreceu a ocorrência das reações de desproporcionamento e comproporcionamento vistas para a MAC.

As análises de RTP dos suportes HSG e HAC (Figura 40 (c) e (d)) revelaram perfis de redução muito semelhantes entre si: ambas apresentaram três picos relativos à redução das fases: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰ [16]. As hematitas começam a se reduzir em temperaturas similares (~250°C), porém a HAC tem o último pico de redução antecipado (625°C) em comparação à HSG (640°C). Isso provavelmente se deve ao fato da amostra HAC possuir uma mistura de fases de óxidos de ferro (hematita e magnetita, que já é uma forma reduzida de óxido de ferro (Figura 38 (d)) ou mesmo ao fato do maior tamanho aparente dos cristalitos da HSG (Tabela 9). Apesar disso, ambas as amostras apresentam semelhantes consumos de H₂ (%) relativos a redução da espécie Fe³⁺ (pico de redução em 350°C para HSG e 340°C para a HAC). A amostra HSG tem um consumo de H₂ relativo a redução da espécie Fe³⁺ de 12,5% enquanto a amostra HAC de 11,2%.

O perfil de redução do suporte GAC, embora com baixo consumo de H₂, revelou a presença de seis picos de redução (Figura 40 (e)), onde os dois primeiros abaixo de 360°C se referem a reações de desidratação e desidroxilação da goethita a

magnetita ($6\text{FeOOH} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) [103,104]. Os quatro restantes estão relacionados à transformação da magnetita a ferro metálico (como foi apresentado para a MAC) [82]. Como a amostra de GAC não apresenta a fase goethita pura (está mista com magnetita (Figura 38 (a)) não foi possível fazer um cálculo direto das áreas do perfil de RTP determinando as espécies intermediárias formadas como foi feito para a MAC. A decomposição do perfil de redução está apresentada na Figura 42 e a Tabela 12 sumariza o consumo de H_2 relativo (%). Tem-se que a maior parcela de redução do suporte ocorre no pico de 530°C , representando mais da metade do consumo de H_2 .

Figura 42 - Decomposição do perfil de redução do suporte GAC

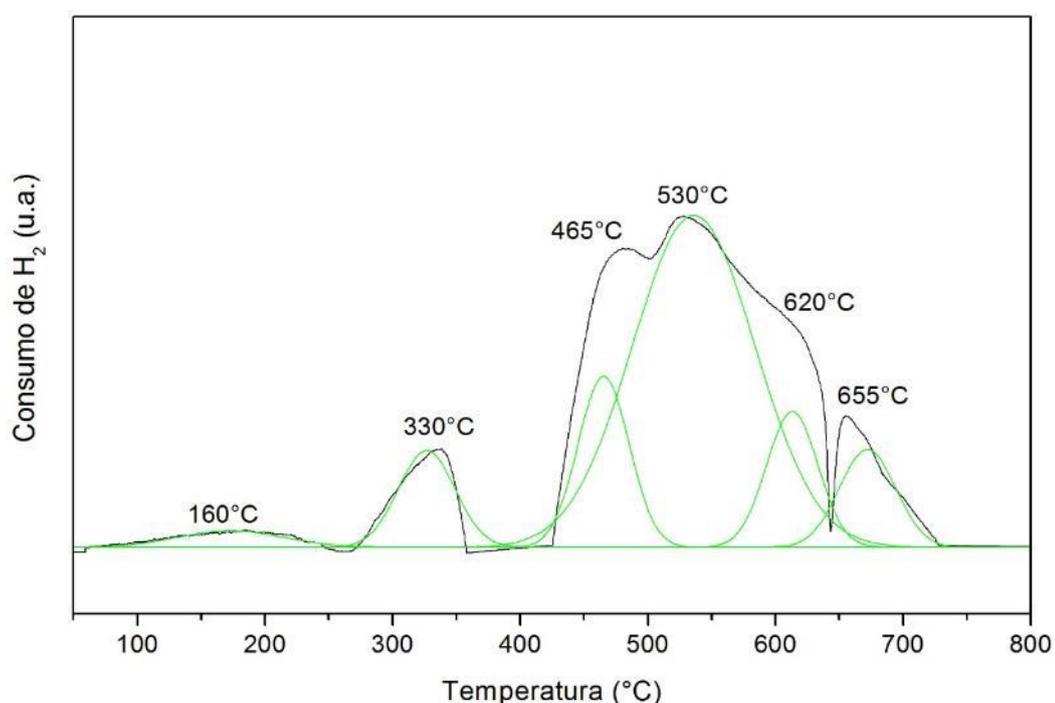
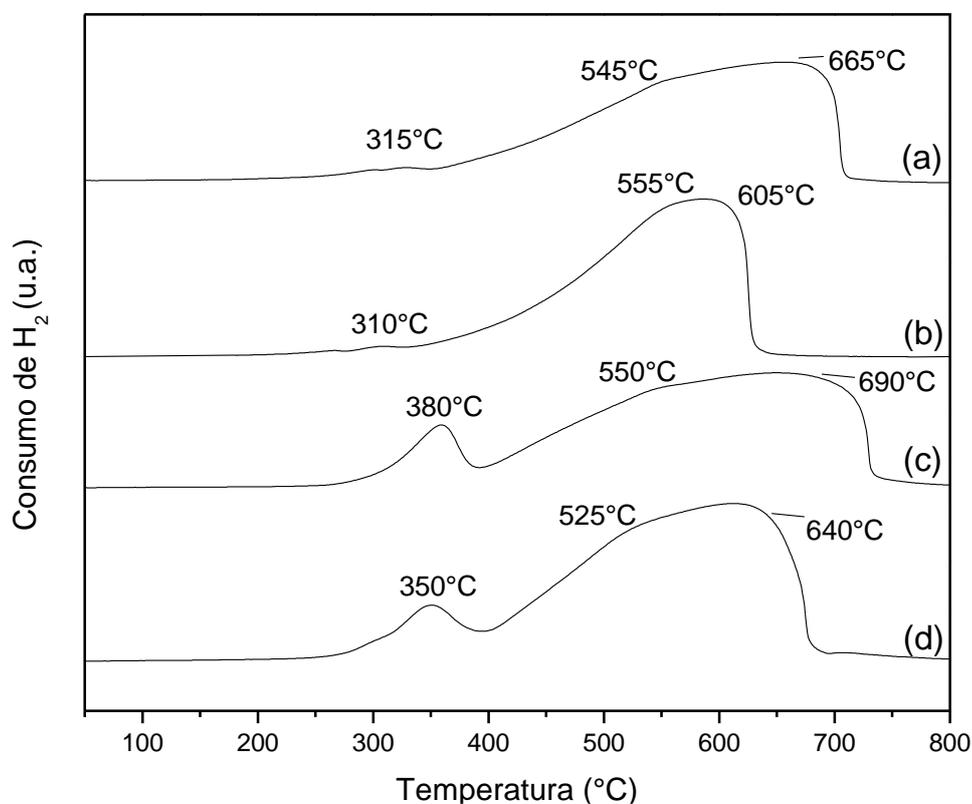


Tabela 12 – Consumo de H_2 para a análise de RTP- H_2 da GAC

Temp. do pico de redução ($^\circ\text{C}$)	Consumo de H_2 (%)	Consumo cumulativo de H_2 (%)
160	2	2
330	8	10
465	13	23
530	59	82
620	10	92
655	8	100

Foram realizadas também análises de redução a temperatura programada (RTP-H₂) para os suportes HSG e MSG calcinados a 450°C e 800°C e os perfis estão apresentados na Figura 43 onde a intensidade do sinal de consumo de H₂ das amostras calcinadas a 800°C foi ajustada para facilitar a análise qualitativa. As quatro amostras apresentam picos referentes a um mecanismo de três etapas de redução das principais espécies de óxidos de ferro presentes: Fe³⁺ → Fe^{2,6+} → Fe²⁺ → Fe⁰ (correspondentes a redução das fases: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰) [16]. Os suportes MSG e MSG-800 têm um consumo de hidrogênio muito baixo para o primeiro pico localizado entre 250°C e 400°C, o que é condizente com o fato da presença de pico de redução de Fe³⁺ ser relativo a presença da fase hematita (Fe₂O₃). Tem-se uma redução a menores temperaturas para as amostras MSG e HSG se comparadas a MSG-800 e a HSG-800 respectivamente possivelmente devido à presença de menores cristalitos (Tabela 9) e maiores áreas específicas (Tabela 10) para as amostras calcinadas a 450°C.

Figura 43 - Redução a temperatura programada para HSG e MSG tratados a 450°C e 800°C



(a) MSG-800 (sinal multiplicado por 1,6x) (b) MSG (c) HSG-800 (sinal multiplicado por 1,6x)
(d) HSG

5.2.1.2. Testes catalíticos dos óxidos de ferro como catalisadores para a PROX-CO

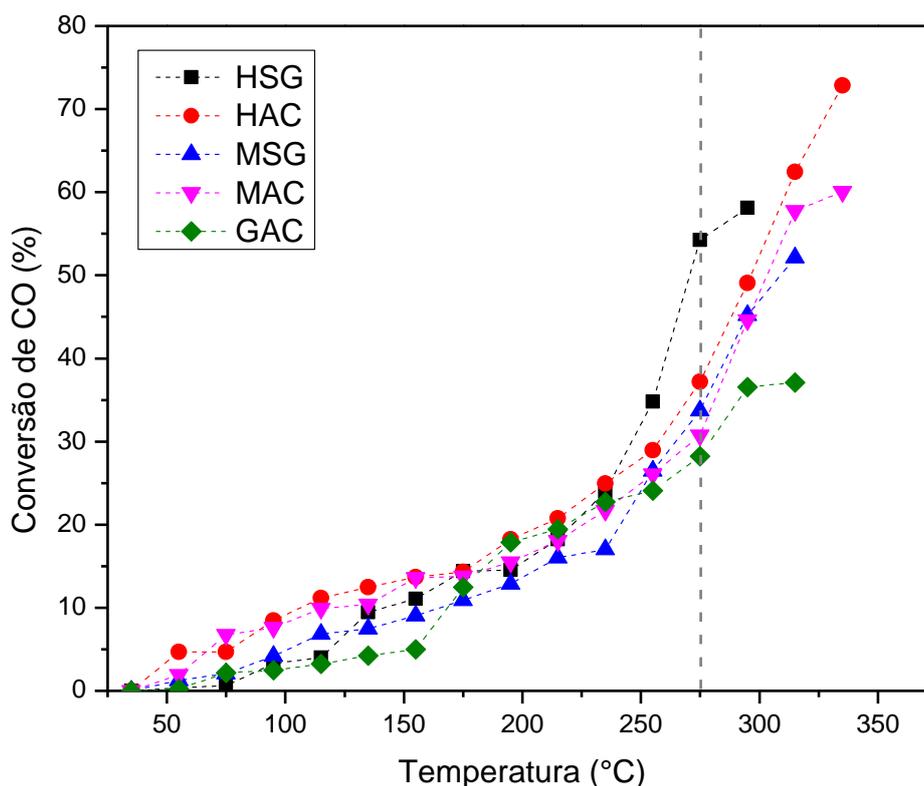
Os óxido de ferro sintetizados com fases distintas pelos métodos hidrotérmico e sol-gel (HSG, MSG, HAC, MAC e GAC) tiveram seu desempenho catalítico avaliado para a PROX-CO (a Tabela 7 apresenta a nomenclatura e o tratamento térmico de cada suporte). Quanto a conversão de CO (Figura 44), as amostras apresentam um comportamento muito semelhante para temperaturas de até 245°C, não ultrapassando 30% de conversão. Destacam-se as maiores conversões da HAC nesta faixa de temperatura (35°C até 245°C) seguido das amostras MAC, HSG e MSG. Diferentemente das amostras citadas, a GAC apresenta os valores mais baixos de conversão de CO até 175°C (abaixo de 5%) quando aumenta abruptamente até 195°C e atinge 17,5%. A região de baixa conversão de CO da GAC está na mesma faixa de temperatura que o primeiro pico de redução desta amostra (Figura 42), o que pode ser um indício de que reações de desidratação/desidroxilação da goethita [97] ocorram preferencialmente à oxidação do CO.

As conversões máximas de CO ocorreram entre 280 e 330°C e seguiram a seguinte sequência: HAC (73%) > MAC (60%) > HSG (58%) > MSG (52%) > GAC (37%). Entretanto, analisando as conversões de CO na temperatura de 275°C, quando a conversão é crescente para todas as amostras, observa-se a seguinte sequência: HSG (54%) > HAC (37%) > MSG (33%) > MAC (30%) > GAC (28%). Ou, ainda, acima de 250°C, os óxidos de ferro de fase hematita (HSG e HAC) apresentaram as mesmas conversões de CO a temperaturas mais baixas que as os óxidos de ferro com fase magnetita (MSG e MAG) e goethita (GAC). Por exemplo, para atingir uma mesma conversão de CO de 35% as temperaturas foram de 255°C, 270°C, 278°C, 282°C e 292°C para a HSG, HAC, MSG, MAC e GAC respectivamente.

Comparando o comportamento dos óxidos de ferro a 275°C, a HAC apresenta maior valor de conversão quando comparada a MAC devido a oxidação do CO sobre esses suportes possivelmente ocorrer através do mecanismo de Mars van Krevelen, conforme proposto por Schubert *et al.* [77]. Este mecanismo propõe que o oxigênio presente na estrutura do óxido de ferro é responsável pela oxidação do CO adsorvido na superfície, enquanto o oxigênio alimentado no sistema tem a função de reoxidar o óxido de ferro [74], conforme foi descrito no item 2.4.3. Sendo assim, a fase hematita

teria uma maior disponibilidade de oxigênio em sua estrutura que a fase magnetita, explicando a maior atividade da HAC quando comparada a MAC. O mesmo efeito foi verificado comparando o desempenho catalítico da HSG e MSG a 275°C. Um dos motivos para a maior conversão de CO da HSG a 275°C quando comparada a HAC pode ser a estrutura mais cristalina da HSG que apresenta fase hematita pura (difratogramas (d) e (e) da Figura 38).

Figura 44 - Conversão de CO dos óxidos de ferro com fases distintas

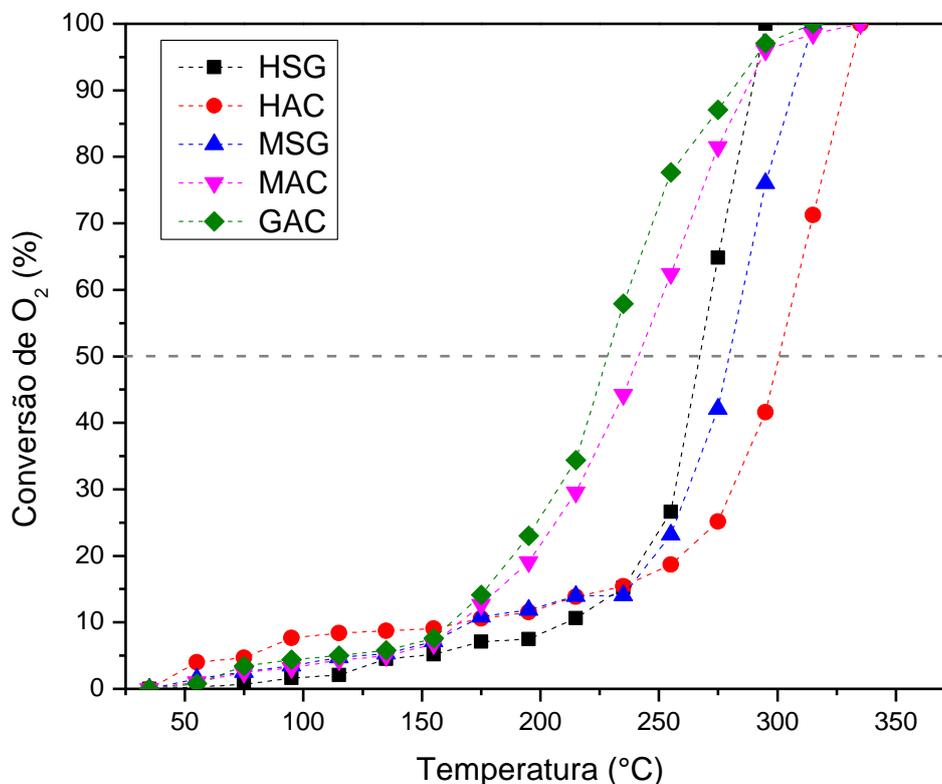


As amostras óxido de ferro apresentam um comportamento muito semelhante quanto a conversão de O_2 (Figura 45) para temperaturas de até 155°C, não ultrapassando 15% de conversão. A partir de 15% de conversão de O_2 , a taxa de conversão das amostras aumenta significativamente com a temperatura até a conversão total do O_2 . Os óxidos de ferro atingiram as conversões máximas de O_2 entre 295°C e 335°C e na seguinte sequência: HSG > GAC = MSG > MAC = HAC.

Verificou-se também as temperaturas em que cada suporte atinge 50% de conversão de O_2 , estas apresentaram a seguinte sequência: GAC (228°C) < MAC (241°C) < HSG (267°C) < MSG (280°C) < HAC (300°C). Menores temperaturas para 50% de conversão de O_2 indicam uma maior atividade, destaca-se a menor

temperatura obtida para o GAC. Porém, essa maior atividade pode não corresponder a uma alta seletividade devido a oxidação competitiva entre o H₂ e o CO (ver item 2.2).

Figura 45 - Conversão de O₂ dos óxidos de ferro com fases distintas



A seletividade a CO₂ é um fator importante para a PROX-CO e para avaliá-la as conversões de CO e O₂ são analisadas. Na Figura 46 as conversões de CO e de O₂ para os óxidos de ferro são apresentadas, onde a razão estequiométrica de 2:1 entre a conversão de CO e O₂ representa uma seletividade máxima para a PROX-CO e uma razão de 1:1 representa uma seletividade aceitável. A amostra GAC foi a única que em nenhum momento apresentou uma seletividade entre a faixa desejável e máxima (região entre as linhas cinzas). Como foi discutido anteriormente, a GAC apresentou conversões baixas de CO para temperaturas inferiores a 150°C e acima desta temperatura a conversão de CO não aumentou o suficiente para compensar o aumento da conversão de O₂, o que levou à baixa seletividade. Possivelmente, as reações de oxidação que levam a desidratação/desidroxilação da goethita [97] foram preferidas à reação de oxidação do CO.

Constatou-se que, apesar de possuir a maior área específica 93 m²/g (ver Tabela 10), o suporte MAC apresentou seletividade a CO₂ interessante para a PROX-

CO apenas até 14% de conversão de CO (175°C). A baixa seletividade da MAC para temperaturas acima de 175°C coincide com o início da sua redução apresentado pelo seu perfil de redução no RTP-H₂ (Figura 41). Isto indica que, acima desta temperatura, os sítios ativos da MAC adsorvem o H₂ e estas moléculas adsorvidas podem se oxidar na atmosfera reacional da PROX-CO ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) resultando na queda na seletividade.

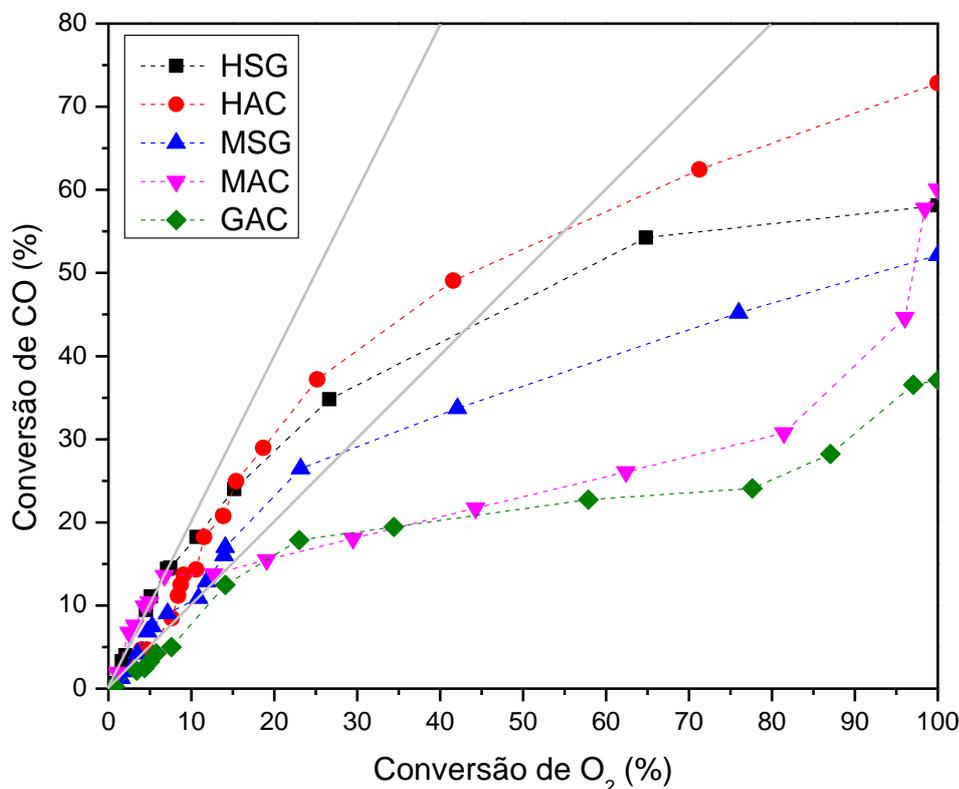
A amostra MSG sofreu devido a sinterização e a consequente formação de Fe⁰, como discutido anteriormente, e possui área específica (7,9 m²/g) muito menor que a MAC (93,0 m²/g) e um maior tamanho aparente de cristalito (36,1 nm) que a MAC (41,2 nm). Mesmo assim, a MSG permaneceu dentro da faixa de seletividade (entre 1:1 e 2:1 de conversão de CO e O₂ respectivamente, Figura 46) até 26% de conversão de CO (255°C) ao invés de apenas 14% (175°C) como a MAC. O perfil de redução da MSG apresenta consumo significativo de H₂ apenas acima de 345°C (Figura 40 (a)), o que pode indicar uma adsorção fraca do H₂ nos sítios ativos da MAC até esta temperatura. De forma geral, os valores de conversão de CO para a MAC e MSG foram próximos e o que realmente levou a diferença na seletividade foi a maior oxidação de H₂ para a MAC.

A amostra HSG apresentou cerca de 40% de conversão de CO dentro da faixa de seletividade almejada (Figura 46), esse valor foi superior aos encontrados para a MSG, MAC e GAC. A amostra que apresentou maior conversão de CO entre a faixa desejada e ótima foi a HAC (52%). O desempenho da HAC superou o fato da HAC estar contaminada com a fase magnetita e os resultados da MAC e MSG indicarem que a fase magnetita não favorece a seletividade.

As hematitas sintetizadas por métodos diferentes (sol-gel e hidrotérmico) apresentaram um perfil de redução similar (Figura 40 (c) e (d)) e uma área específica próxima (~20m²/g), diferindo no tamanho aparente de cristalito (42,0 nm para HSG e 34,6 nm para HAC) e no diâmetro de poros (20.6 nm para HSG e 8.7 nm para HAC). Weber *et al.* [105] estudou o efeito do tamanho da partícula na atividade catalítica da PROX-CO utilizando Pt não suportada. Este trabalho sugeriu a existência de um tamanho ótimo (19 nm) para que a entalpia de dissociação de CO seja ideal; em partículas muito grandes a interação entre a molécula de CO e o sítio é muito fraca para uma dissociação rápida e em partículas menores as moléculas de CO podem bloquear os sítios ativos [105]. Sendo assim, propõe-se que um fator que pode ter

influenciado o desempenho seletivo da HAC foi o menor tamanho aparente de cristalito.

Figura 46 - Seletividade a CO₂ para os suportes óxidos de ferro



Testes catalíticos para a PROX-CO foram realizados com os suportes HSG-800, MSG-800, HSG e MSG e as Figura 47 e Figura 48 apresentam a conversão de CO e seletividade a CO₂ na PROX-CO dessas amostras.

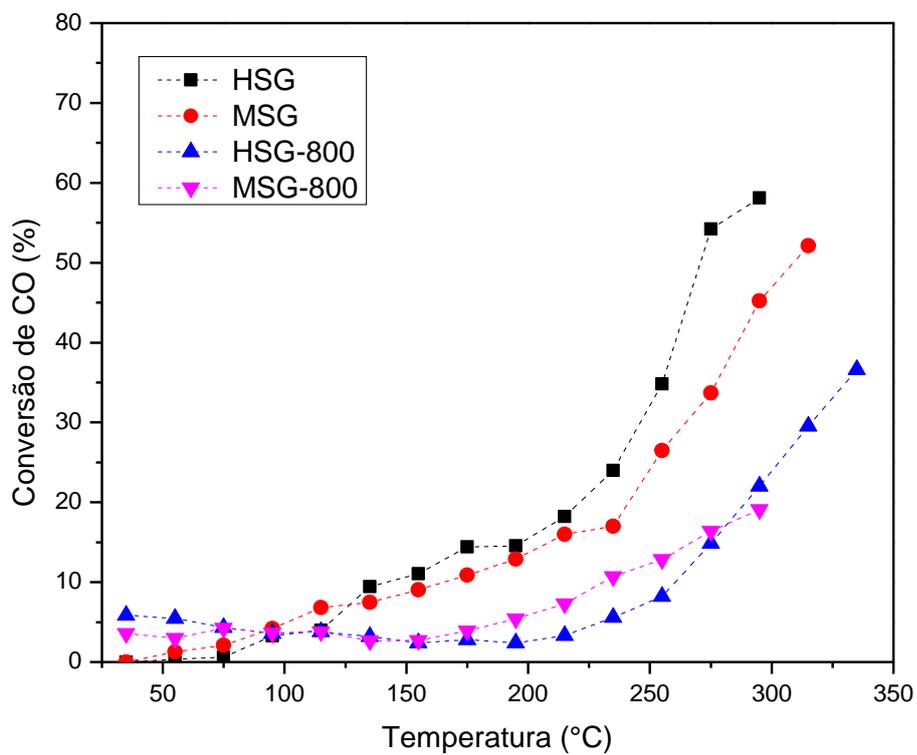
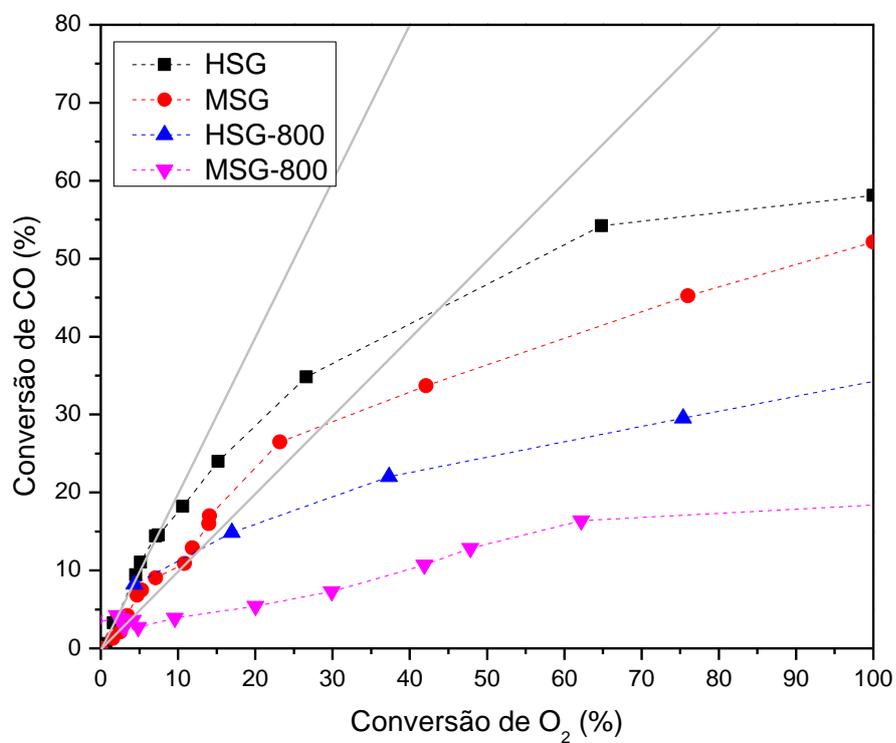
A Figura 47 demonstra como a temperatura de calcinação influenciou fortemente na performance dos catalisadores para a PROX-CO, independente da fase do óxido de ferro. As amostras calcinadas a 450°C (HSG e MSG) ultrapassaram a faixa de conversão de CO de 10% a aproximadamente 150°C enquanto as amostras calcinadas a 800°C (HSG-800 e MSG-800) ultrapassaram essa faixa apenas entre 235°C e 265°C. As conversões máximas das amostras MSG e HSG foram 52% e 58%, respectivamente. Já MSG-800 e HSG-800 obtiveram conversões máximas de apenas 19% e 36%, respectivamente. Além da baixa conversão de CO, a seletividade a CO₂ das amostras HSG-800 e MSG-800 ficou fora da faixa aceitável (1:1 de conversão de CO e O₂) e desejável (2:1 de conversão de CO e O₂) para conversões de CO acima de 10%. Por outro lado, as amostras calcinadas a 450°C, HSG e MSG, ficaram entre a faixa desejada e ótima de seletividade a CO₂ para conversões de CO

até 40% e 27%, respectivamente. De forma geral, a elevada temperatura de calcinação (800°C) sinterizou a estrutura dos óxidos de ferro, o que aumentou o tamanho aparente dos cristalitos de 36 nm para 47 nm para HSG e HSG-800, respectivamente e de 32 nm para 41 nm para as MSG e MSG-800, respectivamente (Tabela 9) e diminuiu drasticamente a área específica de 19,3 m²/g para 2,7 m²/g para HSG e HSG-800, respectivamente e de 7,9 m²/g para 5,2 m²/g para as MSG e MSG-800, respectivamente (Tabela 10). Certamente isso ocasionou-uma grande redução dos sítios ativos que prejudicou tanto a conversão de CO quanto a seletividade a CO₂.

Ainda analisando a Figura 47 e Figura 48, tem-se que a fase hematita proveniente da síntese sol-gel (HSG e HSG-800) é visivelmente mais ativa e seletiva que a fase magnetita (MSG e MSG-800). Comparando a HSG com a MSG verifica-se uma maior conversão máxima de CO e maiores conversões de CO dentro da faixa de seletividade a CO₂ desejável e aceitável. Quando se compara a HSG-800 e MSG-800 o comportamento é semelhante, indicando que a fase do suporte óxido de ferro influencia no desempenho do catalisador para a PROX-CO.

Assim como descrito anteriormente, a reação de PROX-CO sobre os suportes óxido de ferro possivelmente ocorre através do mecanismo de Mars van Krevelen, conforme proposto por Schubert *et al.* [77]. Este mecanismo propõe que o oxigênio presente na estrutura do óxido de ferro é responsável pela oxidação do CO adsorvido na superfície, enquanto o oxigênio alimentado no sistema tem a função de reoxidar o óxido de ferro [74], conforme foi descrito no item 2.4.3. Sendo assim, a fase hematita teria uma maior disponibilidade de oxigênio em sua estrutura que a fase magnetita, explicando a maior atividade da HSG-800 quando comparada a MSG-800 independente da temperatura de calcinação.

Figura 47 - Conversão de CO para suportes HSG-800, MSG-800, HSG e MSG

Figura 48 - Seletividade a CO₂ para suportes HSG-800, MSG-800, HSG e MSG

Os resultados mostram que óxidos de ferro tem atividade e seletividade para a PROX-CO, participando não apenas como um suporte para as NP de Au mas também como uma fase ativa para a reação. Quanto a seletividade das diferentes fases de óxido de ferro, a área específica não foi o fator que se apresentou mais significativo para a seletividade a CO₂ dos suportes, a fase do óxido de ferro, o estado de oxidação das espécies de Fe, o tamanho dos cristalitos e o perfil de redução se mostraram mais significativos.

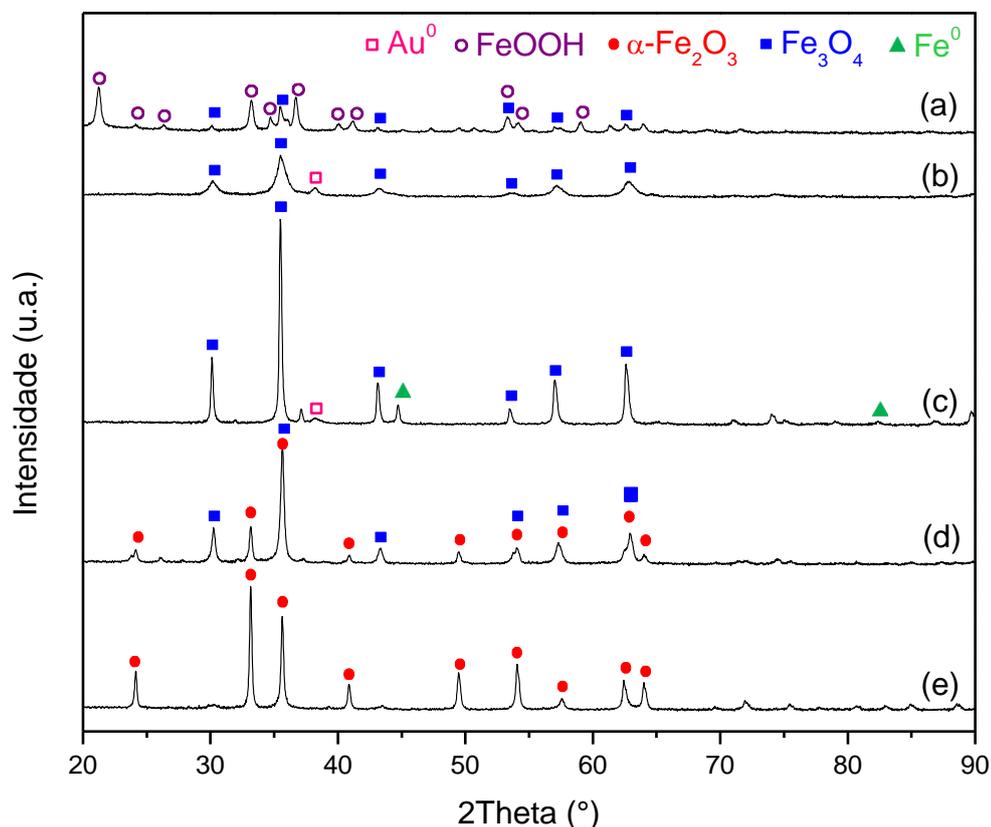
5.2.2. Catalisadores de ouro suportados em diferentes fases de óxidos de ferro

5.2.2.1. Caracterizações dos catalisadores de Au suportados em óxidos de ferro

A Figura 49 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de ouro suportados nos óxidos de ferro com diferentes fases, obtidos pelos métodos sol gel e hidrotérmico com autoclaves (HSG, HAC, MSG, MAC e GAC), sem nenhuma etapa de tratamento térmico posterior à deposição do Au. Verificou-se que as fases originais dos suportes (Figura 38) se mantiveram assim como foram sintetizadas e termicamente tratadas (vide Tabela 7) antes da deposição de Au. Os suportes MAC e MSG apresentaram, além do perfil de difração da estrutura magnetita do óxido de ferro, picos correspondentes a formação de Au⁰ ($2\theta = 44,8^\circ$), o que indica uma tendência a menor dispersão do ouro sobre a fase magnetita do óxido de ferro. Os suportes MAC e MSG apresentam áreas específicas muito diferentes (93,0 m²/g e 7,9 m²/g, respectivamente - Tabela 10), assim como tamanho aparente de cristalitos (10,6 nm e 36,1 nm, respectivamente - Tabela 9) e espécies óxidas redutíveis (conforme perfil de redução das análises de RTP-H₂ – Figura 40), o que aponta a estrutura cristalina da fase magnetita como determinante para este efeito na dispersão metálica dos catalisadores. Pesquisas em variadas áreas [106–112] sintetizaram NPs de Au suportadas em magnetita e obtiveram difratogramas com a presença de Au⁰. Dentre os estudos citados, tem-se o trabalho de Y. Lee *et al.* que depositou NP de Au com tamanho controlado de 6 nm sobre a magnetita via síntese coloidal e após a deposição o tamanho das NPs de Au aumentaram significativamente ficando na faixa de 6-17

nm [106]. Scire *et al.* obteve o catalisador Au/Fe₃O₄ sem a presença de picos significativos de Au⁰, porém o Au foi depositado sobre a fase hematita (Fe₂O₃) que apenas após a deposição do Au foi reduzida a magnetita (Fe₃O₄) [74].

Figura 49 - Difratomogramas de raios X para os catalisadores de Au suportados nos diferentes óxidos de ferro



(a) AuGAC (b) AuMAC (c) AuMSG (d) AuHAC (e) AuHSG

A partir dos difratogramas destes catalisadores, calculou-se o tamanho aparente dos cristalitos dos suportes pela equação de Scherrer (ver 4.4.1). A Tabela 13 compara os resultados dos catalisadores de Au suportados com os respectivos suportes de óxido de ferro sem a deposição de ouro. Verifica-se que os catalisadores de Au suportados sobre a fase hematita (AuHSG e AuHAC) tiveram redução do tamanho do cristalito de 2 nm (entre 6 a 10% de redução). Dentre as fases estudadas, a hematita apresenta a maior distância entre os átomos de Fe [55]. Sendo assim, a redução do tamanho do cristalito poderia ser interpretada como uma sinalização de alguma interação entre o Au e o Fe nessa estrutura, de forma que a presença de espécies de ouro modificaria a densidade eletrônica e, assim, a estrutura dos cristalitos de óxido de ferro.

Os valores de tamanho aparente de cristalito dos catalisadores AuMSG e AuMAC foram praticamente os mesmos dos respectivos suportes MSG e MAC. Este resultado pode indicar que a ausência da suposta interação entre os átomos de Au e o Fe na estrutura magnetita. A amostra AuGAC, por outro lado, apresentou um comportamento diferente, aumentando levemente o tamanho do cristalito após a adição de Au sobre o suporte. Tal efeito, diferente dos demais catalisadores pode ser causado pela mudança na distribuição dos átomos de H⁺ e O²⁻ devido a movimentação característica destes na superfície [55]. Porém seriam necessárias mais informações para esta afirmação, mesmo porque o catalisador AuGAC não possui a fase goethita pura.

Tabela 13 – Tamanho aparente de cristalito de óxido de ferro calculado para os catalisadores Au suportados

	Plano (hkl)	2θ (°)	β (°)	D (nm)		D (nm)
AuHSG	(104)	33,2	0,22	37,92	HSG	42,04
AuHAC	(104)	33,2	0,26	32,51	HAC	34,59
AuMSG	(311)	35,5	0,23	36,15	MSG	36,15
AuMAC	(311)	35,5	0,77	10,78	MAC	10,56
AuGAC	(110)	21,3	0,39	20,72	GAC	19,11

As análises texturais apresentadas na Tabela 14 foram realizadas para todos os catalisadores de Au suportados, exceto para o AuGAC. Comparativamente, a área específica dos catalisadores de Au suportados em hematita (AuHSG e AuHAC) em relação aos seus respectivos suportes (HSG e HAC) ficaram muito próximas (com uma faixa de 5% de diferença). O diâmetro de poros e o volume de poros das amostras AuHSG e AuHAC foi menor que seus respectivos suportes, possivelmente devido a mudança de distância entre os átomos de Fe sugerida.

Em contrapartida, os catalisadores de Au suportados em magnetita (AuMSG e AuMAC) tiveram uma redução na área específica na faixa de 15-20% após a deposição do Au. Essa redução na área dos catalisadores suportados em magnetita possivelmente reflete uma perturbação da estrutura e aglomeração de Au⁰ verificada por DRX (Figura 49 (b) e (c)). Tanto o volume quanto o diâmetro de poros da MAC aumentaram possivelmente devido a obstrução dos poros pelo Au⁰. No entanto a

MSG apresentou um comportamento diferente para a variação do volume e do diâmetro de poros.

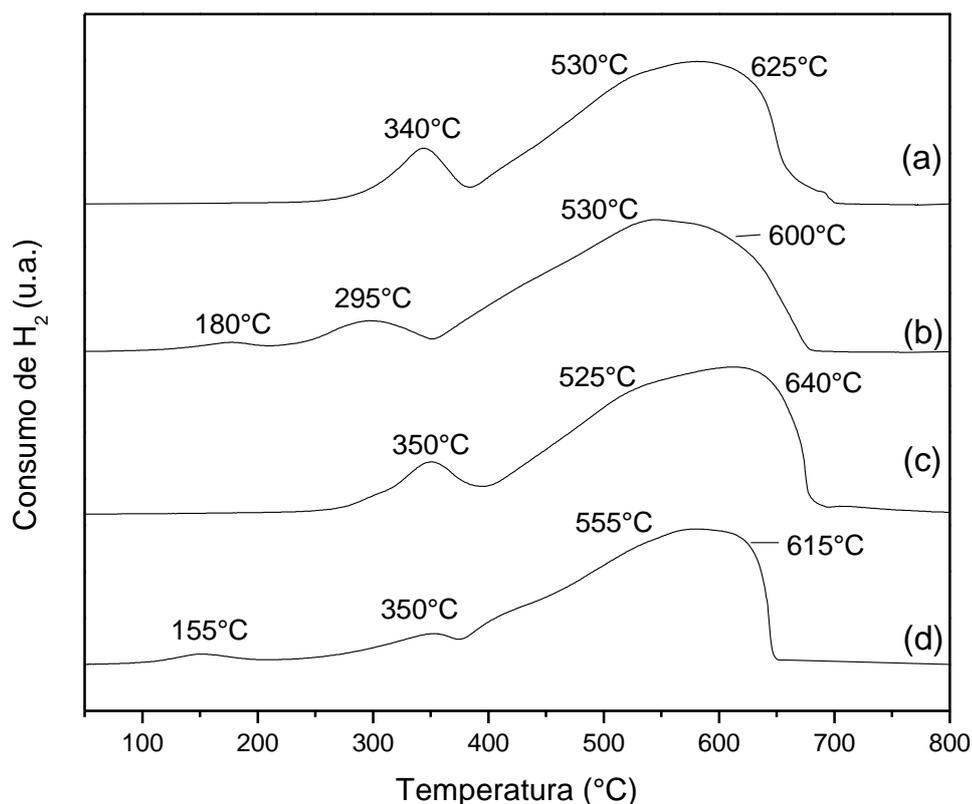
Tabela 14 – Análises texturais para os catalisadores de Au suportados

	Vp	Dp	A		Vp	Dp	A
AuHSG	0,079	17,5	18,4	HSG	0,099	20,6	19,3
AuHAC	0,083	7,2	20,7	HAC	0,103	8,7	20,0
AuMSG	0,041	19,6	6,6	MSG	0,008	3,8	7,9
AuMAC	0,001	1,2	74,2	MAC	0,005	2,3	93,0

Vp = volume de poros (cm³/g_{cat}); Dp = diâmetro de poros (nm); A = área específica (m²/g_{cat})

As análises de redução a temperatura programada (RTP-H₂) para os catalisadores foram comparadas com seus respectivos suportes. A Figura 50 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de Au suportados na fase hematita do óxido de ferro. Tanto para amostra AuHAC quanto para a AuHSG verificou-se o deslocamento para temperaturas mais baixas dos três picos de redução referentes às seguintes etapas de redução: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰ [16]. Este adiantamento dos picos se dá pelo deslocamento de átomos H⁺ que foram dissociados nas partículas de Au sobre o suporte (efeito de *spillover*) [94]. A formação de um pico de baixa intensidade entre 100°C - 200°C em ambos catalisadores pode ser relativo à redução de partículas de Au que não estão totalmente reduzidas (Au_xO_y). Este pico de redução foi encontrado também para o catalisador AuAl (Figura 26 (d)) em uma faixa entre 200°C - 300°C. A faixa de temperatura inferior do pico nas amostras AuHSG e AuHAC se deve a presença do Fe que facilita a redução do oxigênio na superfície [113].

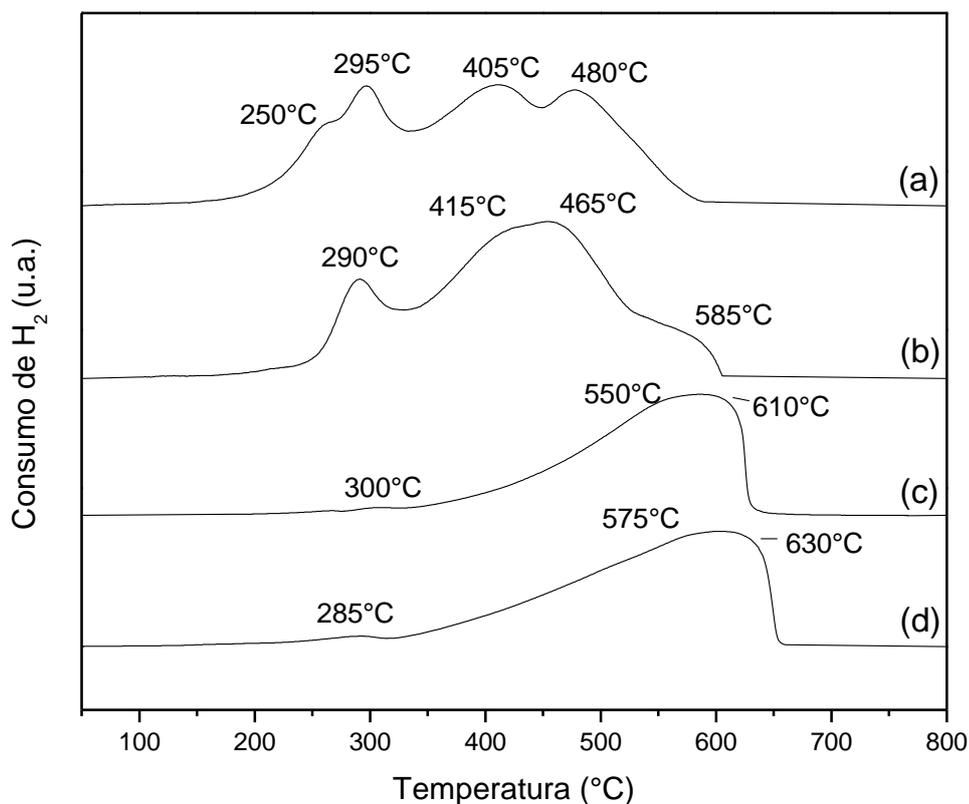
Figura 50 - Redução a temperatura programada para as amostras HAC, AuHAC, HSG e AuHSG



(a) HAC (b) AuHAC (c) HSG (d) AuHSG

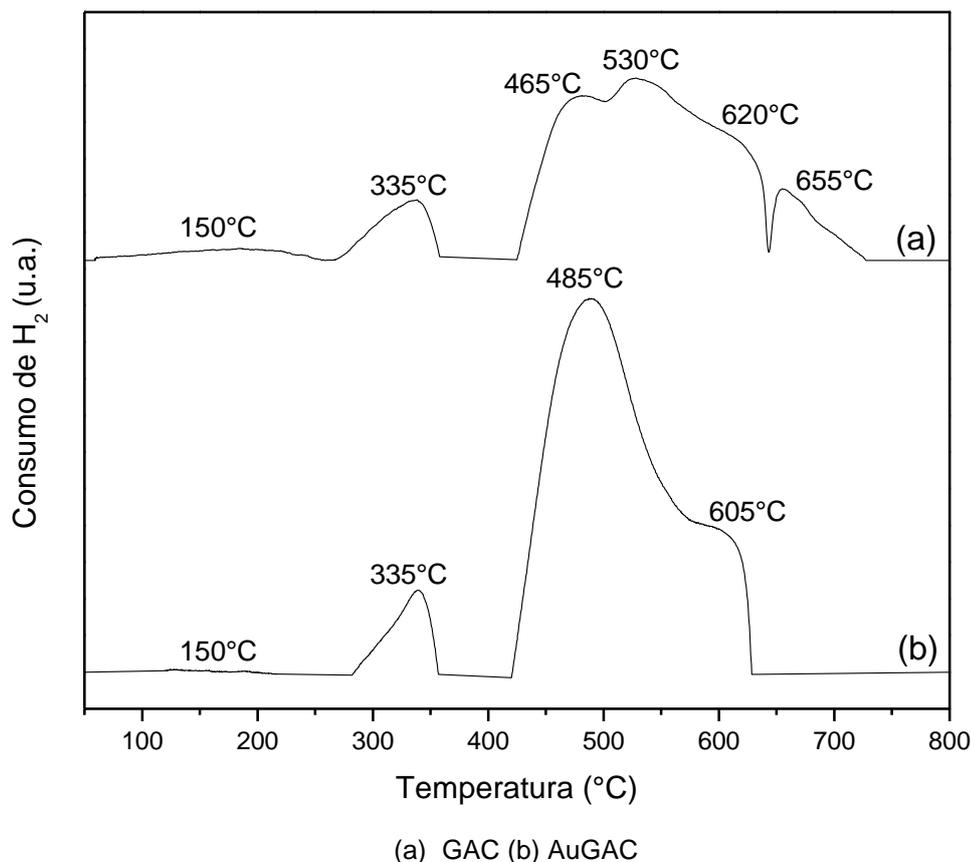
Os catalisadores AuMAC e AuMSG tiveram suas análises RTP-H₂ comparadas com seus respectivos suportes, Figura 51. Em ambas as amostras os picos de redução se localizaram em temperaturas mais altas após a adição de Au, possivelmente devido à perturbação da estrutura causada pela presença de espécies de Au, inclusive partículas aglomeradas de Au⁰, como foi constatado por DRX (Figura 49 (b) e (c)). Quanto as espécies de óxidos de ferro presentes nestas amostras, de acordo com os picos de redução, são as mesmas discutidas na seção de caracterização dos suportes (item 5.2.1.1). As amostras MSG e AuMSG apresentaram dois picos de redução devido ao mecanismo de redução em duas etapas: Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰ [16]. Enquanto as amostras MAC e AuMAC apresentaram quatro picos de redução devido a reações de desproporcionamento e comproporcionamento (Fe₃O₄ + Fe⁰ ⇌ 4 FeO) [104].

Figura 51 - Redução a temperatura programada para as amostras MAC, AuMAC, MSG e AuMSG



O catalisador AuGAC foi analisado por RTP-H₂ e comparado com o suporte GAC. Para o catalisador AuGAC houve uma redução na intensidade do primeiro pico de redução em 150°C presente também no suporte GAC, que é relativo a desidratação e a redução das hidroxilas fracamente adsorvidas no suporte. O segundo pico de redução das amostras AuGAC e GAC correspondem a desidroxilação restante da fase goethita a magnetita (a qual foi identificada como contaminante desta amostra – ver DRX na Figura 49 (a)). Os quatro demais picos de redução do suporte GAC correspondem a redução da magnetita com o mesmo mecanismo apresentado para a MAC [104]. O mecanismo de redução em quatro etapas da GAC foi substituído com a presença do Au para um mecanismo de redução da magnetita em duas etapas como o encontrado para MSG: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ [16].

Figura 52 - Redução a temperatura programada para as amostras GAC e AuGAC



5.2.2.2. Testes catalíticos para a PROX-CO dos catalisadores de Au suportados nos óxidos de ferro de diferentes fases

Primeiramente foi realizado um teste catalítico para a PROX-CO utilizando o catalisador AuHSG não calcinado e o mesmo calcinado a 300°C por 1 h em ar sintético. Este teste teve como objetivo verificar a influência da calcinação na atividade do catalisador e determinar o tratamento para os demais catalisadores de Au suportados. O catalisador AuHSG não calcinado apresentou maiores valores de conversão de CO (Figura 53) e de O₂ (Figura 54) para as mesmas temperaturas que o AuHSG calcinado.

O comportamento catalítico do catalisador AuHSG previamente calcinado ou não revela uma mesma tendência, porém as conversões são mais baixas para o AuHSG calcinado ou estão deslocadas para maiores temperaturas. A temperatura de conversão máxima de CO (57%) da amostra não calcinada foi de 175°C, enquanto a amostra calcinada apresentou a conversão máxima de CO (48%) a 195°C.

Da mesma forma, maiores valores de conversão de CO são observados dentro da faixa de seletividade a CO₂ aceitável (1:1 de conversão de CO e O₂) e desejável (2:1 de conversão de CO e O₂) para AuHSG não calcinado, como representado na Figura 54. O catalisador AuHSG não calcinado apresentou até 33% de conversão de CO dentro da faixa de seletividade enquanto o AuHSG calcinado apresentou apenas 15% de conversão de CO dentro da mesma faixa.

Verifica-se que a calcinação afetou o desempenho catalítico do catalisador. Segundo o DRX da amostra AuHSG não calcinada (Figura 49 (e)) tem-se uma boa dispersão metálica das nanopartículas de Au sobre o suporte HSG, enquanto o RTP-H₂ desta amostra (Figura 50 (d)) mostra a redução de espécies de ouro oxidadas a partir de 110°C ($T_{\max} = 155^\circ\text{C}$), quando se observa um aumento expressivo e crescente na curva de conversão de CO (Figura 53), seguido da perda de uma seletividade a CO₂ aceitável (Figura 54). É possível analisar estes resultados considerando que a adsorção/ativação de CO ocorra preferencialmente em espécies de ouro reduzidas, conforme demonstra o mecanismo proposto por Haruta [40] (Figura 12). Embora apresente o mesmo perfil catalítico, a amostra AuHSG calcinada atinge conversões mais baixas, sugerindo que a adsorção/ativação das espécies na superfície das espécies de ouro dessa amostra foi dificultada. A aglomeração das nanopartículas de ouro formando Au⁰ devido à calcinação pode ser a razão disso e deverá ser confirmada pela análise de DRX.

Bion *et al.* [48] verificou em catalisadores de CuO-CeO₂ para a PROX-CO que a calcinação pode levar à separação das fases constituintes e reduzir a seletividade a CO₂. Supõe-se que o mesmo efeito possa ocorrer ao se calcinar o catalisador AuHSG, sendo assim a segregação entre o Au e o Fe provocaria a diminuição da seletividade a CO₂ e mostraria que a interação entre o Au e o Fe é determinante para se obter sítios ativos mais ativos e seletivos na PROX-CO. Esta hipótese, sobre a interação em Au e Fe neste catalisador, já foi apontada anteriormente e é reforçada pelos resultados apresentados anteriormente para os catalisadores Au-Fe/ γ -Al₂O₃ (item 5.1.5), onde a interação entre o Au e o Fe foi fundamental para se obter valores razoáveis de seletividade daquele conjunto de catalisadores. Por tudo que foi exposto, padronizaram-se os testes catalíticos sem prévia calcinação para todos os catalisadores de Au suportados em óxidos de ferro.

Figura 53 - Conversão de CO para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação

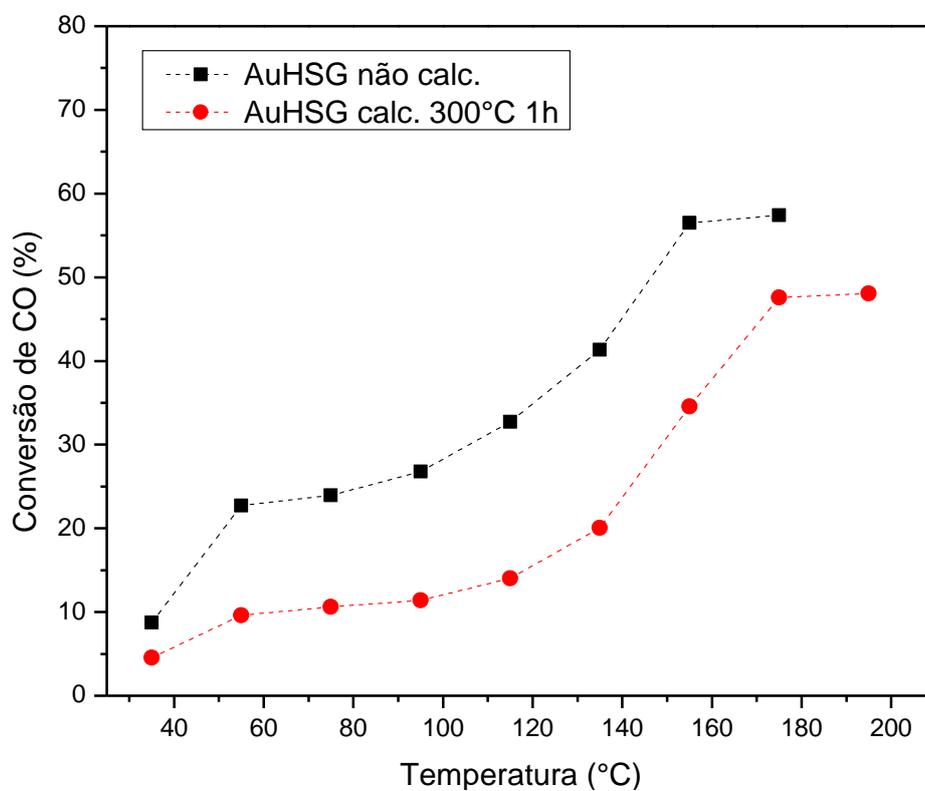
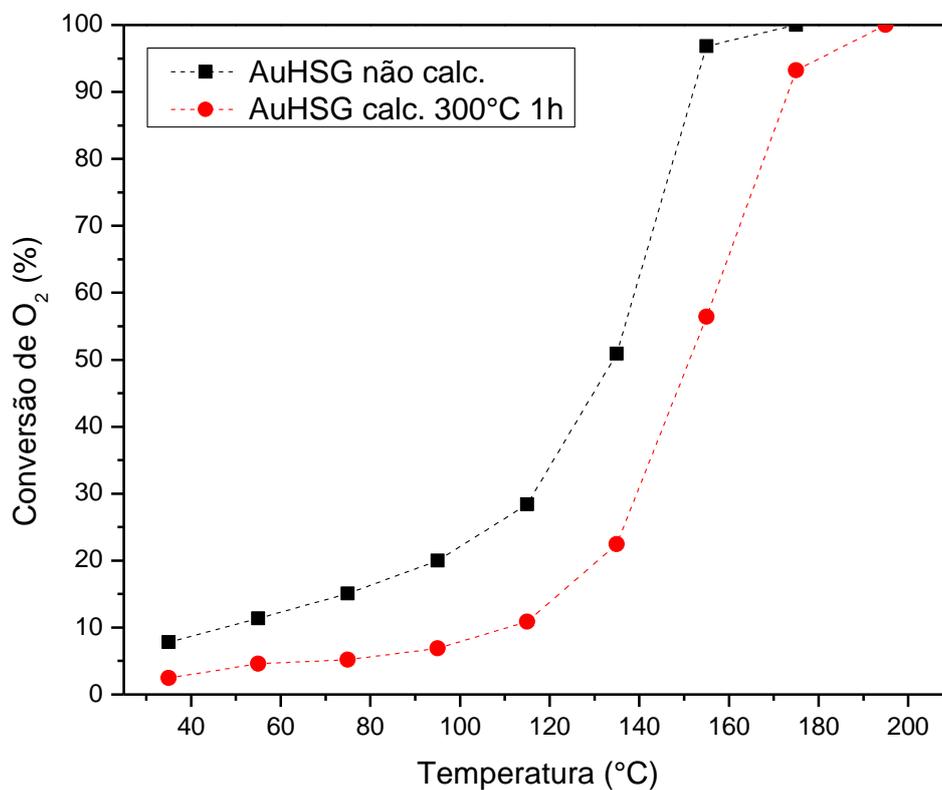
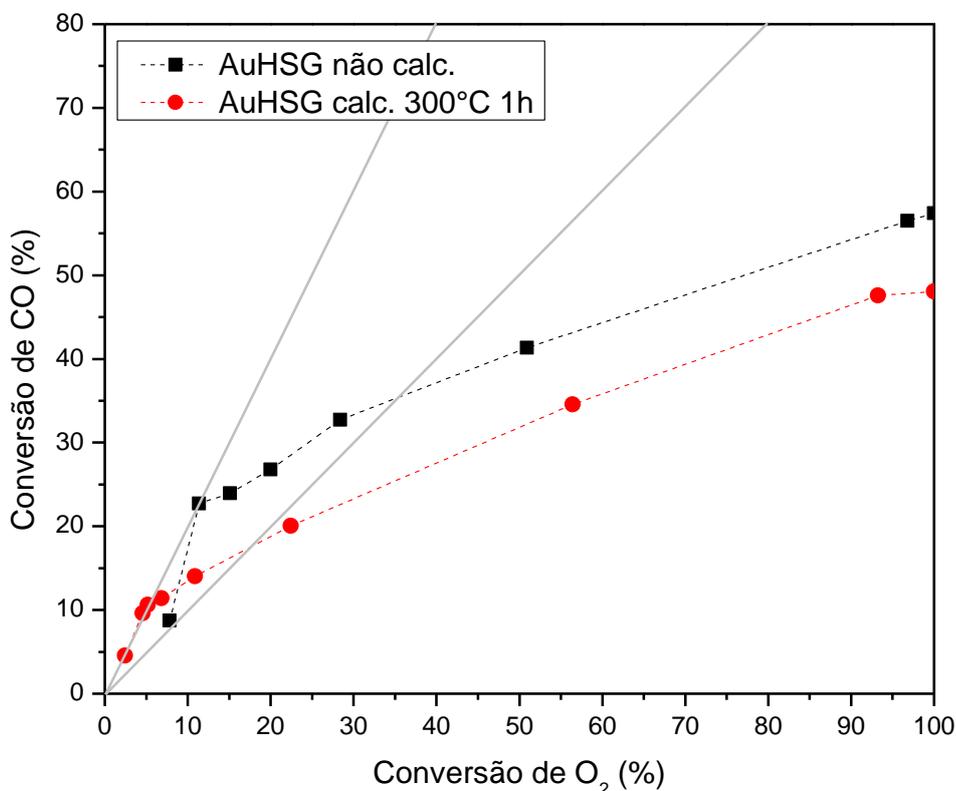
Figura 54 - Conversão de O₂ para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação

Figura 55 – Seletividade a CO₂ para os catalisadores AuHSG com e sem calcinação

Foram realizados testes catalíticos para a PROX-CO utilizando os catalisadores AuHSG e AuHAC (não calcinados) e seus respectivos suportes descritos anteriormente (ver item 5.2.1.2) a fim de se comparar o comportamento catalítico dos catalisadores de Au suportados em hematitas obtidas por diferentes métodos. A Figura 56 apresenta a conversão de CO onde os catalisadores AuHSG e AuHAC. Uma conversão de CO de 50% foi alcançada pelos catalisadores AuHSG e AuHAC em torno de 145°C e 165°C, respectivamente, e em torno de 270°C e 295°C para os respectivos suportes HSG e HAC. Este deslocamento das conversões de CO para temperaturas mais baixas é característico dos catalisadores de Au suportados [35] e é um fator fundamental para o uso destes catalisadores em unidades de oxidação preferencial [21]. A conversão de O₂ (Figura 57) para os catalisadores de Au suportados em hematita revelou também comportamento diferentes para os catalisadores e seus suportes. O AuHSG e o AuHAC apresentaram 100% de conversão de O₂ a 175°C e 155°C respectivamente, enquanto seus suportes HSG e HAC apresentaram a mesma conversão apenas a 295°C e 335°C respectivamente.

Enquanto os suportes HAC e HSG apresentaram máximos de 52% e 41% de conversão de CO na faixa de seletividade de interesse, os catalisadores AuHAC e AuHSG apresentaram máximos de 33% e 15%, respectivamente. Fixando a conversão de CO em 30%, observa-se a seguinte ordem de seletividade a CO₂, considerando a faixa de interesse: HAC > HSG > AuHSG. No entanto, esta conversão só é alcançada pelos suportes às temperaturas de 270°C e 250°C, respectivamente, enquanto para o catalisador AuHSG é de 110°C. Seguramente os mecanismos da PROX-CO sobre as superfícies dos óxidos e de nanopartículas de ouro suportadas são distintos e respondem por tais diferenças de temperatura. Interessantemente, em torno de 110°C também o catalisador AuHAC apresenta seletividade dentro da faixa de interesse, mas atingindo apenas 15% de conversão de CO. Uma hipótese sugerida para o desempenho inferior do catalisador de Au suportado em hematita obtida pelo método hidrotérmico (AuHAC) seria uma menor estabilidade da interação entre o Au-hematita frente às condições reacionais da PROX-CO. Esta menor estabilidade poderia estar relacionada a presença da fase magnetita contaminante, conforme apresentado no difratograma da Figura 49.

Figura 56 - Conversão de CO para HSG, HAC, AuHSG e AuHAC

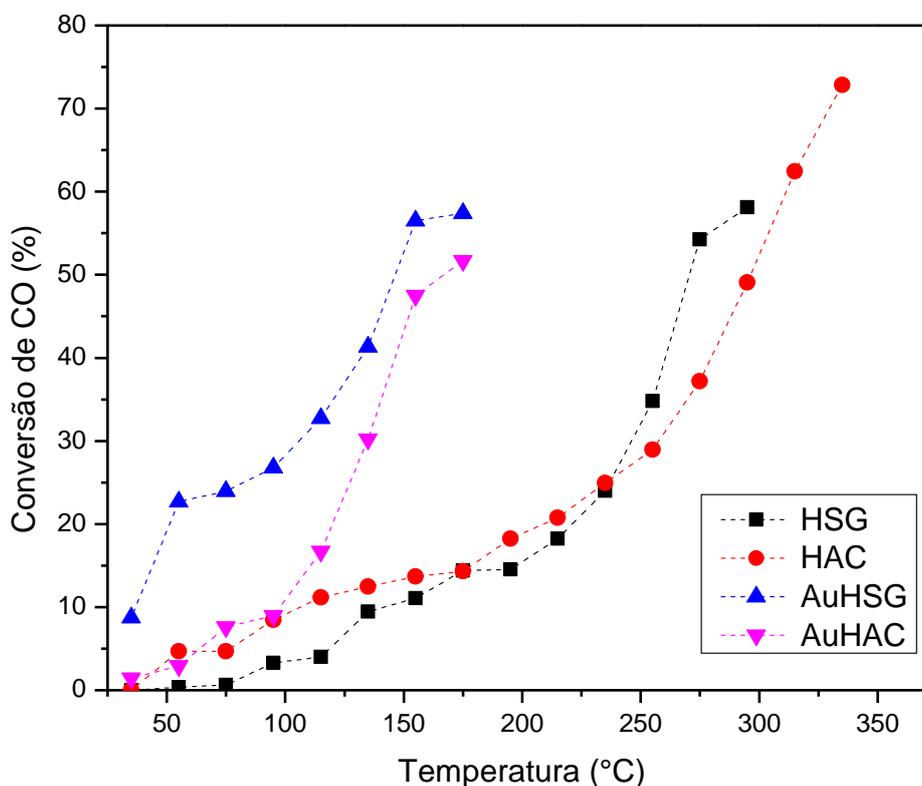
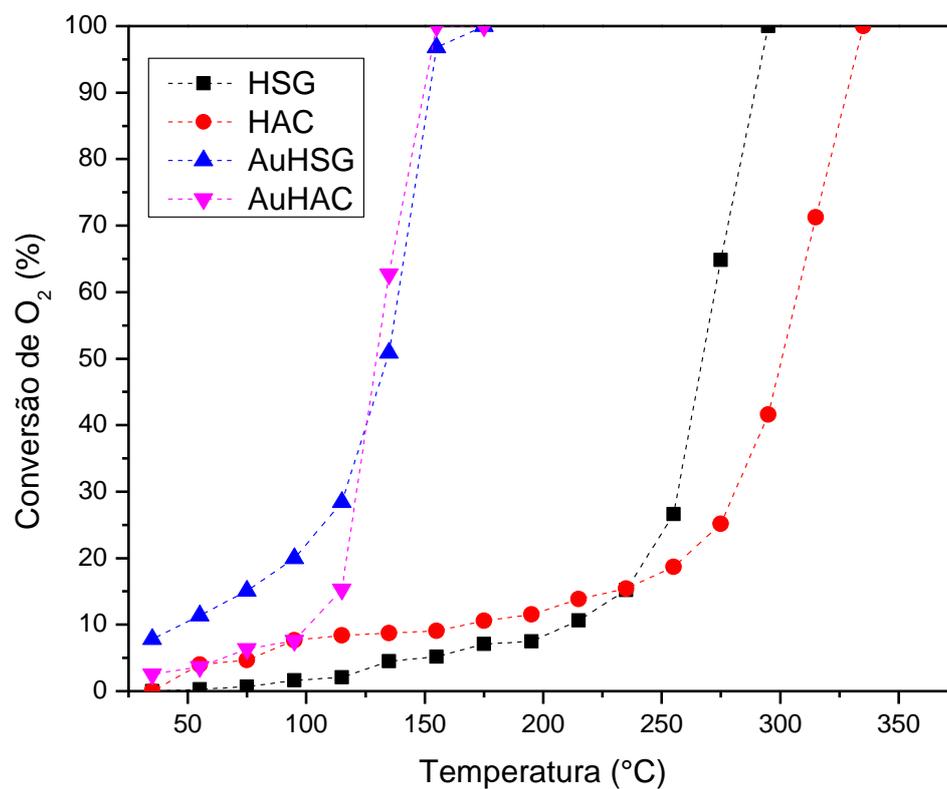
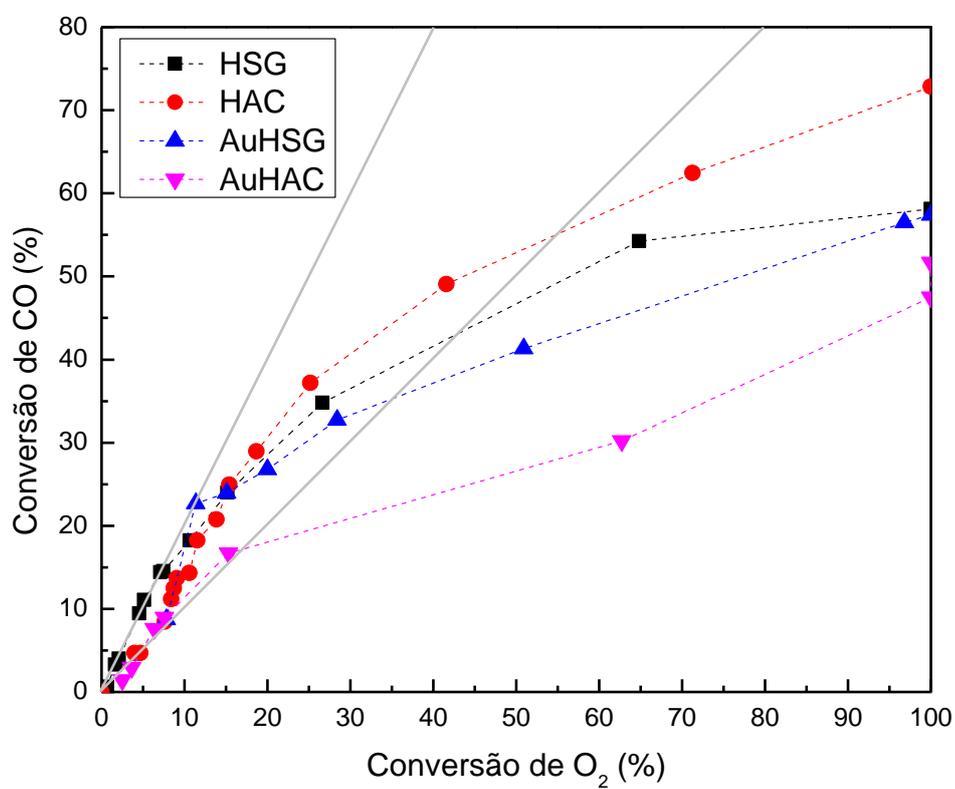


Figura 57 - Conversão de O₂ para HSG, HAC, AuHSG e AuHACFigura 58 – Seletividade a CO₂ para HSG, HAC, AuHSG e AuHAC

Os testes catalíticos para a PROX-CO dos catalisadores AuMSG e AuMAC e seus respectivos suportes (ver item 5.2.1.2) obtiveram comportamento diferente dos catalisadores de Au suportados em hematita. Os catalisadores AuHSG e AuHAC apresentaram comportamento próximo entre si, já o AuMSG e AuMAC diferiram bastante. Tendo em vista a conversão de CO apresentada na Figura 59, o AuMAC obteve valores de conversão de CO ao longo da temperatura próximos ao seu suporte. Diferentemente das demais amostras do conjunto, a amostra AuMSG obteve 35% de conversão de CO a 175°C enquanto os demais não chegaram a 15% de conversão para a mesma temperatura. Todas as amostras apresentaram temperaturas para 100% de conversão de O₂ (Figura 60) bem diferentes entre si, conforme apresentado a seguir: AuMSG (175°C) < AuMAC (235°C) < MSG (315°) < MAC (335°C). Como era de se esperar pelos difratogramas que apresentaram sinterização do Au (Figura 49 (b) e (c)), a seletividade a CO₂ dos catalisadores ficou na faixa desejada apenas para conversões de CO muito baixas (inferiores a 15%).

Comparando os catalisadores AuMAC e AuMSG ambos apresentaram picos de Au⁰, mas uma área específica muito maior para o AuMAC (74,2 m²/g) e um menor tamanho de cristalito (10,78 nm) além disso ambos diferem muito no mecanismo de redução. Como uma maior área e um menor tamanho de cristalitos são fatores que normalmente auxiliaram na conversão de CO a baixas temperaturas, propõe-se que o fator determinante para a seletividade inferior do AuMAC foi o perfil de redução. Para análise de RTP-H₂ (Figura 51), o AuMAC começa a reduzir a 250°C enquanto o AuMSG se reduz apenas a partir de 350°C, indicando que a redução facilitada da magnetita no AuMAC afeta negativamente o desempenho para a PROX-CO.

De forma geral, fica claro que a interação entre o Au e a magnetita não favoreceu a deposição do ouro sobre o suporte nem a atividade catalítica para a PROX-CO. Scire *et al.* [74] já havia proposto que a fase magnetita quando utilizada como suporte para o Au era menos ativa para a PROX-CO que a fase hematita. Porém, no estudo realizado por Scire *et al.*, a hematita foi reduzida à magnetita após a deposição do Au, o que torna os resultados não comparáveis diretamente com o presente trabalho.

Figura 59 - Conversão de CO para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC

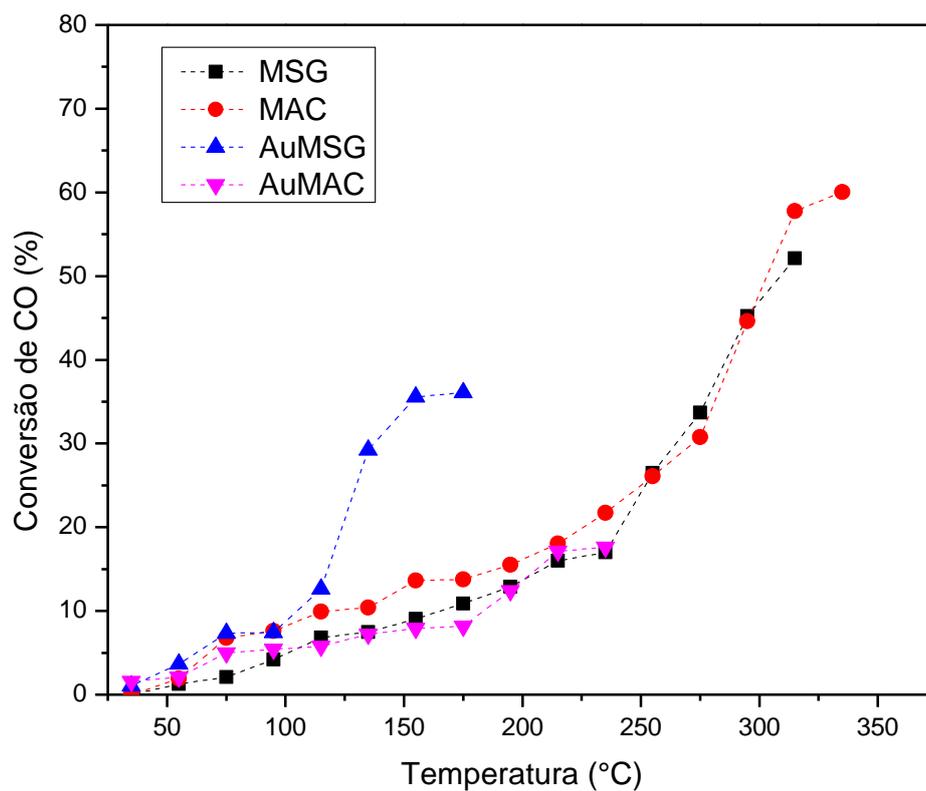
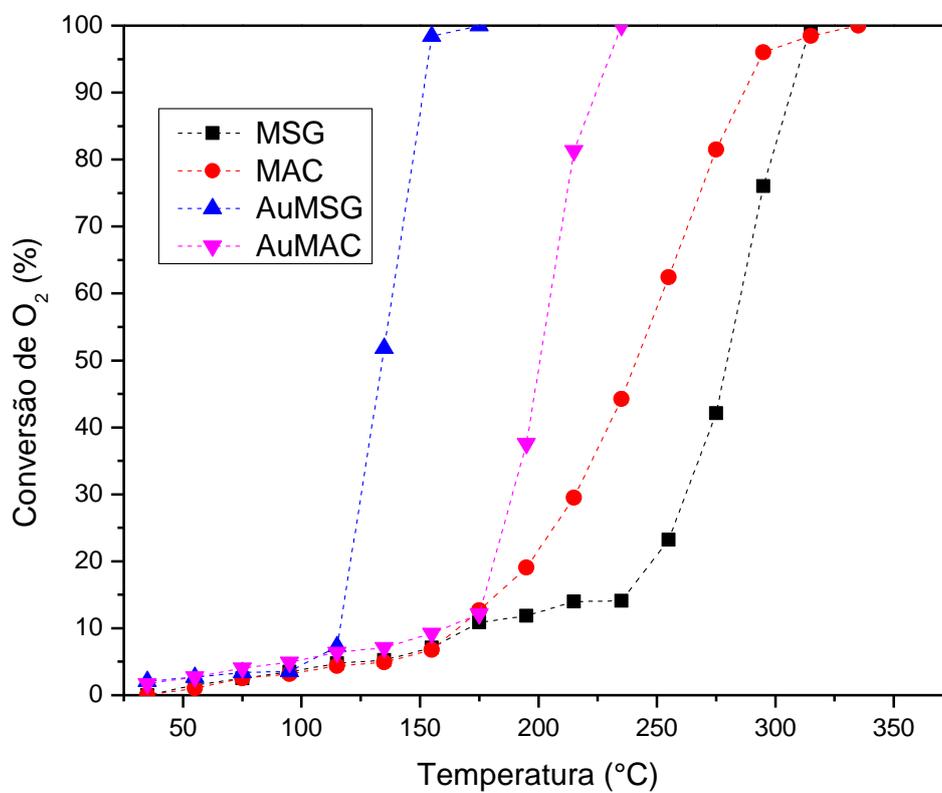
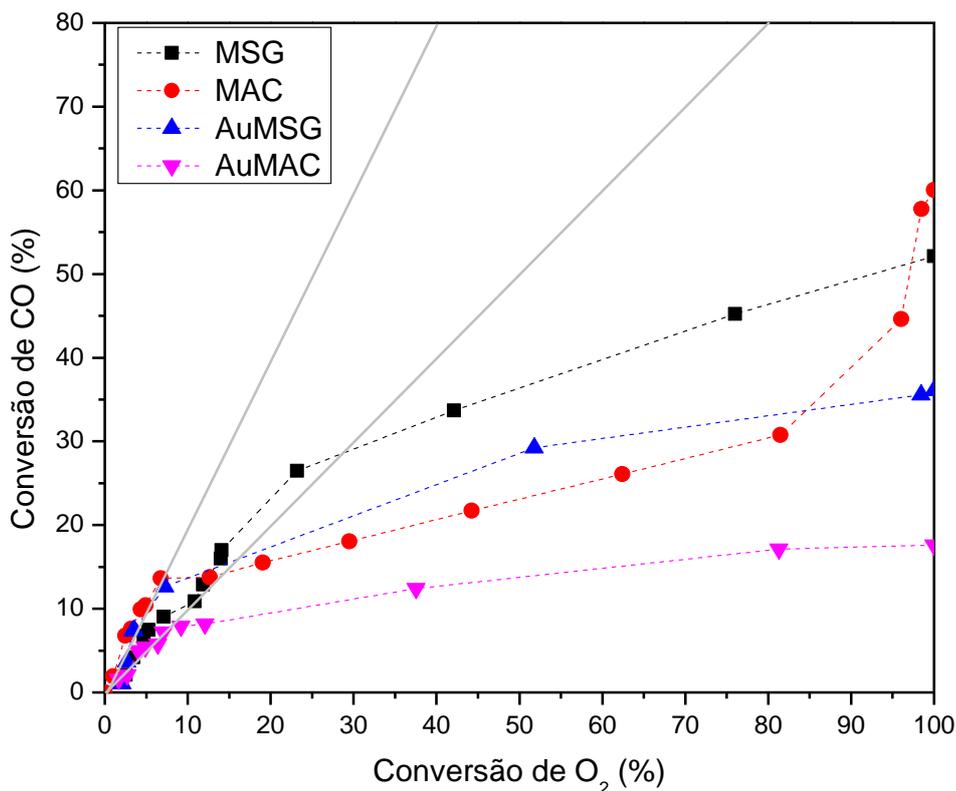
Figura 60 - Conversão de O₂ para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC

Figura 61 - Seletividade de CO₂ para MSG, MAC, AuMSG e AuMAC

Por fim, foram realizados testes catalíticos para a PROX-CO comparando o catalisador AuGAC e seu suporte. O catalisador AuGAC apresentou conversões de CO inferiores a 20% ao longo da reação (Figura 62) e atingiu 100% de conversão de O₂ a 255°C (Figura 63). Em contrapartida, o suporte GAC apresentou até 37% de conversão de CO e atingiu 100% de conversão de O₂ a 315°C. Ademais, a seletividade a CO₂ do AuGAC ficou dentro da faixa desejada até 155°C porém com uma conversão abaixo de 10% (Figura 64). Estes resultados não favoráveis para a PROX-CO encontrados para o AuGAC foram próximos aos resultados do AuMAC. Isto indica que a presença de hidroxilas sobre o suporte não foi favorável para a PROX-CO. Este resultado contraria os modelos de sítio ativo e mecanismos propostos por Haruta *et al.* [40] e Kung *et al.* [6] (ver item 2.3).

Figura 62 - Conversão de CO para GAC e AuGAC

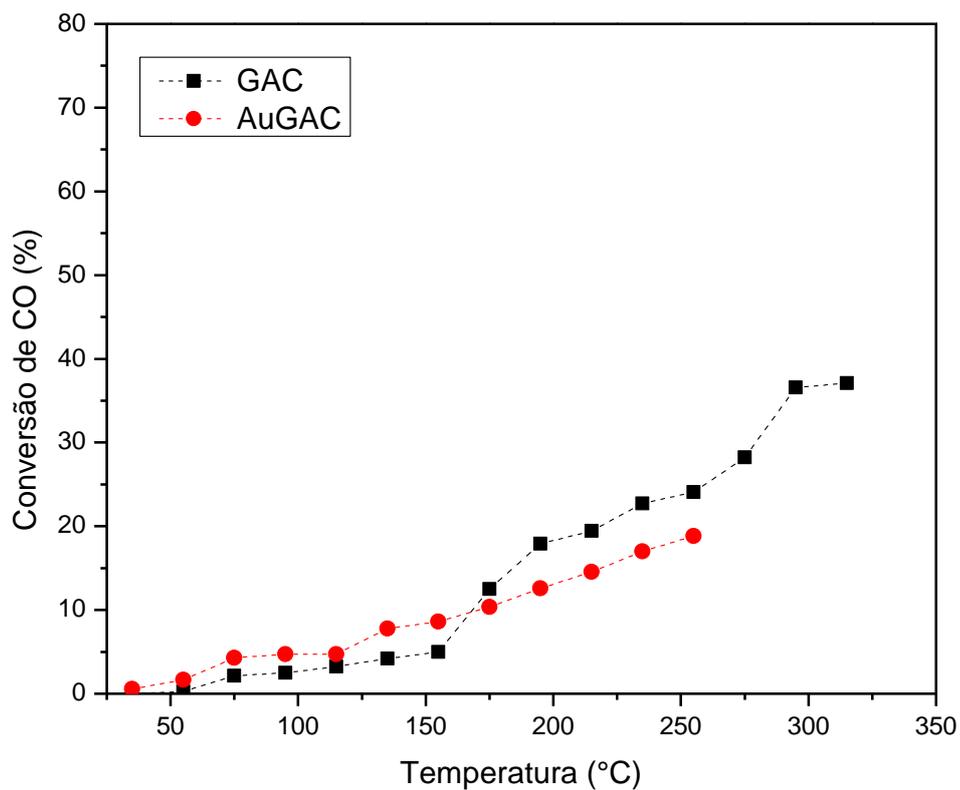
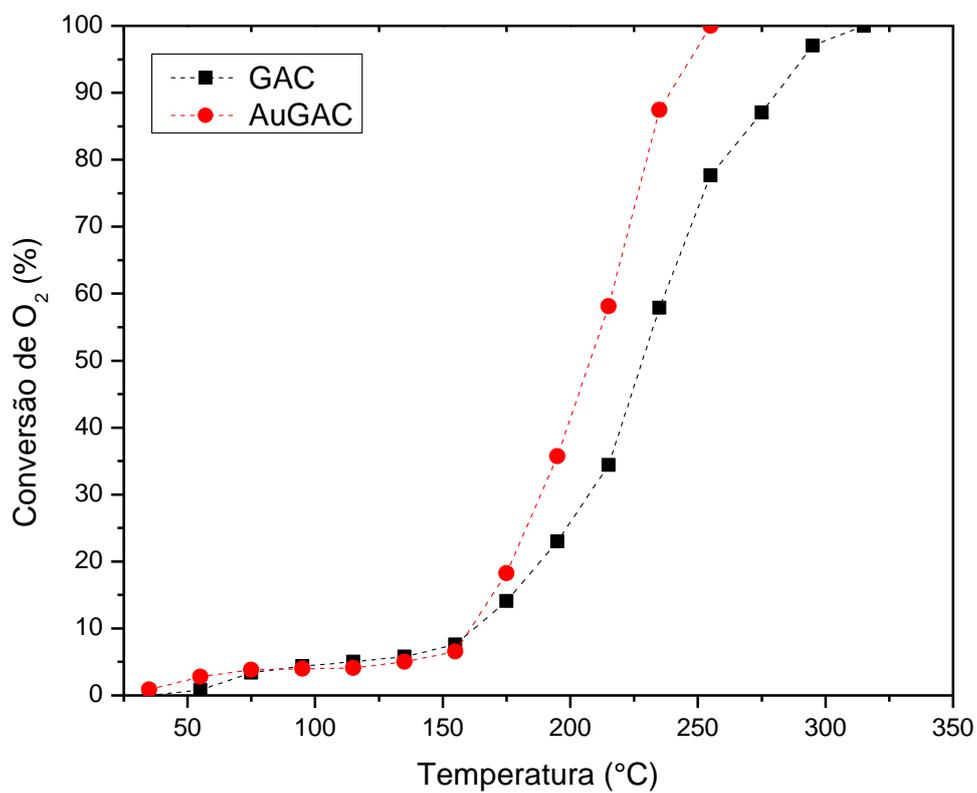
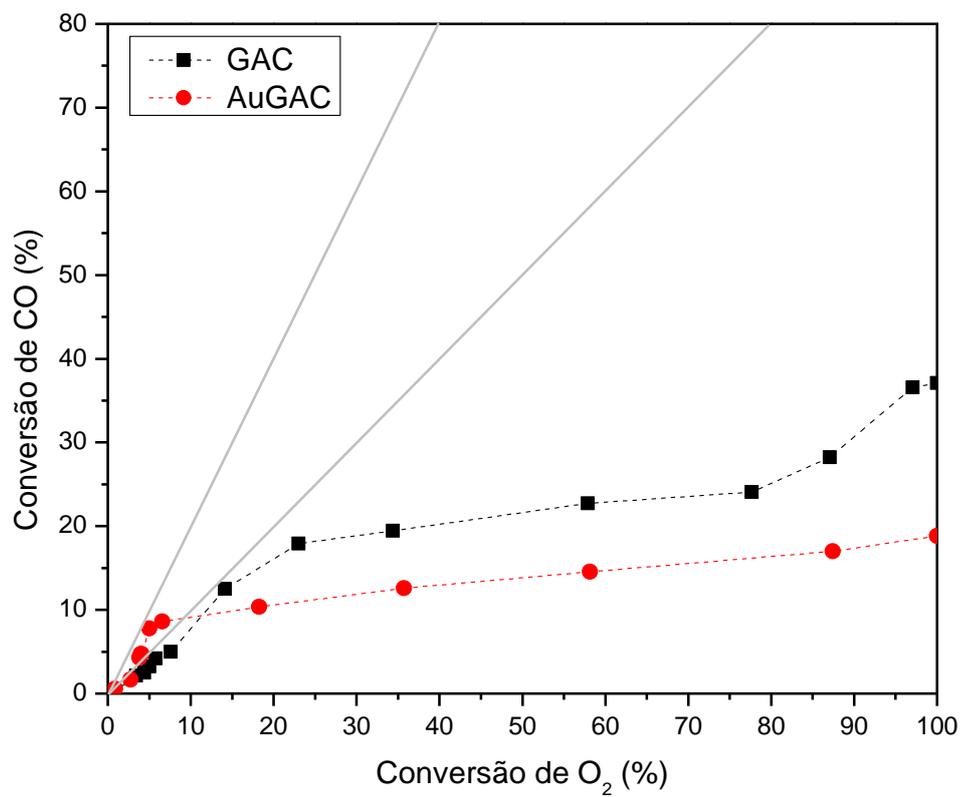
Figura 63 - Conversão de O₂ para GAC e AuGAC

Figura 64 - Seletividade a CO₂ para GAC e AuGAC

6. CONCLUSÕES

Os difratogramas dos catalisadores Au e/ou Fe suportados em γ -Al₂O₃ apresentaram picos referentes a alumina. A amostra FeAuAl apresentou indícios de Au⁰ ($2\theta = 44,8^\circ$) possivelmente devido a submissão das NP de Au bem dispersas no AuAl a uma etapa adicional de solubilização e tratamento térmico. A partir de análises de DRX *in situ* verificou-se que as estruturas das amostras foram estáveis até 260°C em ambiente reacional da PROX.

Análises de RTP-H₂ apresentaram um mecanismo de redução em três etapas (Fe³⁺ → Fe^{2,6+} → Fe²⁺ → Fe⁰) para os catalisadores contendo Fe, porém com variação quanto a distribuição dos picos de redução. A amostra FeAuAl apresentou o perfil mais distinto, com apenas um pico de redução abaixo de 400°C referente a redução das espécies Fe₂O₃ e/ou Fe₃O₄, estas são menos abundantes nesta amostra que nas amostras de FeAl e AuFeAl, Sendo este um indicativo de que a inversão do Au e do Fe modificou o comportamento dos catalisadores.

Os ensaios para a PROX-CO utilizando amostras calcinadas e previamente reduzidas se mostraram mais ativas do que as mesmas apenas calcinadas. Sugere-se que a redução das espécies de óxidos de ferro juntamente com o AuO levou a catalisadores com presença de Au⁺/Au⁰ essenciais para ativação e oxidação do CO.

Destaca-se o desempenho do catalisador AuFeAl reduzido a 400°C se mostrou promissor para a PROX-CO apresentando conversão de CO de 33% a 125°C com seletividade a CO₂ entre o valor aceitável e desejável (razões estequiométricas de 2:1 de CO:O₂, respectivamente) neste temperatura. Este catalisador (AuFeAl) ficou dentro da mesma faixa de seletividade para temperaturas inferiores a 125°C porém com menores conversões.

Os estudos indicaram que a adição de Fe nos catalisadores foi favorável para a PROX-CO, promovendo diferentes comportamentos catalíticos de acordo com a disposição do Au e do Fe no suporte. Verificou-se que a interação e o estado de oxidação do Au e do Fe foram modificados a partir do método de preparação dos catalisadores e com a redução, sendo que a redução afetou consideravelmente a performance catalítica.

A partir de análise de DRX verificou-se que os as fases do óxido de ferro: hematita, magnetita e goethita; foram obtidas a partir de síntese sol-gel e hidrotérmica. As amostras HAC e GAC calcinadas apresentaram contaminação da fase magnetita, enquanto a MSG apresentou excesso de redução (evidenciado pela presença de Fe^0). As fases mistas obtidas se devem a dificuldade em sintetizar as fases puras e mantê-las após tratamento térmico em ambiente adequado (reductor, oxidante ou inerte).

Os óxidos de ferro apresentaram perfis de redução bem distintos e característicos de cada fase, sendo modificados também pelo método de preparação. As análises texturais também apresentaram resultados variados, destacando os menores diâmetros de poros obtidos pela síntese hidrotérmica (HAC (8,7 nm) e MAC (2,3 nm)) que para a síntese sol-gel (HSG (20,6 nm) e MSG (3,8 nm)) quando comparado a mesma fase. A MAC apresentou área específica (93 m^2/g) superior as demais amostras (MSG (7,9 m^2/g), HSG (19,3 m^2/g) e HAC (20,0 m^2/g)).

Ensaio para a PROX-CO utilizando os óxidos de ferro revelaram maiores conversões de CO entre as faixas desejável e aceitável de seletividade a CO_2 para os óxidos de ferro com fase hematita. Sugere-se que a oxidação do CO sobre o óxido de ferro ocorre através do mecanismo de Mars van Krevelen, conforme proposto por Schubert *et al.* [77]. Mecanismo o qual propõe que o oxigênio presente na estrutura do óxido de ferro é responsável pela oxidação do CO adsorvido na superfície, enquanto o oxigênio alimentado no sistema tem a função de reoxidar o óxido de ferro. O que poderia explicar a maior atividade da hematita devido a maior disponibilidade de oxigênio nesta fase. Dentre as hematitas, a amostra HAC foi a mais ativa com 50% de conversão a 295°C com seletividade a CO acima da faixa aceitável. Ademais, testes catalíticos utilizando as fases hematita e magnetita calcinadas a 800°C (HSG-800 e MSG-800) e 450° (HSG e MSG) demonstraram que as amostras calcinadas a temperaturas mais altas resultaram em amostras menos ativas para PROX-CO. Atribui-se esse efeito aos maiores tamanhos de cristalito e menores áreas específicas das amostras calcinadas a 800°C.

Utilizando o método de deposição-precipitação, obteve-se os catalisadores de Au suportados sobre as fases de óxido de ferro. Os difratogramas destes catalisadores apresentaram que as fases de óxido de ferro não foram modificadas com a adição do Au. Para a MSG e MAC verificou-se a presença de pico de difração referente ao Au metálico, sugerindo que o plano exposto da estrutura da fase

magnetita é mais suscetível a aglomeração de Au^0 . Para as análises de redução a temperatura programada destaca-se as amostras AuHSG e AuHAC que apresentaram deslocamento para temperaturas mais baixas dos picos de redução atribuídos ao efeito de *spillover*.

Ensaio para a PROX-CO dos catalisadores AuHSG com e sem prévia calcinação demonstraram que o tratamento térmico afetou negativamente os resultados catalíticos. Possivelmente, isto se deve a efeitos de sinterização do Au e/ou a adsorção/ativação do CO dificultada na superfície das espécies de ouro oxidadas. Conforme descrito por Haruta [40], faz-se necessário a presença de espécies de Au reduzidas para adsorção e ativação do CO nos catalisadores de Au suportados.

A presença do Au sobre os suportes óxidos de ferro reduziu significativamente a temperatura de ativação para a PROX-CO. Verificou-se conversões de CO mais significativas acima da seletividade a CO_2 aceitável para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel (AuHSG e AuMSG). O método sol-gel resultou em catalisadores com maiores cristalitos, menores áreas específicas porém com volume de poros superiores.

Ressalta-se também que os catalisadores de Au suportados em óxido de ferro com fase hematita apresentaram maiores conversões de CO entre as faixas de seletividade a CO_2 aceitável e desejável. Ademais, o comportamento do catalisador AuGAC foi similar ao AuMAC indicando que possivelmente, em ambiente reacional da PROX-CO, reações de desidratação/desidroxilação da goethita levaram a mudança de fase de goethita para a magnetita (lembrando que a goethita estava anteriormente contaminada com magnetita).

O catalisador com resultados mais expressivos para a PROX-CO foi o AuHSG que em torno de 110°C apresentou conversão de CO de 33% dentro da faixa de seletividade a CO_2 desejável e aceitável. Deve ser levado em consideração os mecanismos de oxidação de CO propostos para os catalisadores de Au suportados [6,40] que destacam a importância de vacâncias de O_2 . Sendo assim, levanta-se a hipótese de a fase do óxido de ferro hematita apresenta uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio e/ou maior mobilidade de oxigênio em sua rede.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional. **Ministério de Minas e Energia**, p. 31, 2016.
- [2] AHMADI, P.; KJEANG, E. Comparative life cycle assessment of hydrogen fuel cell passenger vehicles in different Canadian provinces. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 12905–12917, 2015.
- [3] GANGI, J.; CURTIN, S. Fuel Cell Technologies Market Report 2014. **U.S. Department of Energy**, p. 66, 2015.
- [4] RUZ, S. G.; WOLF, E. E. Activity, in-situ IR and EXAFS spectroscopy studies, and Monte Carlo simulation of the preferential oxidation of carbon monoxide on Nb-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts and Pt-free metal oxides catalysts. University of Notre Dame, 2007.
- [5] HOLLADAY, J. D.; WANG, Y.; JONES, E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4767–4789, 2004.
- [6] KUNG, M. C.; DAVIS, R. J. R. J.; KUNG, H. H. H. Understanding Au-Catalyzed Low-Temperature CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11767–11775, 2007.
- [7] KIPNIS, M. Gold in CO oxidation and PROX: The role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 38–45, 2014.
- [8] ILIEVA, L. et al. Nano-gold catalysts on Fe-modified ceria for pure hydrogen production via WGS and PROX: Effect of preparation method and Fe-doping on the structural and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 76–90, 2013.
- [9] MIZERA, J. et al. Au/FeOx catalysts of different degree of iron oxide reduction. **Catalysis Today**, v. 187, p. 20–29, 2012.
- [10] LAKSHMANAN, P.; PARK, J. E.; PARK, E. D. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO in H₂ Over Gold Catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 18, p. 75–88, 2014.
- [11] LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 95–110, 2006.
- [12] BARBIR, F. **PEM Fuel Cells : Theory and Practice ACADEMIC PRESS**. 2^a ed. Burlington, USA: Elsevier, 2005.
- [13] CHOUDHARY, T. V; GOODMAN, D. W. CO-Free Fuel Processing for Fuel Cell Applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 65–78, 2002.
- [14] WASMUS, S.; KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, p. 14–31, 1999.
- [15] YU, X. et al. Preparation, characterization and application of K-PtCo/Al₂O₃

catalyst coatings for preferential CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 588–597, 2013.

[16] SORIA, M. A. et al. Effect of the preparation method on the catalytic activity and stability of Au/Fe₂O₃ catalysts in the low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 45–55, 2014.

[17] ILIEVA, L. et al. Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO₂. **Catalysis Today**, v. 175, p. 411–419, 2011.

[18] ZHOU, Y. et al. Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, p. 69–81, 2015.

[19] PARK, E. D.; LEE, D.; LEE, H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. **Catalysis Today**, v. 139, p. 280–290, 2009.

[20] KIPNIS, M.; VOLNINA, E. New approaches to preferential CO oxidation over noble metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 193–203, 2010.

[21] MARINO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, n. 1, p. 59–66, 2004.

[22] LI, W.; GRACIA, F. J.; WOLF, E. E. Selective combinatorial catalysis; Challenges and opportunities: The preferential oxidation of carbon monoxide. **Catalysis Today**, v. 81, n. 3, p. 437–447, 2003.

[23] POZDNYAKOVA, O. et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 17–28, 2006.

[24] JHALANI, A.; SCHMIDT, L. D. Preferential CO oxidation in the presence of H₂, H₂O and CO₂ at short contact-times. **Catalysis Letters**, v. 104, p. 103–110, 2005.

[25] NKOSI, B.; COVILLE, N. J.; HUTCHINGS, G. J. Reactivation of a supported gold catalyst for acetylene hydrochlorination. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 1, p. 71, 1988.

[26] HARUTA, M. et al. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 175–192, 1993.

[27] AGUILAR-GUERRERO, V.; GATES, B. C. Kinetics of CO oxidation catalyzed by supported gold: A tabular summary of the literature. **Catalysis Letters**, v. 130, p. 108–120, 2009.

[28] GREEN, I. X. et al. Low-temperature catalytic H₂ oxidation over Au nanoparticle/TiO₂ dual perimeter sites. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, p. 10186–10189, 2011.

[29] M. CHE, A. CORMA CANÓS, D. D. E. **Advances in Catalysis - Volume 55**. 1^a ed. San Diego, USA: Elsevier, 2012.

[30] HARUTA, M. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v.

115, n. 2, p. 301–309, 1989.

[31] HAYASHI, T.; TANAKA, K.; HARUTA, M. Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 566–575, 1998.

[32] LIU, X. Y. et al. **Catalysis by gold: New insights into the support effect** *Nano Today* Elsevier Ltd, , 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.005>>

[33] GUCZI, L. et al. Modeling Gold Nanoparticles: Morphology, Electron Structure, and Catalytic Activity in CO Oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3183–3193, 2000.

[34] BOUCHER, M. B. et al. “Shape effects” in metal oxide supported nanoscale gold catalysts. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, p. 2517–2527, 2011.

[35] KUNG, H. H.; KUNG, M. C.; COSTELLO, C. K. Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 425–432, 2003.

[36] LAOUFI, I. et al. Size and catalytic activity of supported gold nanoparticles: An in operando study during CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 4673–4679, 2011.

[37] KOTOBUKI, M. et al. Reactive oxygen on a Au/TiO₂ supported catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 264, p. 67–76, 2009.

[38] JOHNSTON, R. L. **Metal nanoparticles and nanoalloys**. Birmingham, UK: Elsevier, 2012. v. 3

[39] COSTELLO, C. K. et al. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/γ-Al₂O₃. **Applied Catalysis A-General**, v. 232, p. 159–168, 2002.

[40] HARUTA, M. Spiers Memorial Lecture : Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. **Faraday Discussions**, v. 152, p. 11, 2011.

[41] WU, Y. Y.; MASHAYEKHI, N. A.; KUNG, H. H. Au–metal oxide support interface as catalytic active sites. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 2881–2891, 2013.

[42] GREEN, I. X. et al. Spectroscopic observation of dual catalytic sites during oxidation of CO on a Au/TiO₂ catalyst. **Science**, v. 333, p. 736–739, 2011.

[43] MASHAYEKHI, N. A.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Selective oxidation of hydrocarbons on supported Au catalysts. **Catalysis Today**, v. 238, p. 74–79, 2014.

[44] WIDMANN, D.; BEHM, R. J. Activation of molecular oxygen and the nature of the active oxygen species for CO oxidation on oxide supported Au catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 740–749, 2014.

[45] LIAO, X. et al. Promoting effect of Fe in preferential oxidation of carbon monoxide reaction (PROX) on Au/CeO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 131–138, 2012.

[46] HENAO, J. D. et al. In situ transient FTIR and XANES studies of the evolution of surface species in CO oxidation on Au/TiO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v.

110, p. 8689–8700, 2006.

[47] ZHENG, Z. et al. The role of the interface in CO oxidation on Au/CeO₂ multilayer nanotowers. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 2801–2807, 2008.

[48] 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, p. 76–88, 2008.

[49] LI, L. et al. Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 90–100, 2013.

[50] PADILLA, R. et al. Platinum supported catalysts for carbon monoxide preferential oxidation: Study of support influence. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 114–119, 2009.

[51] GUO, Y. et al. **Catalysis by Materials with Well-Defined Structures**. Waltham, USA: Elsevier, 2015.

[52] NGUYEN, M.-T.; FARNESI CAMELLONE, M.; GEBAUER, R. On the electronic, structural, and thermodynamic properties of Au supported on α -Fe₂O₃ surfaces and their interaction with CO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, p. 34704, 2015.

[53] BONELLI, R. et al. Design of nano-sized FeO_x and Au/FeO_x catalysts supported on CeO₂ for total oxidation of VOC. **Applied Catalysis A: General**, v. 395, p. 10–18, 2011.

[54] QIAO, L.; SWIHART, M. T. Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2016.

[55] MARTIN, G. J. et al. Bulk and key surface structures of hematite, magnetite, and goethite: A density functional theory study. **American Mineralogist**, v. 94, n. 10, p. 1341–1350, 2009.

[56] DISCIPLINAS-USP. **Fundamentos da Redução de Óxidos Metálicos**.

Disponível em:

<https://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/128018/mod_resource/content/1/MG4.pdf>. Acesso em: 10 out. 2016.

[57] JANTZEN, C. M. F.; HERMAN, H. **Phase Diagrams, Materials Science and Technology**. [s.l: s.n.].

[58] ZUMDAHL, S. S. **Chemical Principles**. 6^a ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 2005.

[59] ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications †. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 969–982, mar. 2002.

[60] MACHALA, L.; TUČEK, J.; ZBOŘIL, R. Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 14, p. 3255–3272, 26 jul. 2011.

- [61] CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - A short review. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 7, p. 267–276, 2015.
- [62] BOWLES, J. F. W. **Iron Oxides in the Laboratory**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1992. v. 56
- [63] TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, 2009.
- [64] COX, P. A. **Inorganic Chemistry**. 3^a ed. [s.l.] Pearson Education Limited, 2006.
- [65] KWON, S. C. et al. Nano- and micro-iron oxide catalysts for controlling the emission of carbon monoxide and methane. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 40–48, 2007.
- [66] CHOUDHARY, T. CO Oxidation on Supported Nano-Au Catalysts Synthesized from a $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ Complex. **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 247–255, 2002.
- [67] BAMWENDA, G. R. et al. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. **Catalysis Letters**, v. 44, p. 83–87, 1997.
- [68] BOND, G.; THOMPSON, D. Gold-Catalysed Oxidation of carbon monoxide. **Gold Bulletin**, v. 33, p. 41–50, 2000.
- [69] LAURA PRATI, A. V. **Gold Catalysis: Preparation, Characterization, and Applications**. Danvers, USA: Pan Stanford, 2016.
- [70] IVANOVA, S.; PETIT, C.; PITCHON, V. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1–2, p. 191–201, 2004.
- [71] LEE, S.; GAVRIILIDIS, A. Supported Au Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation. **Journal of Catalysis**, v. 206, p. 305–313, 2002.
- [72] YANG, Y.; SANGEETHA, P.; CHEN, Y. Au/ FeO_x – TiO_2 Catalysts for the Preferential Oxidation of CO in a H_2 Stream. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10402–10407, 2 dez. 2009.
- [73] TABAKOVA, T. et al. CO-free hydrogen production over Au/ CeO_2 - Fe_2O_3 catalysts: Part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 256–265, 2011.
- [74] SCIRÈ, S. et al. Selective oxidation of CO in H_2 -rich stream over gold/iron oxide: An insight on the effect of catalyst pretreatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 284, p. 24–32, 2008.
- [75] SHODIYA, T. et al. Novel nano-scale Au/ α - Fe_2O_3 catalyst for the preferential oxidation of CO in biofuel reformat gas. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 63–69, 2013.

- [76] HORVÁTH, D.; TOTH, L.; GUCZI, L. Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by co-precipitation. **Catalysis letters**, v. 67, n. 2–4, p. 117–128, 2000.
- [77] SCHUBERT, M. M. et al. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. **Journal of Catalysis**, v. 197, n. 1, p. 113–122, 2001.
- [78] HARUTA, M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. **Catalysis Surveys of Japan**, v. 1, n. 1, p. 61–73, 1997.
- [79] LIU, H. et al. Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Titanium Hydroxide. **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 252–264, 1999.
- [80] GRUNWALDT, J.; BAIKER, A. Gold/Titania Interfaces and Their Role in Carbon Monoxide Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 6, p. 1002–1012, fev. 1999.
- [81] TRIPATHI, A. K.; KAMBLE, V. S.; GUPTA, N. M. Microcalorimetry, Adsorption, and Reaction Studies of CO, O₂, and CO + O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and Polycrystalline Gold Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 332–342, 1999.
- [82] FRANKE, K. N.; BATHOMARCO, C. G.; FERREIRA, A. P. **Influência da interface ouro-ferro em catalisadores suportados em alumina para a reação de PROX-CO**. XII ERCat. **Anais...Uberlândia, Brasil: 2016**
- [83] CLARICE GIUBERTI BATHOMARCO, PAULA CRISTINA DE PAULA CALDAS, A. P. F. **Caracterização de catalisadores de ouro suportados em céria e alumina para reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono**. XXIV CICat. **Anais...Medellín, Colombia: 2014**
- [84] RAJA, K. et al. Sol–gel synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 86, p. 306–312, 2015.
- [85] LIANG, X. et al. Synthesis of nearly monodisperse iron oxide and oxyhydroxide nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 1805–1813, 2006.
- [86] SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro, Brasil: Synergia, 2011.
- [87] ROBERTSON, S. D. et al. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 37, p. 424–431, 1975.
- [88] DOROTHY M. HOFFMAN, BAWA SINGH, JOHN H. THOMAS III, J. H. T. I. **Handbook of Vacuum Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 1998.
- [89] ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. [s.l.] CRC Press, 2007.
- [90] ASENCIOS, Y. J. O.; SUN-KOU, M. R. Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). **Applied Surface Science**, v. 258, p. 10002–10011, 2012.
- [91] LI, K. T.; HUNG, Y. C. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over

Fe/gamma-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 1, p. 13–20, 2003.

[92] SPALARIS, C. N. The Micropore Structure of Artificial Graphite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 1480–1483, nov. 1956.

[93] COSTELLO, C. et al. Activation of Au/gamma-Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: Characterization by X-ray absorption near edge structure and temperature programmed reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12529–12536, 2004.

[94] CHETTY, T. et al. Effect of various Au/Al₂O₃ preparations on catalytic behaviour during the continuous flow hydrogenation of an octanal/octene mixture. **ChemCatChem**, v. 6, n. 8, p. 2384–2393, 2014.

[95] MIAO, Y. et al. A highly efficient potassium-treated Au–Cu/Al₂O₃ catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide. **RSC Adv.**, v. 6, n. 29, p. 24603–24609, 2016.

[96] OH, S. H.; SINKEVITCH, R. M. Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 142, n. 1, p. 254–262, jul. 1993.

[97] ROBERT FORD, P. B. Distinguishing between Surface and Bulk Dehydration-Dehydroxylation Reactions in Synthetic Goethites by High-Resolution Thermogravimetric Analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 329–337, 1999.

[98] CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 2, p. 366–370, jan. 2007.

[99] ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2611–2617, 2006.

[100] DAREZERESHKI, E. et al. Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, n. 1, p. 91–97, 2012.

[101] BAZRAFSHAN, H. et al. Synthesis of novel α -Fe₂O₃ nanorods without surfactant and its electrochemical performance. **Powder Technology**, v. 308, p. 266–272, 2017.

[102] SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 1. ed. Osaka, Japan: Springer US, 2005. v. 1

[103] RAMADAN, W. et al. Particle characteristics and reduction behavior of synthetic magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 246–253, 2014.

[104] JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 1, p. 17–27, 2007.

[105] WEBER, A. P.; SEIPENBUSCH, M.; KASPER, G. Size effects in the catalytic activity of unsupported metallic nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 3–4, p. 293–298, 2003.

- [106] LEE, Y. et al. Synthetic tuning of the catalytic properties of Au-Fe₃O₄ nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 7, p. 1271–1274, 2010.
- [107] LIN, F. H.; DOONG, R. A. Bifunctional Au-Fe₃O₄ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6591–6598, 2011.
- [108] LIN, F. H. et al. Size and morphological effect of Au-Fe₃O₄ heterostructures on magnetic resonance imaging. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 12, 2013.
- [109] TUO, Y. et al. Microbial synthesis of Pd/Fe₃O₄, Au/Fe₃O₄ and PdAu/Fe₃O₄ nanocomposites for catalytic reduction of nitroaromatic compounds. **Scientific reports**, v. 5, n. August, p. 13515, 2015.
- [110] COSTA, L. S. DA; ZANCHET, D. Pretreatment impact on the morphology and the catalytic performance of hybrid heterodimers nanoparticles applied to CO oxidation. **Catalysis Today**, v. 282, p. 4–11, 2016.
- [111] SHENG, Y.; XUE, J. Synthesis and properties of Au–Fe₃O₄ heterostructured nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 374, n. 1, p. 96–101, 2012.
- [112] LIN, F. HSIN; DOONG, R. AN. Characterization of interfacially electronic structures of gold-magnetite heterostructures using X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 325–332, 2014.
- [113] MIAO, Y. X.; WANG, J.; LI, W. C. Enhanced catalytic activities and selectivities in preferential oxidation of CO over ceria-promoted Au/Al₂O₃ catalysts. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 10, p. 1721–1728, 2016.
- [114] CSME. **Óxidos de ferro: Indicadores ambientais**. Disponível em: <http://images.slideplayer.com.br/5/1598336/slides/slide_23.jpg>. Acesso em: 10 out. 2016.
- [115] SOOMRO, R. A. et al. Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. **Advanced Materials Letters**, v. 5, p. 191–198, 2014.
- [116] WU, K. C. et al. Catalytic oxidation of carbon monoxide over gold/iron hydroxide catalyst at ambient conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, p. 111–116, 2004.
- [117] **Thermal Decomposition Measurement of ABS resin II**. Hitachi High-Tech Science Corporation, , 1995.
- [118] LABSYNTH. **FISPQ n° 443 - Sulfato de sódio anidro**. Disponível em: <<http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ- Sulfato de Sodio Anidro.pdf>>. Acesso em: 14 ago. 2016.

APÊNDICE A – Difração *in situ* para as amostras AuFeAl e FeAuAl

Assim como citado no item 5.1.4, foram realizadas análises de difração de raios X *in situ* (sob atmosfera reacional de PROX-CO e aquecimento) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas) para amostras AuFeAl (Figura 65) e FeAuAl (Figura 66) calcinadas. Não foram detectadas mudanças na estrutura desses catalisadores, indicando uma boa estabilidade estrutural dos mesmos nestas condições. A aglomeração da fase ativa de ouro metálico na amostra FeAuAl ficou evidenciada em ($2\theta = 44,6^\circ$), provavelmente em razão do alto tempo de residência necessário à realização do experimento no aparato disponível.

Figura 65 - DRX *in situ* do catalisador AuFeAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O₂; 0,23% CO; 4,54% H₂ balanceados em He)

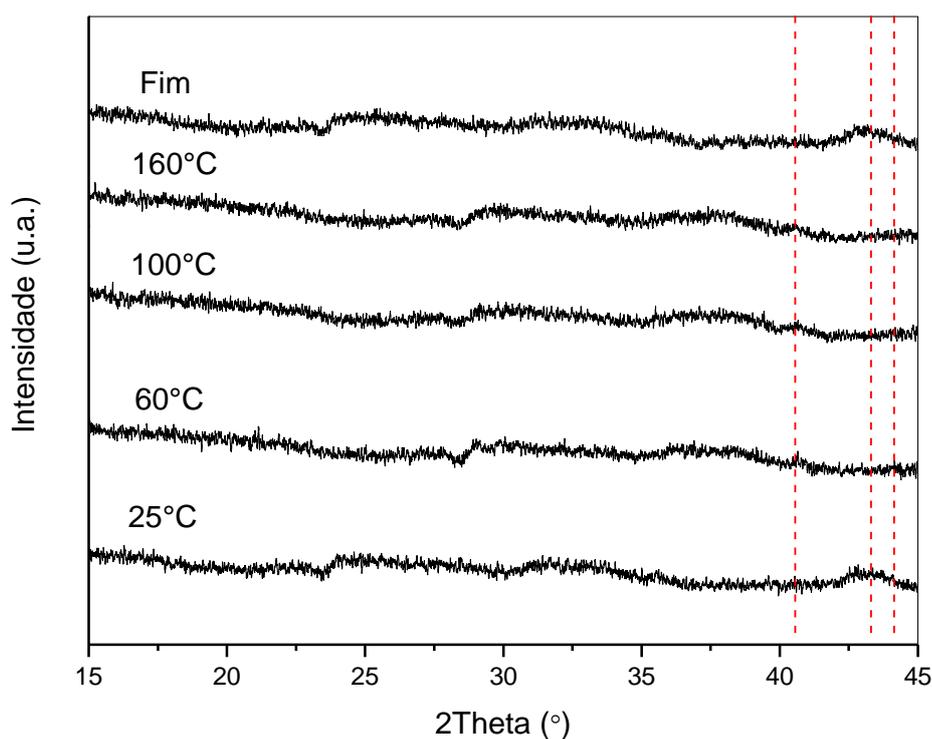
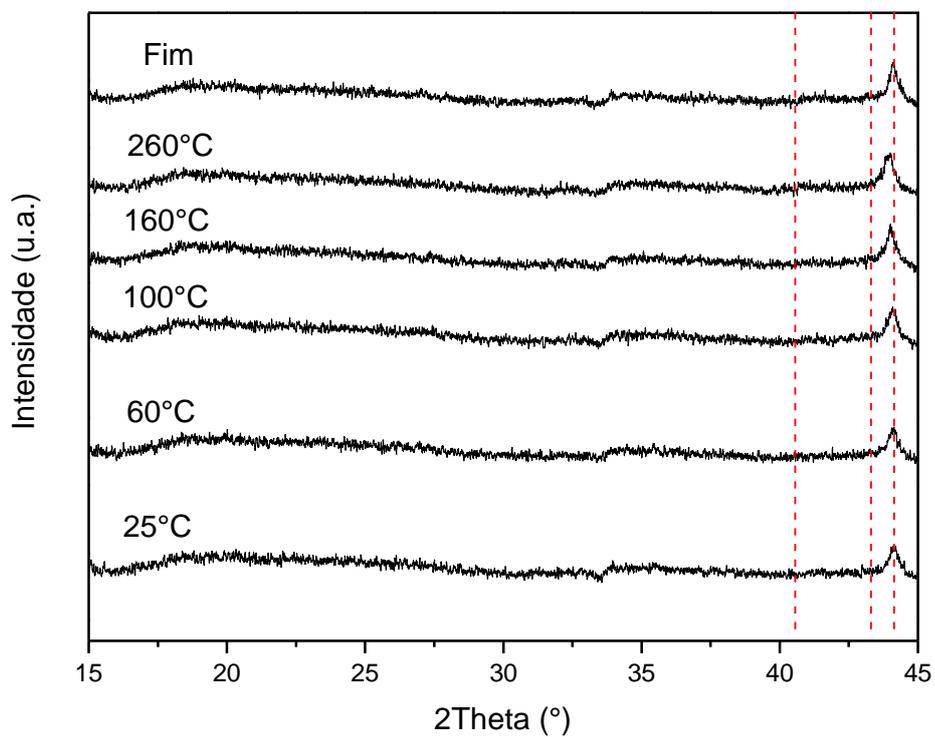


Figura 66 - DRX *in situ* do catalisador FeAuAl calcinado na PROX-CO (165 ml/min: 0,23% O₂; 0,23% CO; 4,54% H₂ balanceados em He)



APÊNDICE B - Obtenção dos catalisadores de Au suportados em óxido de ferro

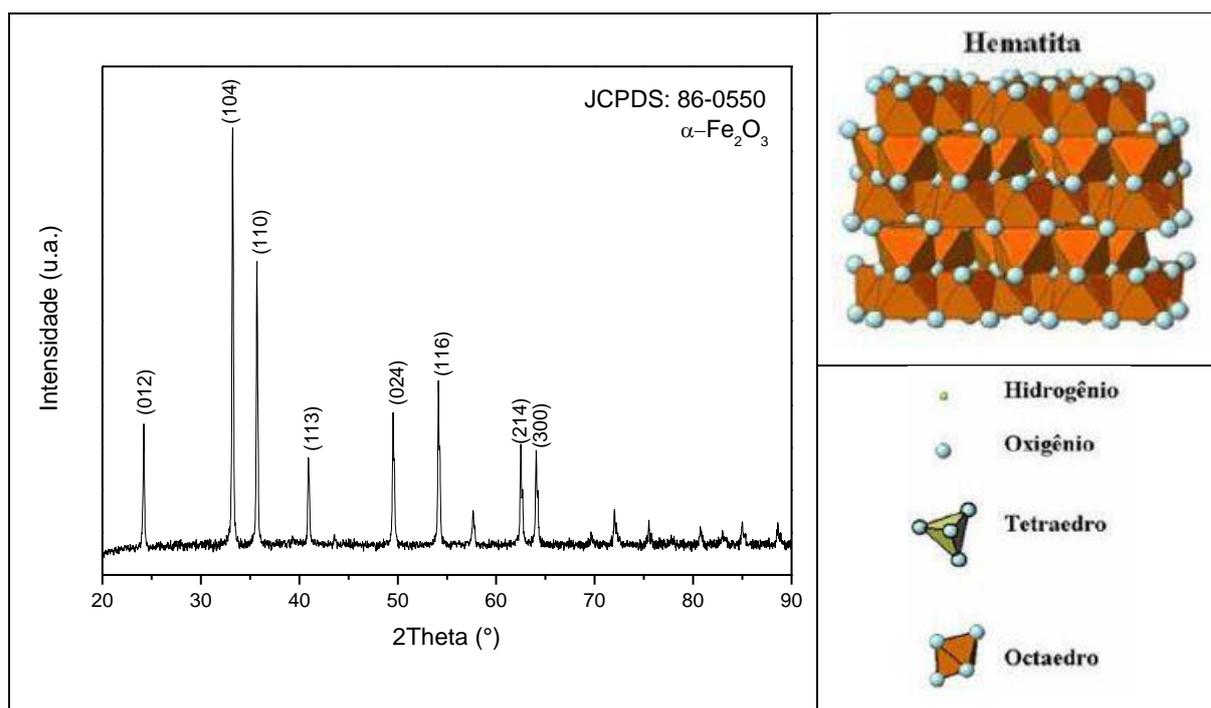
Nesta etapa do trabalho foram utilizados dois métodos de síntese para a obtenção das fases de óxido de ferro: sol-gel e hidrotérmico. Em conjunto foram estabelecidos diferentes tratamentos térmicos para garantir a estabilidade da estrutura das fases de óxido de ferro. Para a obtenção dos catalisadores utilizou-se a síntese deposição-precipitação do ouro sobre os suportes. A obtenção dos óxidos de ferro sem fases mistas bem como a obtenção de catalisadores de Au suportados ativos e seletivos para a PROX-CO exigiram um atencioso estudo que está descrito a seguir.

B.1. Obtenção dos suportes de óxido de ferro com fase hematita (HSG) e magnetita (MSG) via síntese sol-gel

B.1.1. Obtenção da hematita sol-gel (HSG)

A fase hematita do óxido de ferro (HSG) foi obtida através da síntese sol-gel e calcinação em ar sintético a 800°C (temperatura escolhida conforme a referência [84]), sem mistura de outras fases, como é possível verificar pelo perfil de difração da mesma, apresentado na Figura 67.

Figura 67 - Difratoograma da HSG calcinada a 800°C e esquema da estrutura cristalina da hematita

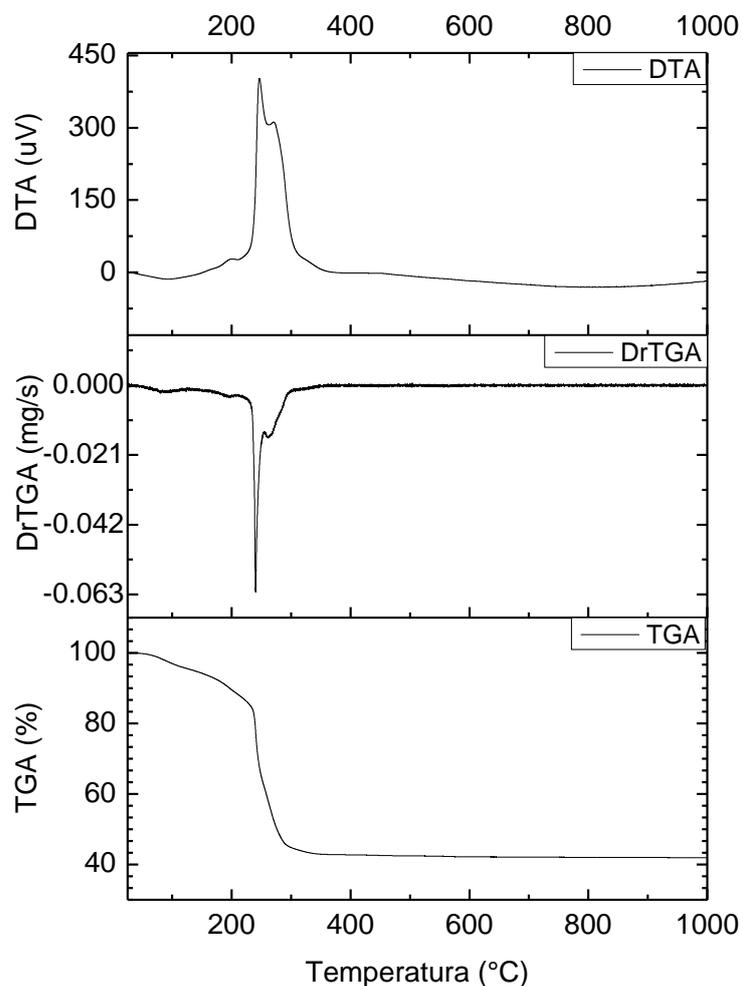


Fonte: CSME. **Óxidos de ferro: Indicadores ambientais.** Acervo Digital da Unesp.^[114]

O tamanho do cristalito foi verificado pela equação de Scherrer [86] utilizando o pico na reflexão $2\theta = 33,11^\circ$ correspondente ao plano de difração (104) como referência e obteve-se um valor de 46,9 nm. Através de método BET obteve-se uma área de 2,6 m²/g, comprovando que cristalitos grandes implicam em uma menor área do suporte de óxido de ferro. Esta baixa área do catalisador pode dificultar a deposição e dispersão de metais como o ouro sobre o suporte e o tamanho de cristalito do suporte está diretamente ligado à dispersão do metal sobre ele e para se obter uma maior dispersão é necessário um menor tamanho dos cristalitos [58]. A fim de favorecer a dispersão metálica, decidiu-se reduzir o tamanho dos cristalitos do óxido de ferro HSG, reduzindo-se a temperatura de calcinação. Uma análise termogravimétrica do xerogel precursor do óxido HSG (material apenas seco na estufa a 100°C) foi realizada em atmosfera oxidante e uma nova temperatura de calcinação foi determinada.

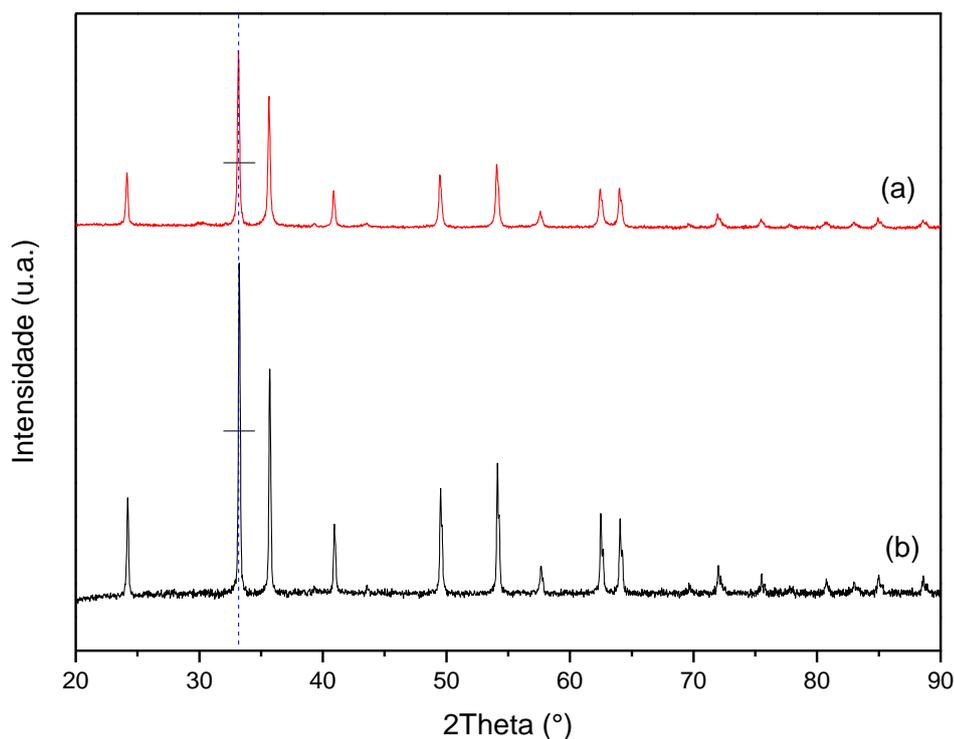
A Figura 68 apresenta a curva termogravimétrica (TGA), sua derivada (DrTGA) e a curva térmica diferencial (DTA) do xerogel precursor do óxido de ferro HSG em atmosfera oxidante. Até 200°C destaca-se um leve declínio no TGA referente a perda de água fisicamente e quimicamente adsorvida. Posterior a esta temperatura ocorre uma queda brusca entre 200°C e 300°C no TGA, melhor visível através da sua derivada (DrTGA) [115,116]. Esta perda de massa de quase 60% ocorre devido a oxidação cadeias carbônicas remanescentes do etileno glicol, o que confere com o pico exotérmico verificado no DTA [117].

Figura 68 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante do xerogel precursor da HSG



Com base no resultado do TGA (Figura 68) e nos resultados catalíticos preliminares na PROX-CO das amostras de Au-Fe/ γ -Al₂O₃ (Figura 31) a nova temperatura de calcinação para o xerogel precursor do óxido HSG escolhida foi 450°C. Verifica-se que a fase hematita pura também foi bem formada nesta temperatura, conforme difratogramas apresentado na Figura 69. O tamanho aparente do cristalito de óxido de ferro, porém, alcançou redução de apenas 10%, sendo estimado em 42,0 nm. Apesar dessa pequena redução do cristalito a área sofreu um aumento significativo para 19,3 m²/g.

Figura 69 – Difratomogramas de raios X dos óxidos de ferro HSG

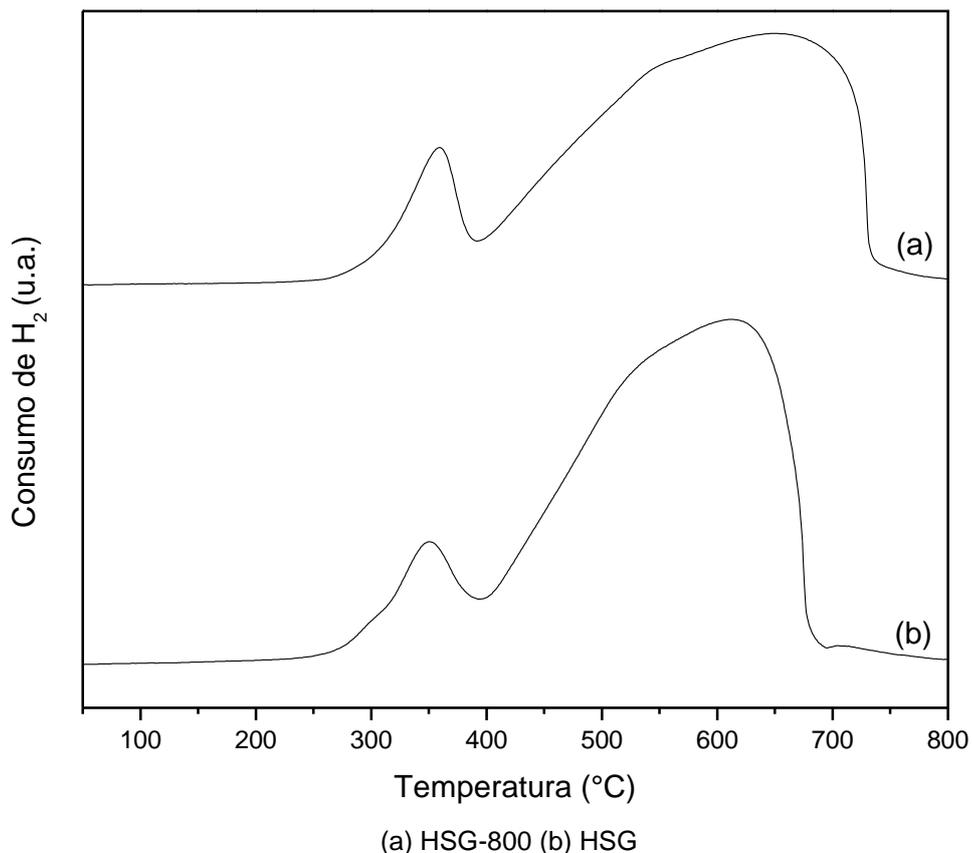


(a) HSG (calcinação a 450°C) (b) HSG-800 (calcinação a 800°C)

B.1.2. Obtenção da magnetita sol-gel (MSG)

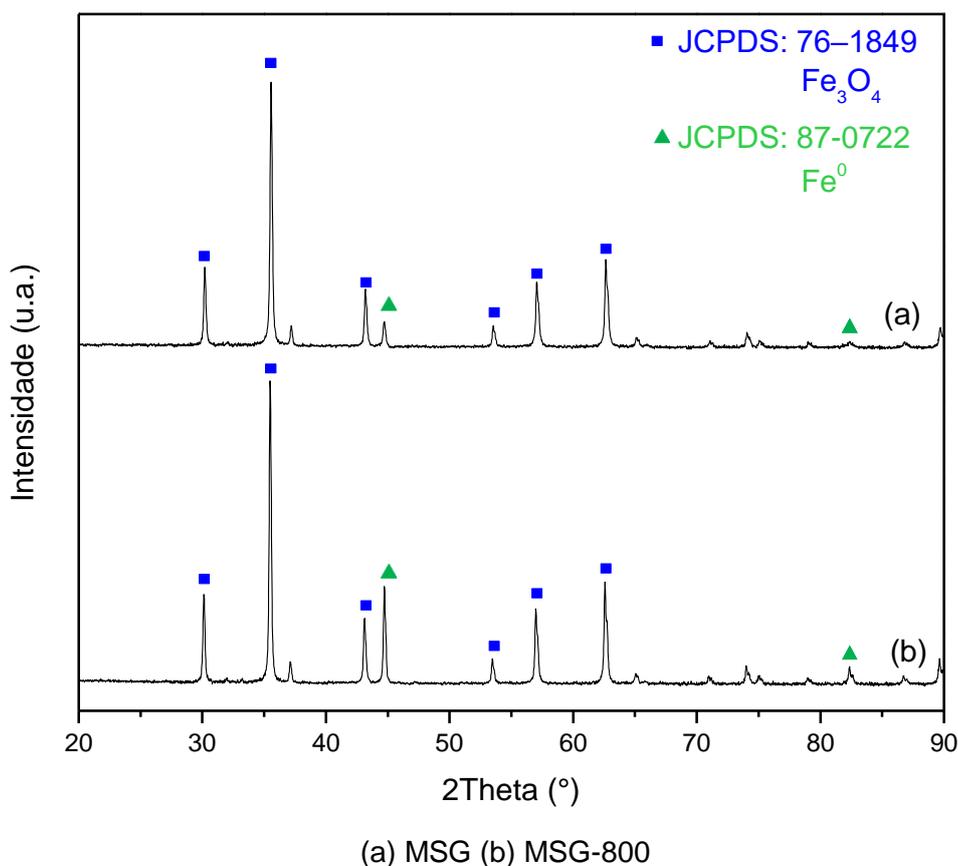
A fase magnetita (MSG) foi obtida via redução da hematita obtida via síntese sol-gel (HSG). Através dos perfis de redução das HSG calcinadas a 800°C e 450°C (Figura 70) verificou-se que reduzindo este catalisador até 450°C seria obtida a fase magnetita. Pode se afirmar isso uma vez que o pico de redução presente na menor temperatura é referente a transformação de Fe₃O₄ a α-Fe₂O₃ [16].

Figura 70 - Perfis de redução dos óxidos de ferro HSG



As amostras HSG calcinadas a 450°C e 800°C foram reduzidas em um fluxo de 30 ml/min a uma taxa de 10°C/min de 10% H_2 /He por 1 h. E a partir do difratograma apresentado na Figura 71 verifica-se que tanto o catalisador MSG obtido da HSG calcinada a 450°C quanto o MSG-800 obtido a partir da HSG calcinada a 800°C apresentaram dois picos referentes a presença de Fe metálico devido a um excesso de redução. O suporte MSG calcinado a 450°C apresentou uma menor parcela de ferro metálico quando comparado ao mesmo calcinado a 800°C. Provavelmente a redução poderia ter sido realizada à temperatura mais baixa e/ou por menos tempo.

Figura 71 - Difratoograma de raios X dos óxidos de ferro MSG



B.2. Obtenção dos suportes de óxidos de ferro com fases hematita (HAC), magnetita (MAC) e goethita (GAC) via sínteses hidrotérmicas

B.2.1. Obtenção da magnetita hidrotérmica (MAC)

A obtenção da fase magnetita do óxido de ferro (MAC) era esperada através da síntese hidrotérmica utilizando autoclave conforme metodologia adotada [85] e descrito anteriormente (ver 4.2.2). De acordo com a metodologia adotada [85], a última etapa desta síntese é a lavagem com etanol. Entretanto, verificou-se a presença de sulfato de sódio no material resultante da mesma, conforme revelado pelo difratograma de raios X da amostra (Figura 72). O sulfato de sódio é proveniente de uma reação paralela indesejável entre o sulfato do $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o sódio do NaCl . O sulfato de sódio pode ser considerado insolúvel em etanol, porém é altamente solúvel em água: 200 mg de Na_2SO_4 para 1000 ml de H_2O [118]. Dessa forma, foi necessária uma etapa de lavagem adicional do catalisador com água para a retirada

do sal. A Figura 73 apresenta o perfil de difração da MAC sem a presença de sulfato de sódio ou outras fases do óxido de ferro.

Figura 72 - Difratoograma de raios X da MAC obtida com uma etapa de lavagem

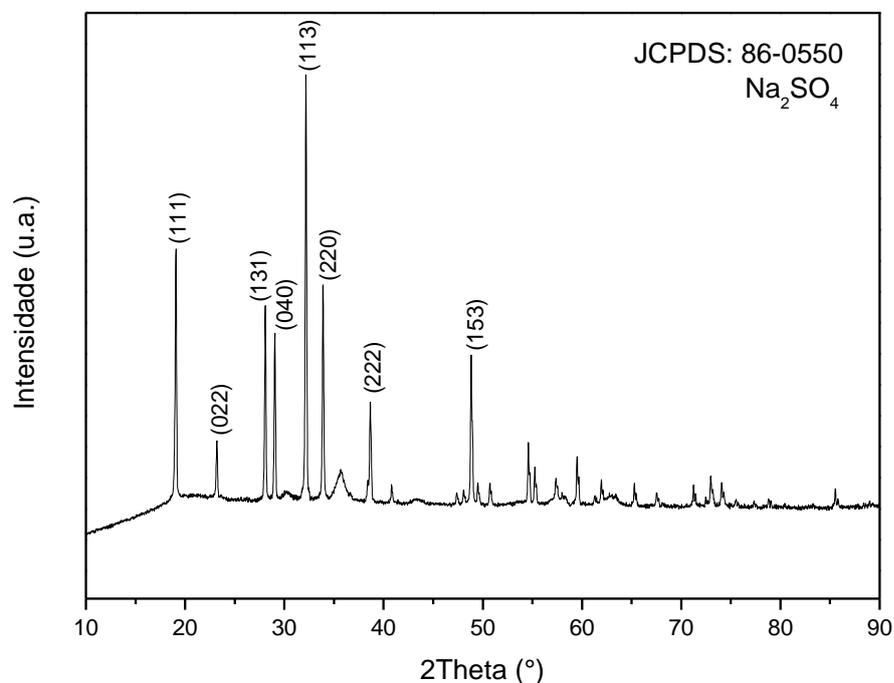
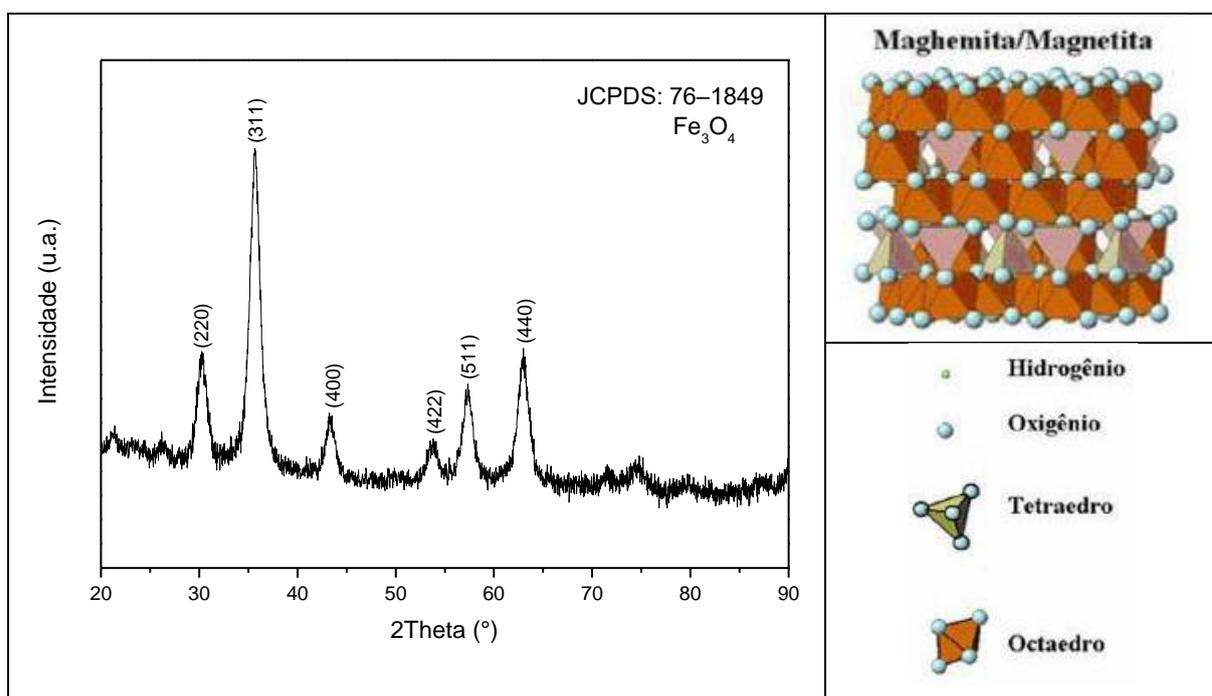


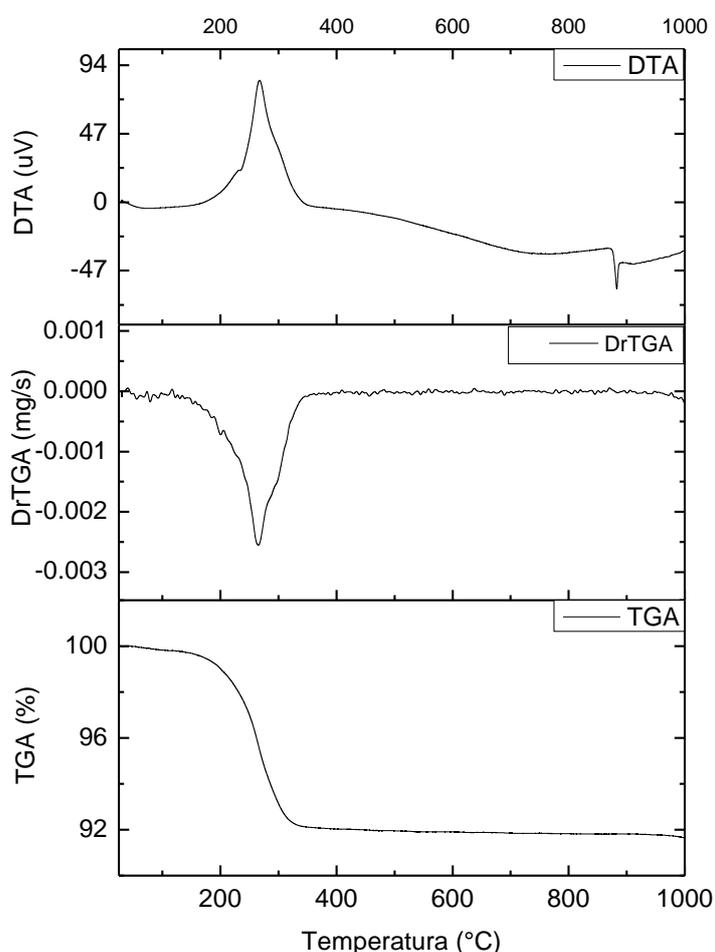
Figura 73 - Difratoograma de raios X da MAC obtida com duas etapas de lavagem e esquema da estrutura cristalina da magnetita



Fonte: CSME. **Óxidos de ferro: Indicadores ambientais.** Acervo Digital da Unesp. [114]

Para a utilização da MAC como suporte catalítico, o material seco resultante dessa síntese deve ser termicamente tratado. Uma análise termogravimétrica do material como obtido (apenas seco na estufa a 80°C) foi realizada em atmosfera oxidante e uma temperatura de calcinação foi determinada. A Figura 74 apresenta a curva termogravimétrica (TGA) sua derivada (DrTGA) e a curva térmica diferencial (DTA) do óxido de ferro MAC como obtido. Assim como na HSG, até 200°C tem-se a perda de massa referente a perda de água. Já entre 200°C e 340°C tem-se uma perda de massa de aproximadamente 8% referente a oxidação das cadeias carbônicas remanescente das lavagens da MAC [115,116]. Um pico exotérmico no DTA em 260°C de baixa intensidade comprova que a perda de massa nessa região se refere a oxidação dos grupos metila, metileno e carboxila provenientes do ácido oleico utilizado na síntese [117]. O pico presente no DTA próximo a 900°C é apenas ruído do equipamento visível devido à baixa intensidade do pico em 260°C.

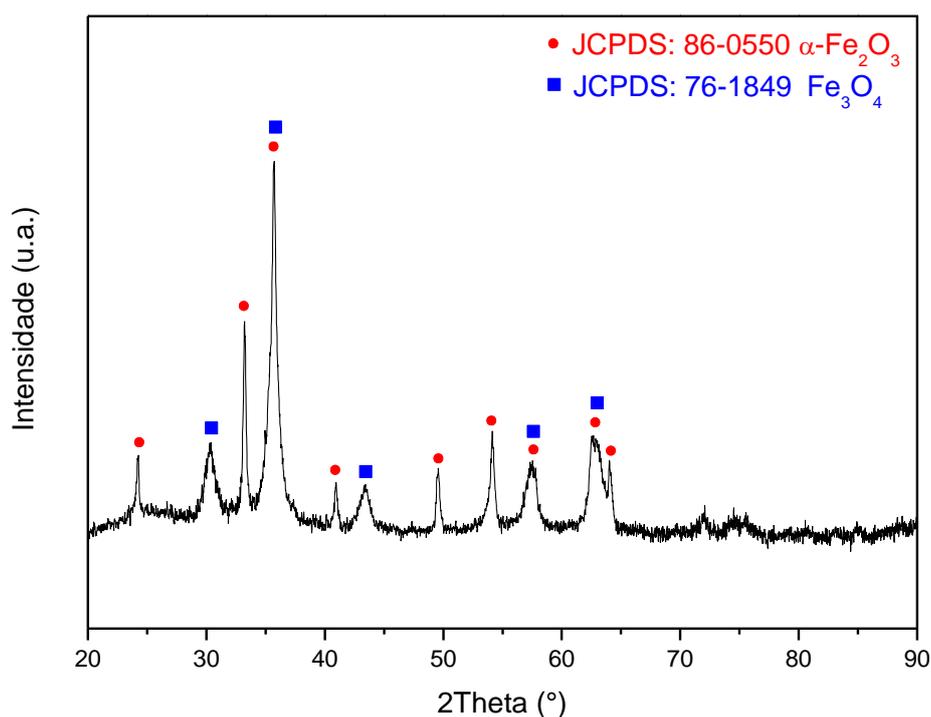
Figura 74- TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante da MAC como obtida



Portanto, conforme análise termogravimétrica (Figura 74) e os resultados catalíticos preliminares na PROX-CO das amostras de Au-Fe/ γ -Al₂O₃ (Figura 31), estipulou-se a temperatura de calcinação de 450°C para o tratamento da MAC como obtida, temperatura na qual a matéria orgânica remanescente foi completamente oxidada.

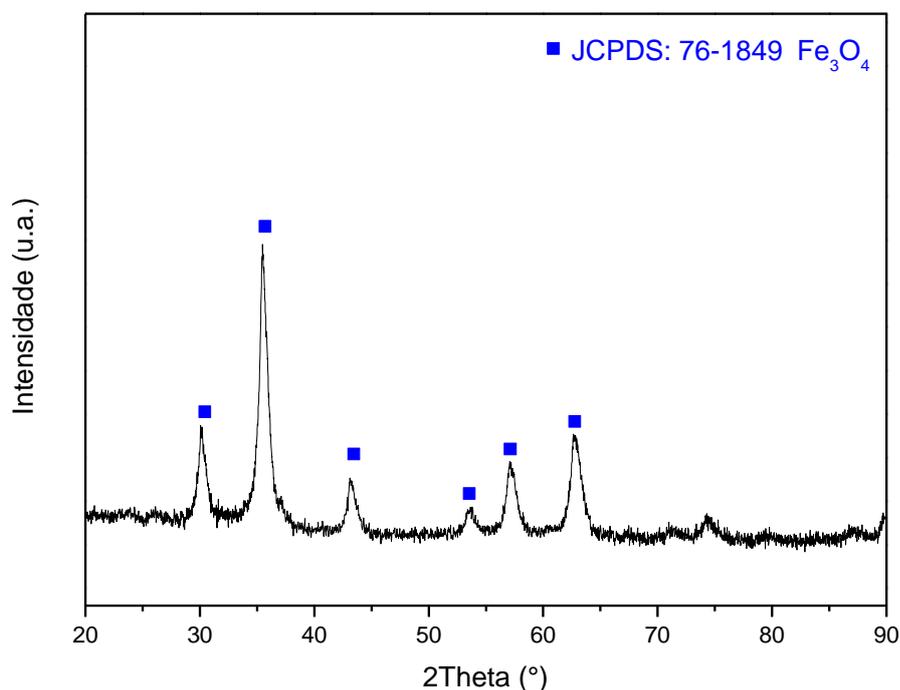
A Figura 75 apresenta o difratograma de raios X da MAC calcinada a 450°C em atmosfera oxidante. Observa-se que houve formação de ambas as fases magnetita hematita, o que está de acordo com o diagrama de fases (Figura 16, item 2.3.4.1). A temperatura utilizada e o oxigênio presente no meio nesta temperatura fazem com que o percentual de oxigênio na estrutura do óxido de ferro aumente e forme uma estrutura mista de hematita e magnetita (lado direito do diagrama de fases).

Figura 75 - Difratograma de raios X da MAC calcinada em ar sintético a 450°C



A fim de não formar a fase hematita durante a calcinação da MAC foi realizada uma calcinação a 450°C deste material em atmosfera inerte (He). Esta decisão foi tomada pelo diagrama de fases (Figura 16, item 2.3.4.1) onde um maior percentual de O₂ no meio nesta temperatura poderia levar a um maior percentual de oxigênio na estrutura modificando a fase do óxido de ferro. A Figura 76 apresenta o difratograma da MAC calcinada em He, onde se pode constatar a presença da fase magnetita pura.

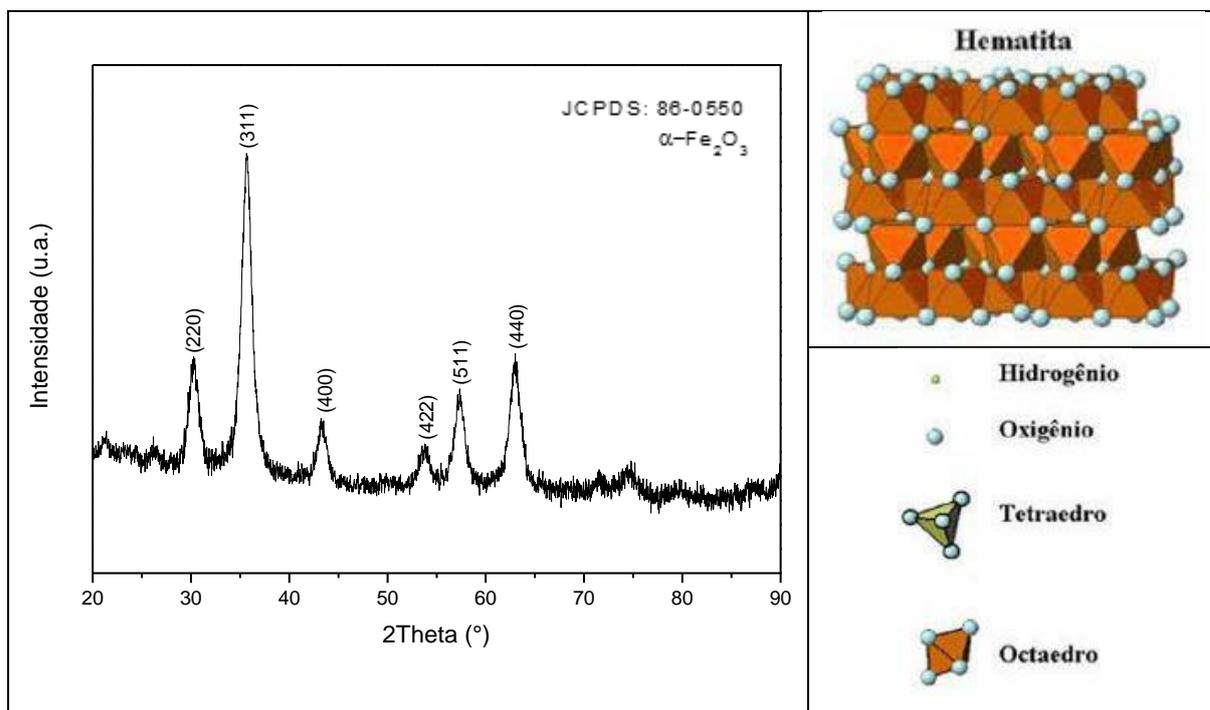
Figura 76 - Difratoograma de raios X da MAC calcinada em He a 450°C



B.2.2. Obtenção da hematita hidrotérmica (HAC)

A fase hematita do óxido de ferro (HAC) foi obtida via síntese hidrotérmica utilizando autoclave conforme metodologia adotada [85] e descrito anteriormente (ver 4.2.2). Sua síntese diferencia-se da MAC por utilizar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor ao invés de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Desta forma, a HAC não formou sulfato de sódio na sua preparação como aconteceu com a MAC (ver B.2.1), não sendo necessária uma etapa de lavagem adicional com H_2O . A Figura 77 apresenta o perfil de difração da HAC como obtida.

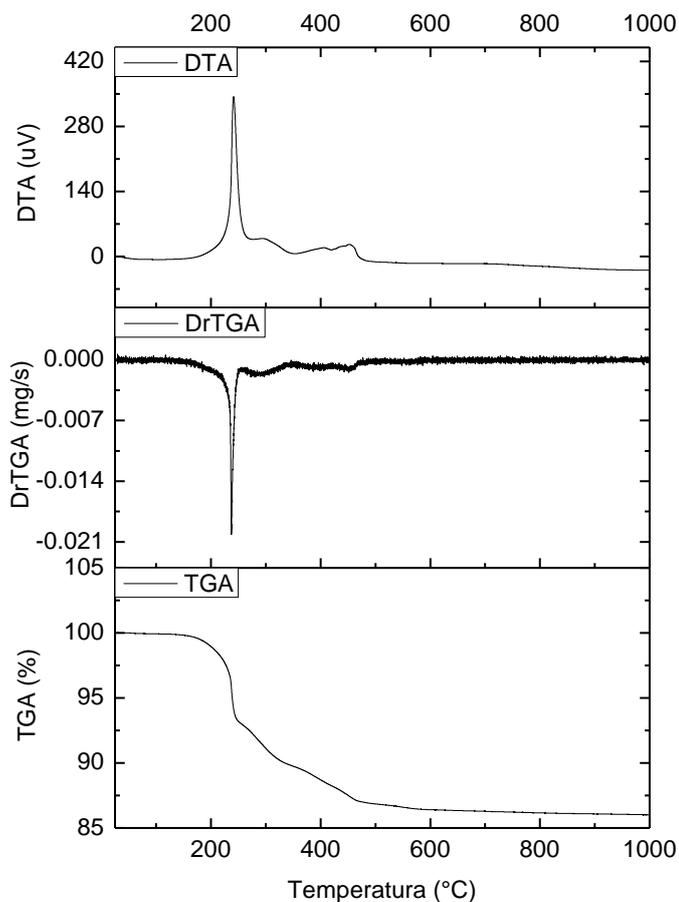
Figura 77 - Difratoograma de raios X da HAC obtida com uma etapa de lavagem e esquema da estrutura cristalina da hematita



Fonte: CSME. **Óxidos de ferro: Indicadores ambientais.** Acervo Digital da Unesp. [114]

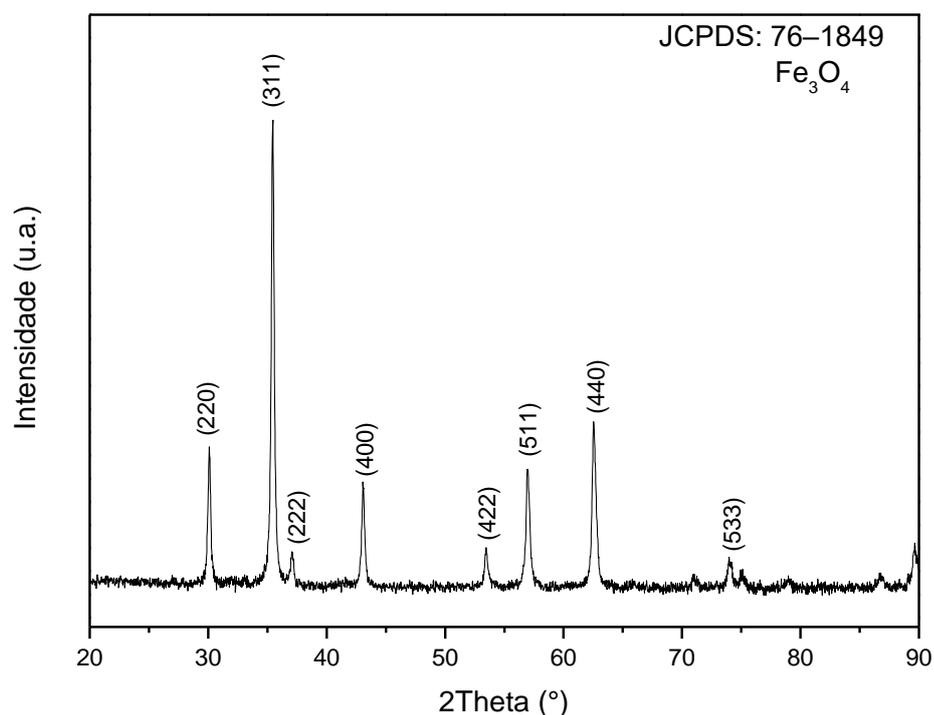
Assim como a MAC, para a utilização da HAC como suporte catalítico, o material seco resultante dessa síntese deve ser termicamente tratado. A Figura 78 apresenta a curva termogravimétrica (TGA) sua derivada (DrTGA) e a curva térmica diferencial (DTA) do óxido de ferro HAC como obtido. Até 200°C tem-se a perda de massa referente a perda de água do material e entre 200°C e 470°C tem-se uma perda de massa de aproximadamente 14% referente a oxidação das cadeias carbônicas remanescente da lavagem da HSG [115,116]. Um pico exotérmico no DTA em 240°C comprova que a perda de massa nessa região se refere a oxidação dos grupos metila, metileno e carboxila provenientes do ácido oleico utilizado na síntese [117].

Figura 78 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera oxidante da HAC como obtida



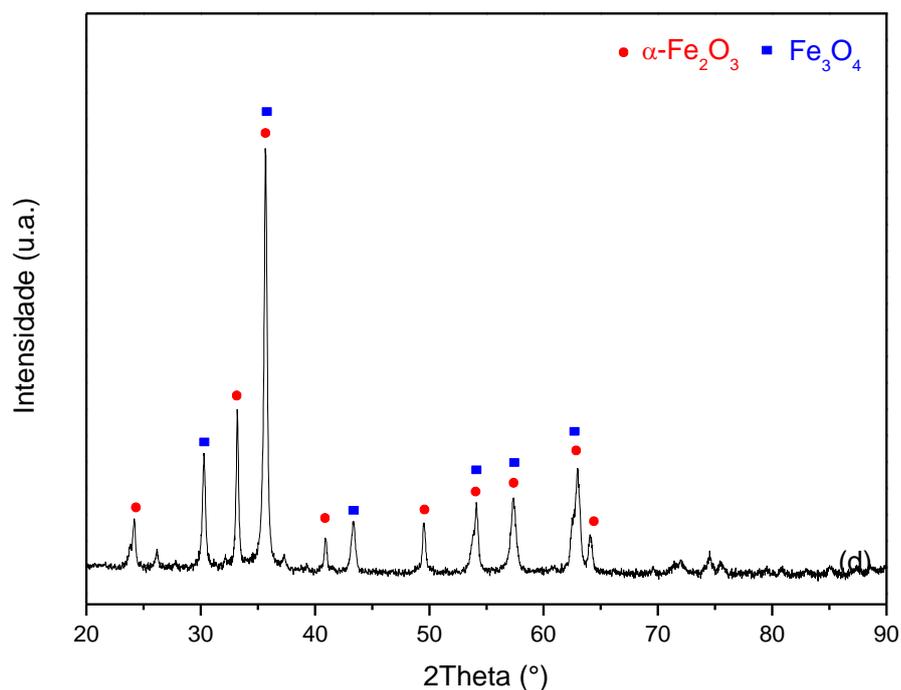
De acordo com a análise termogravimétrica da HAC (Figura 78) e a temperatura de calcinação utilizada para a MAC, estipulou-se uma temperatura de calcinação de 450°C para o tratamento da HAC como obtida. Inicialmente a HAC foi calcinada a 450°C em atmosfera inerte (Figura 79) para padronizar com a MAC. Porém o meio inerte juntamente com a temperatura levou a um menor percentual de O₂ na estrutura da HAC e transformou a fase de hematita para magnetita pura.

Figura 79 - Difratoograma de raios X da HAC calcinada em He a 450°C



Decidiu-se então por calcinar a HAC a 450°C em atmosfera oxidante como a HSG foi calcinada (ver B.1.1). A Figura 80 apresenta o perfil de difração da HAC após a calcinação em ar sintético. Verificou-se que a HAC calcinada, diferentemente da HSG, obteve a fase hematita com contaminação da fase magnetita. Constatou-se que mesmo a HSG e a HAC recebam o mesmo tratamento térmico este atua de forma diferente em cada amostra resultando em fase pura para a HSG e mista para a HAC. Decidiu-se por utilizar a HAC mista para manter o mesmo padrão de calcinação da HSG.

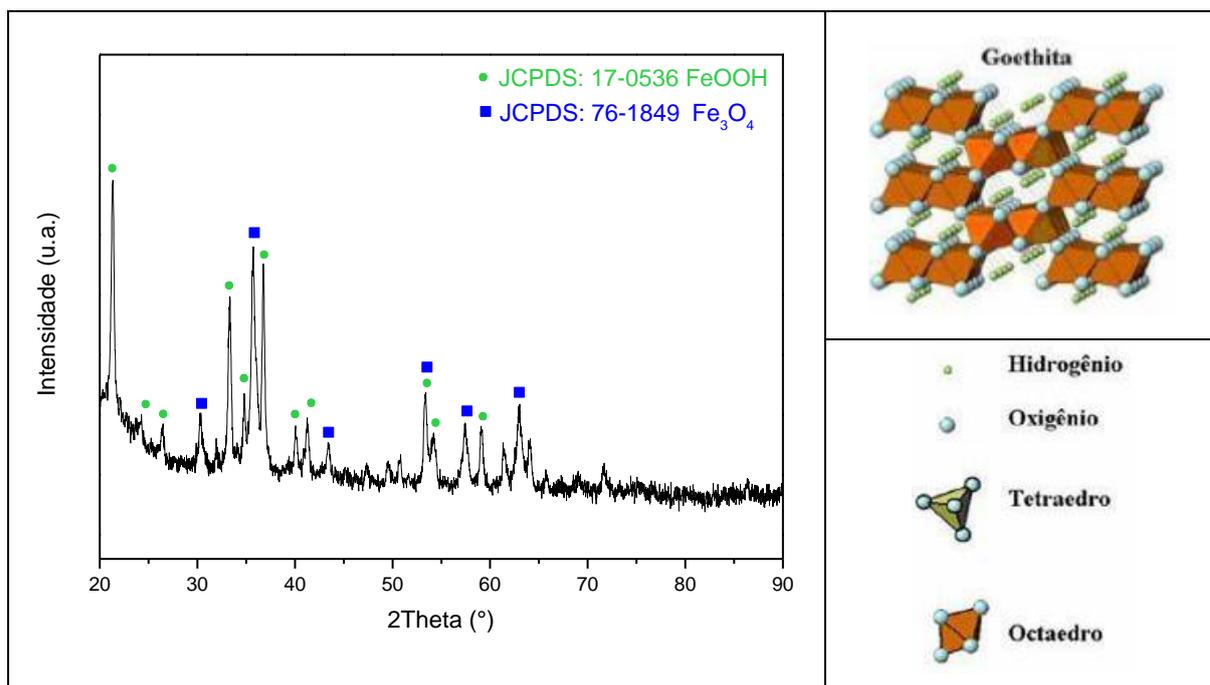
Figura 80 - Difratoograma de raios X da HAC calcinada em ar sintético a 450°C



B.2.3. Obtenção da goethita hidrotérmica (GAC)

A fase goethita do óxido de ferro (GAC) foi obtida via síntese hidrotérmica utilizando 0,5 g de NaOH conforme X. Liang *et al.* [85] e o restante como descrito anteriormente (ver 4.2.2). Sua síntese assim como a MAC formou sulfato de sódio na sua preparação (ver B.2.1), sendo necessária uma etapa de lavagem adicional com H_2O . A Figura 81 apresenta o perfil de difração da GAC como obtida após lavagem com H_2O .

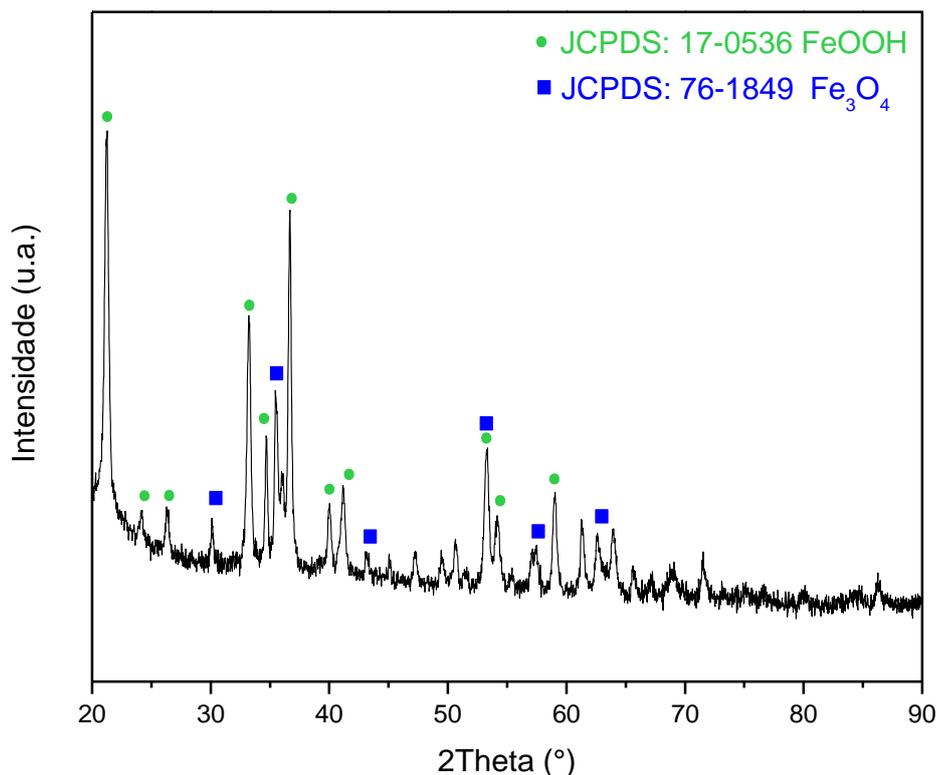
Figura 81 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,5 g de NaOH e duas etapas de lavagem



Fonte: CSME. **Óxidos de ferro: Indicadores ambientais.** Acervo Digital da Unesp. ^[114]

A partir do difratograma da GAC (Figura 81) pode-se verificar que não foi obtida a fase pura. Desta forma a quantidade de NaOH foi reduzida pela metade (0,25g de NaOH) a fim de diminuir a basicidade do meio e obter a fase goethita pura [54]. Após a redução da base, a GAC ainda foi obtida em fase mista, havendo apenas uma redução do percentual da fase magnetita na amostra (Figura 82).

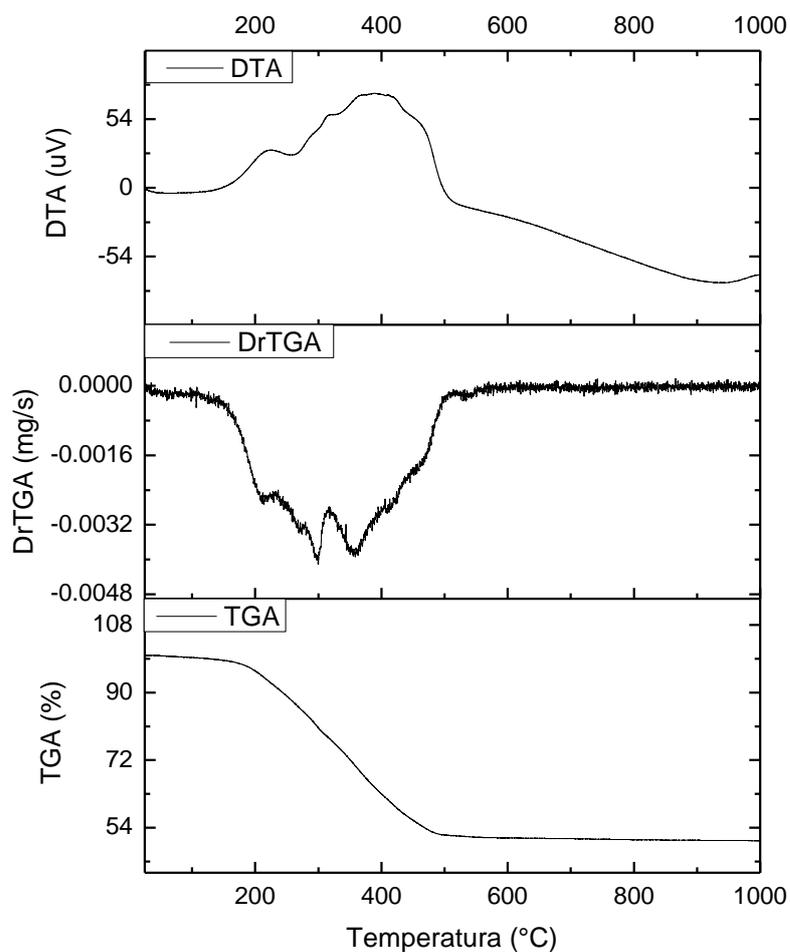
Figura 82 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,25 g de NaOH e duas etapas de lavagem



Além da dificuldade em se obter a fase goethita pura no catalisador GAC, a temperatura do tratamento térmico deve ser escolhida cuidadosamente. R. Ford et al. identificou que o início da transformação da goethita a hematita em ambiente oxidante se dá entre 200°C e 250°C dependendo do método de síntese da goethita [97].

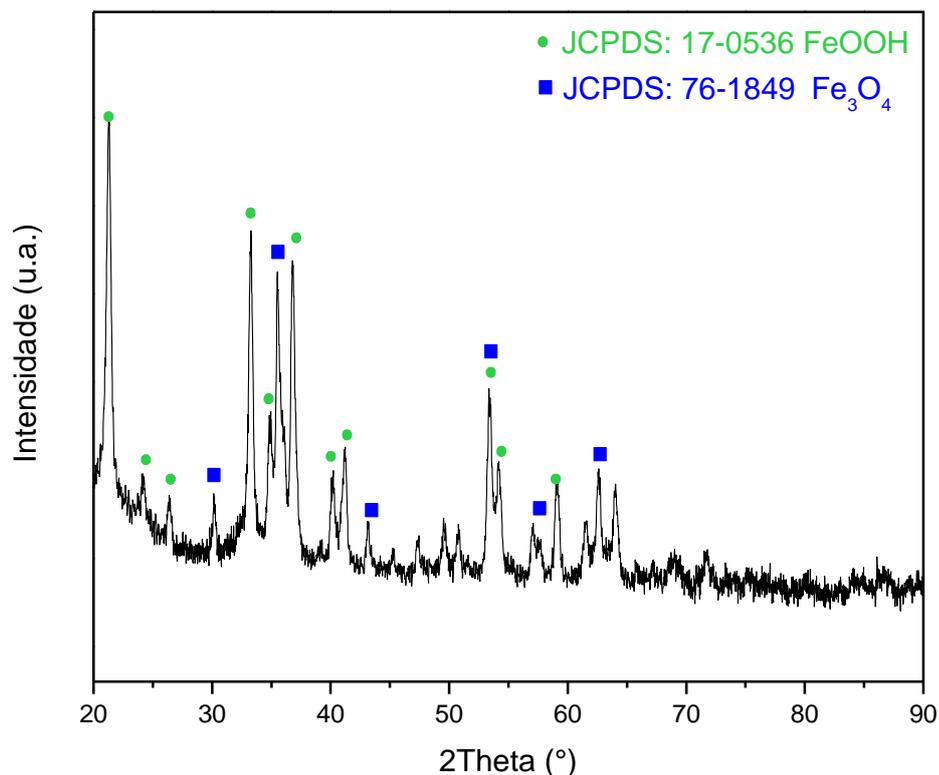
Para a GAC a análise termogravimétrica foi realizada em ambiente inerte (N₂) para verificar picos referentes a mudança de fase (Figura 83). Como os demais suportes, em 200°C no DrTGA tem-se um pico de perda de massa referente a perda de água do material. No entanto difere dos demais suportes por apresentar outros picos de perda de massa no DrTGA em 300°C e 360°C referentes a etapas de desidroxilação da goethita [97,115,116]. Através do DTA verifica-se que as reações que estão ocorrendo são exotérmicas, o que é coerente pois a desidroxilação é uma reação exotérmica [97].

Figura 83 - TGA, DrTGA e DTA em atmosfera inerte da GAC como obtida



Decidiu-se calcinar a GAC, mesmo não estando pura, a 200°C em atmosfera inerte (N_2) onde está o pico referente a perda de água no DrTGA. Após a calcinação verificou-se um aumento da proporção da fase magnetita no suporte, novamente enfatizando a dificuldade de se obter a fase goethita pura (Figura 84).

Figura 84 - Difratoograma de raios X da GAC obtida com 0,25 g de NaOH e calcinada a 200°C em N₂



Decidiu-se por dar sequência a deposição do ouro sobre a GAC e aos testes catalíticos mesmo a fase não estando pura, pois a faixa de temperatura de interesse para a PROX-CO geralmente não ultrapassa os 200°C utilizados na calcinação do suporte [69].

B.3. Obtenção dos catalisadores de Au suportados nos óxidos de ferro

Os catalisadores de ouro suportados nos óxidos de ferro com diferentes fases (HSG, MSG, HAC, MAC e GAC) foram preparados pelo método deposição-precipitação de ouro sobre estes materiais conforme descrito em 4.2.3. A eficiência do procedimento de deposição-precipitação do ouro foi avaliada através de um teste preliminar na reação de PROX do catalisador de ouro suportado sobre HSG calcinado a 800°C (Au-HSG-800) e o suporte HSG-800.

As Figura 85 e Figura 86 apresentam a conversão de CO e a seletividade a CO₂ para as amostras Au-HSG-800 e HSG-800. Observa-se que o perfil de conversão de CO do catalisador Au-HSG-800 e o respectivo suporte HSG-800 é o mesmo (Figura 85). Ambos apresentam significativo aumento de atividade somente a partir de 150°C e alcançam conversões mais altas acima de 250°C. Uma redução significativa destas

temperaturas era esperada com a presença do ouro sobre a hematita HSG-800, mas apenas obteve-se cerca de 10% de aumento de conversão de CO para o catalisador em relação ao suporte, numa mesma temperatura.

A seletividade a CO₂ apresentada pelo catalisador Au-HSG-800 e o respectivo suporte HSG-800 pode ser analisada na Figura 86. Pode-se notar que até aproximadamente 10% de conversão de CO o suporte HSG-800 (~270°C) apresenta boa seletividade a CO₂ (entre a razão estequiométrica de 1:1 e 2:1 de CO e O₂ respectivamente, ver item 4.5). O catalisador Au-HSG-800, entretanto, não apresenta seletividade a CO₂ nem mesmo a baixas conversões. Isto indica que a presença de ouro está favorecendo as reações paralelas indesejáveis, como o O₂ presente na corrente estar favorecendo a conversão de H₂ em H₂O nesta amostra.

Figura 85 - Conversão de CO das amostras Au-HSG-800 e HSG-800

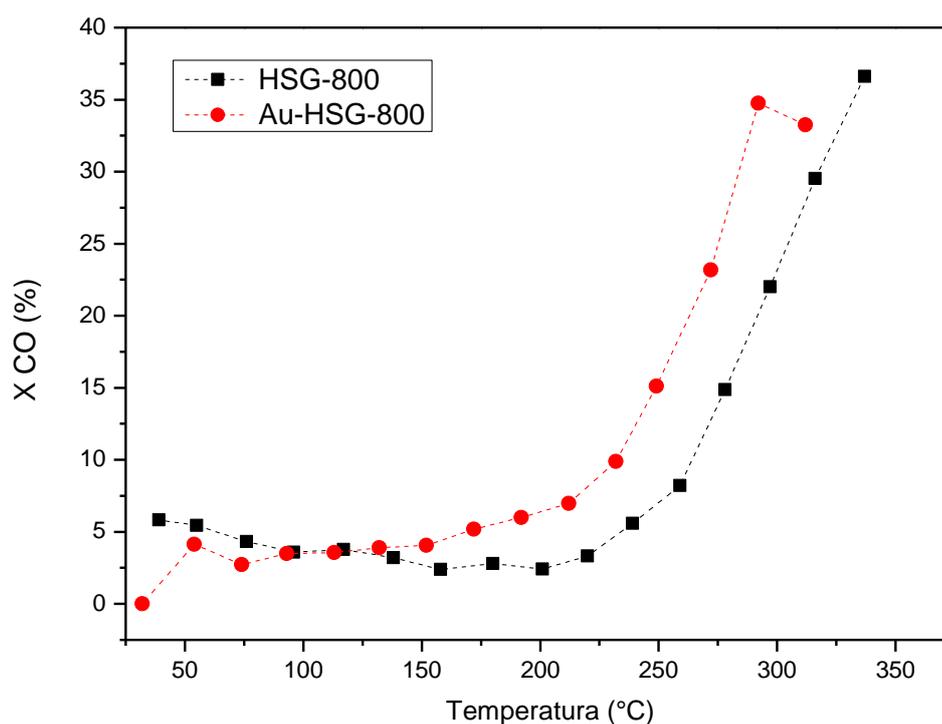
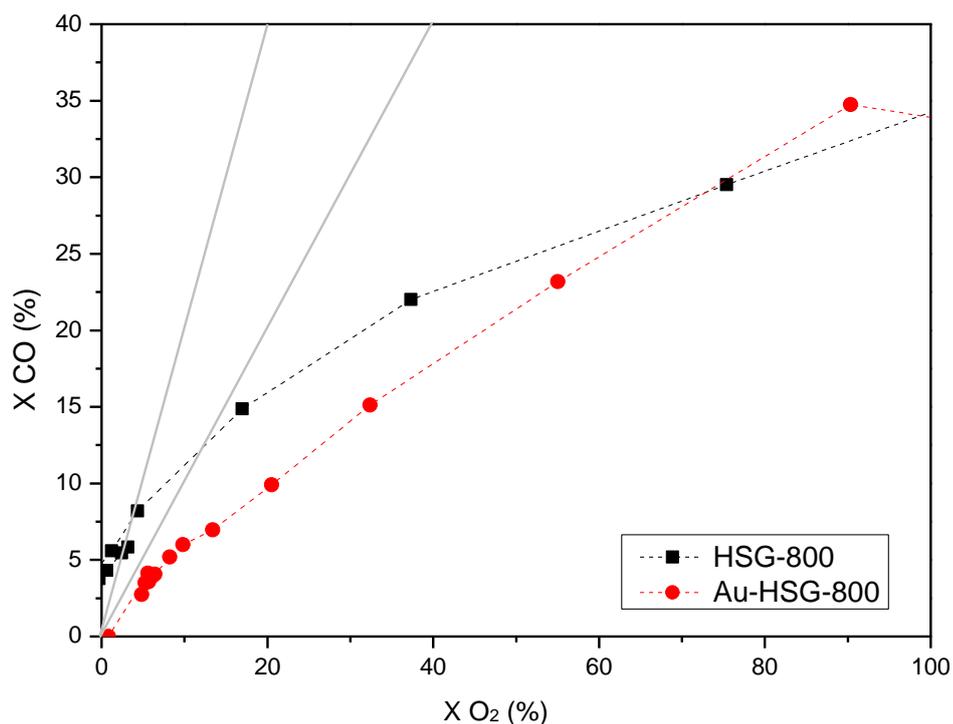
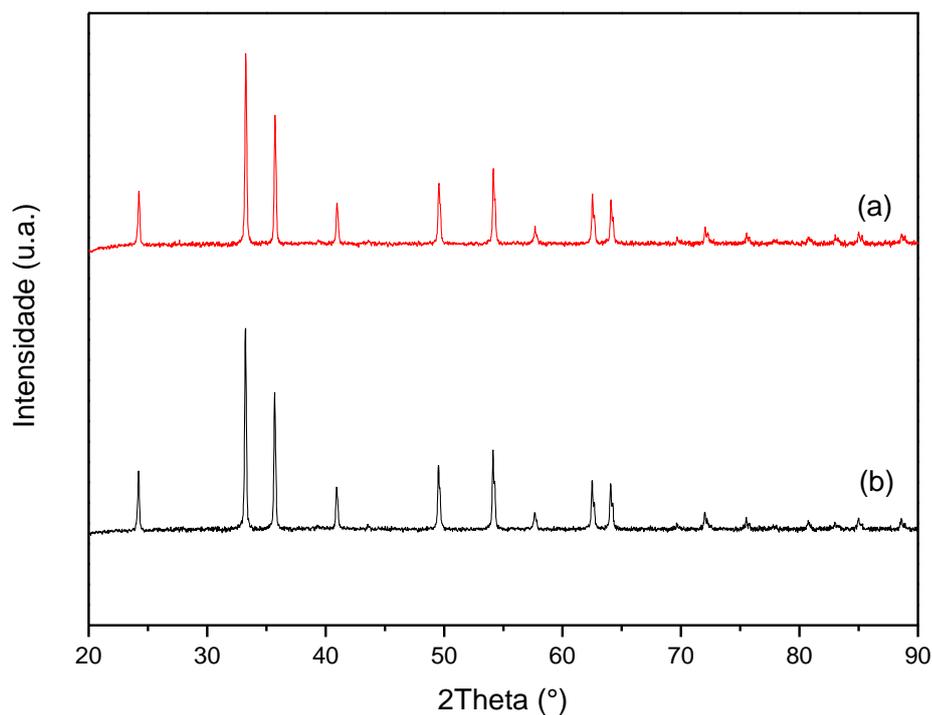


Figura 86 - Seletividade a CO₂ das amostras Au-HSG-800 e HSG-800

Este resultado, porém, levantou a suspeita sobre a dispersão do ouro obtida na preparação desta amostra, ou mesmo, a efetividade do procedimento. Uma análise de difração de raios X do catalisador Au-HSG-800 (Figura 87) foi realizada e não foram encontrados picos referentes ao Au⁰, Au₂O₃ ou Au₂O, não havendo indício por DRX de sinterização do catalisador. Pode-se verificar que os difratogramas da HSG-800 e Au-HSG-800 são idênticos, apresentando apenas picos referentes a hematita.

Figura 87 - Difratoogramas de raios X das amostras Au-HSG-800 e HSG-800



(a) Au-HSG-800 sint. 1 (b) HSG-800

Assim foram realizadas algumas mudanças no método da síntese deposição-precipitação sobre o suporte HSG-800. Numa segunda preparação do catalisador Au-HSG-800 aumentou-se o tempo de agitação da solução de ouro com o suporte de 1h para 2h com o objetivo de garantir a deposição completa do Au sobre o suporte [72,74]. Passou-se a ajustar não apenas o pH solução de ouro para 9 como o da mistura da solução de ouro com o suporte para esse mesmo valor [69], uma vez que o pH é um fator crucial para garantir a deposição do Au. Um novo ensaio catalítico na PROX-CO foi realizado e o resultado comparado com o da primeira amostra, como apresentado nas Figura 88 e Figura 89.

Figura 88 - Conversão de CO para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1 e 2

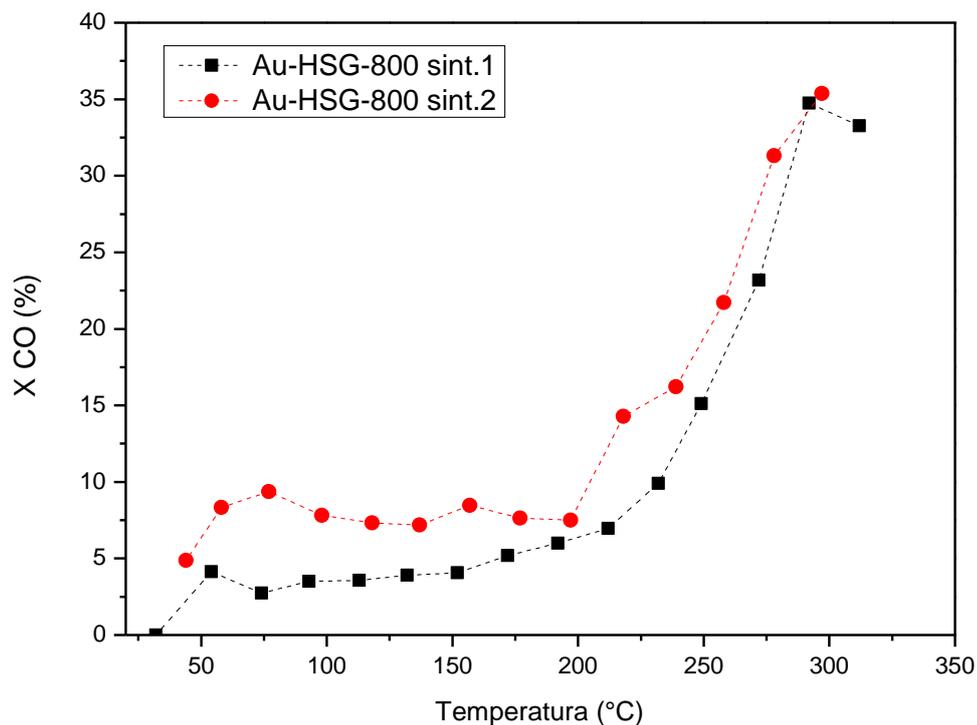
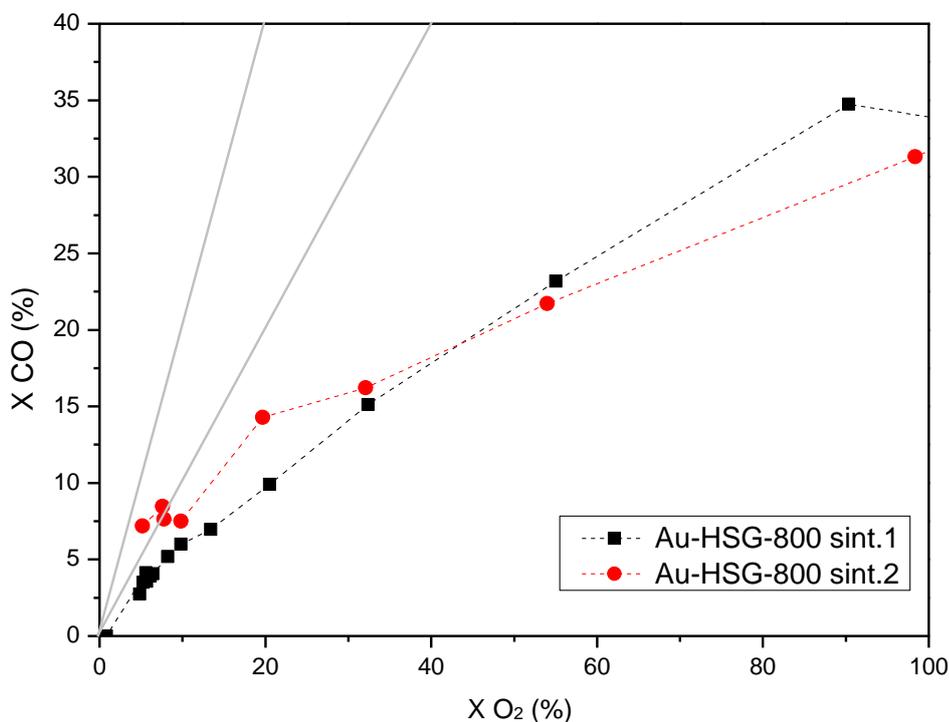


Figura 89 - Seletividade a CO₂ para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1 e 2

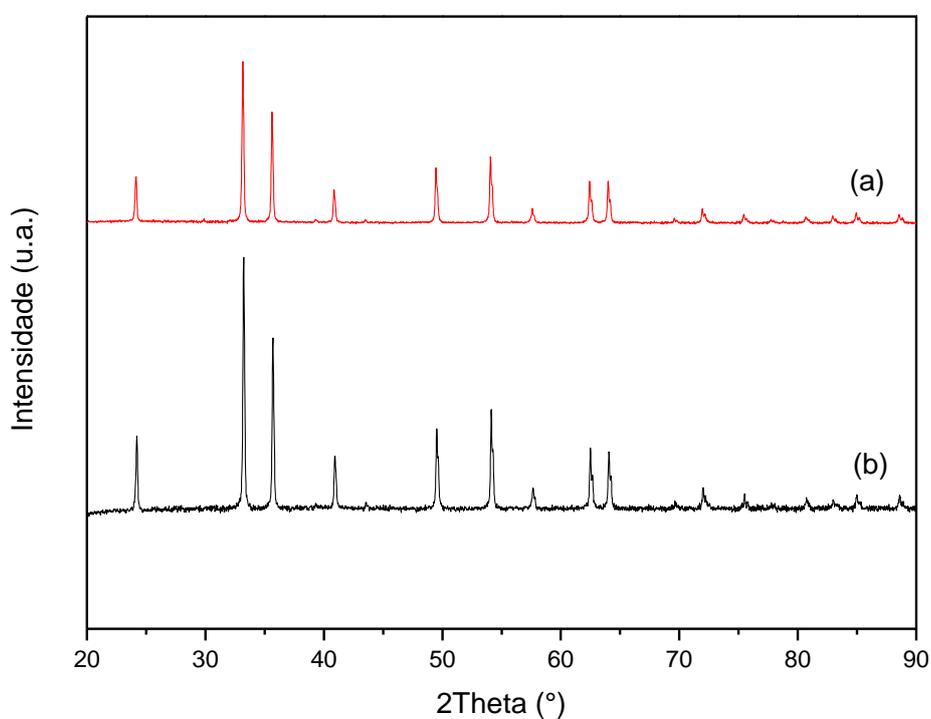


A seletividade a CO₂ do catalisador Au-HSG-800 obtido na segunda preparação foi levemente maior que na primeira preparação a baixas conversões, porém a conversão a baixas temperaturas ainda se manteve abaixo do esperado. Propuseram-se duas novas alterações na síntese que foram adicionadas às

mudanças já feitas anteriormente: estipulou-se uma temperatura de 60°C durante a agitação da solução do Au com o suporte a fim de favorecer a formação dos complexos iônicos responsáveis pela deposição do Au sobre o suporte [69,73]. A etapa de calcinação em ar sintético do catalisador também foi retirada para descartar a hipótese de sinterização durante o tratamento térmico.

Assim como para o primeiro método de preparação, o difratograma do catalisador Au-HSG-800 sintetizado pelo terceiro método de preparação apresentou apenas picos referentes a hematita (Figura 90).

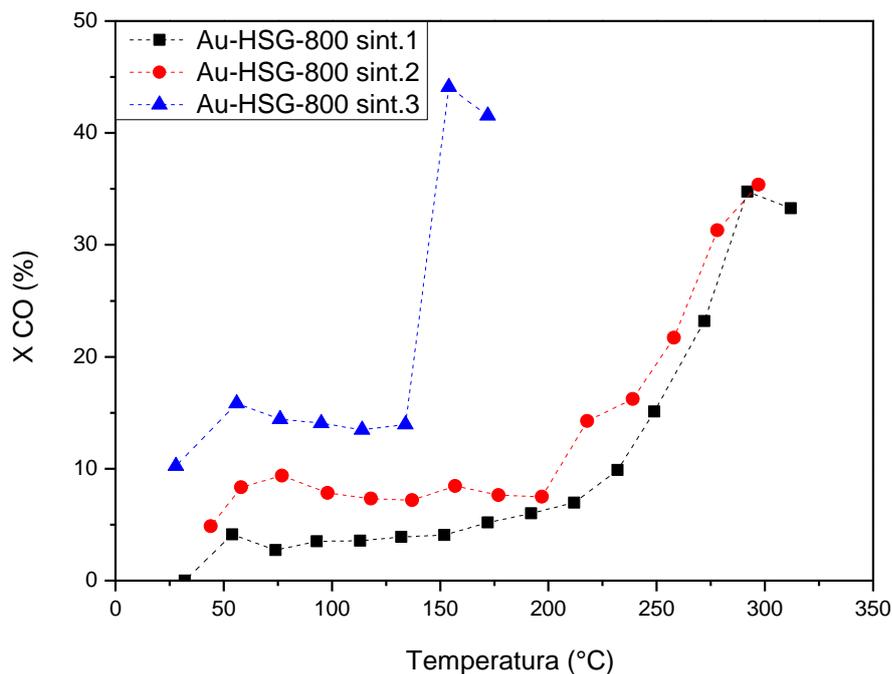
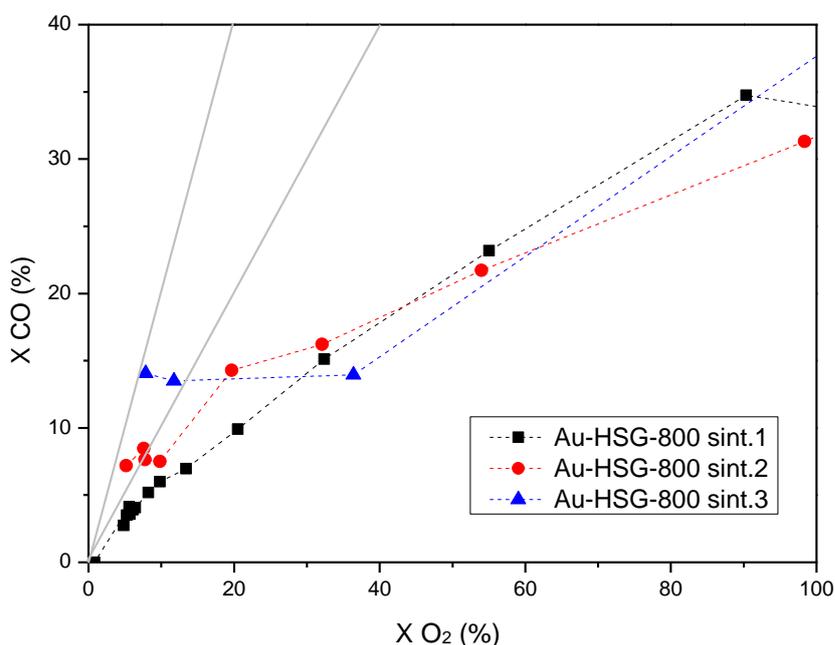
Figura 90 - Difratogramas de raios X das amostras Au-HSG-800 sint. 3 e HSG-800



(a) Au-HSG-800 sint. 3 (b) HSG-800

Os testes catalíticos foram realizados para a terceira síntese do catalisador Au-HSG-800 e comparados com as sínteses anteriores. Os resultados estão apresentados nas Figura 91 e Figura 92.

Figura 91 - Conversão de CO para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1, 2 e 3

Figura 92 - Seletividade a CO₂ para os catalisadores Au-HSG-800 obtidos pelas preparações 1, 2 e 3

Verificou-se que o catalisador Au-HSG-800 obtido através do terceiro método de preparação atingiu conversões mais altas a temperaturas muito mais baixas se comparadas às duas primeiras sínteses. O catalisador alcançou 15% de conversão de CO com boa seletividade ao CO₂ da temperatura ambiente até por volta de 100°C. Entre os patamares de 135°C e 155°C houve um salto na conversão do catalisador Au-HSG-800 obtido através do terceiro método de preparação e, no patamar de

175°C, o oxigênio remanescente já não podia mais ser detectado pelo espectrômetro de massas.

Considerando-se as melhoras significativas de conversão a baixas temperaturas e seletividade para o catalisador Au-HSG-800 obtido através do terceiro método de preparação, este foi o método otimizado para a síntese de todas os catalisadores deste trabalho:

A solução de ouro (pH ajustado para 9) e a solução contendo a suspensão do suporte foram agitadas separadamente por 4 h a STP. Posteriormente, as soluções foram misturadas, agitadas por 2 h a 60°C com ajuste de pH para 9. O sólido final obtido é lavado a vácuo com água a 90°C. Os catalisadores obtidos não foram calcinados para descartar efeitos de sinterização [69,72–74].