

CATALISADORES DE OURO NANO-SUPORTADOS APLICADOS NA REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Prof. Fabio Barboza Passos, D. Sc

Prof. José Maria Correa Bueno, D. Sc

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D. Sc

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL

ABRIL DE 2008

RIBEIRO, NIELSON FERNANDO DA PAIXÃO

Catalisadores de ouro nano-suportados
aplicados na reação de oxidação seletiva do co
[Rio de Janeiro] 2008

VIII, 127p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

1. Oxidação Seletiva do CO
2. Oxidação Preferencial do CO
3. Catalisadores de Ouro nano-dispersos
4. Purificação de Hidrogênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Fernando e Elizabeth e meus irmãos Nelma e Nelson, pois mesmo à distância foram peças fundamentais para o decorrer deste trabalho.

A minha esposa Mariana que me acompanhou em toda a trajetória sempre me dando força e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos vão àqueles que me deram os necessários suportes para que esta tese fosse realizada.

A Deus.

A minha família.

Aos meus orientadores Martin Schmal e Mariana Souza que me apoiaram com suas valiosas sugestões e discussões que contribuíram para o desenrolar desta tese.

A Mariana pelo incentivo e discussões, mas principalmente por sua presença em minha vida.

À equipe técnica do NUCAT: Anacleto, Antônio Roberto, Ayr, Carlos André, Dora, Macarrão, Marta, Ricardo, Sidney, Sônia, Thiago.

Aos meus colegas e amigos, pelas críticas, ajuda, sugestões e incentivo.

A todos os professores e funcionários do programa de Engenharia Química da COPPE.

Por fim ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CATALISADORES DE OURO NANO-SUPORTADOS APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Abril/2008

Orientadores: Martin Schmal

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Programa: Engenharia Química

Catalisadores de ouro nanosupportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $10\% \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método da deposição/precipitação, caracterizados e avaliados na reação de oxidação seletiva do CO. Análises de DRX foram utilizadas com sucesso para medir o tamanho médio de partículas de ouro que variou entre 2,2 nm a 9 nm, sendo confirmadas por análises de microscopia eletrônica de transmissão. As análises de DRIFTS revelaram que a adsorção de CO ocorre sobre as espécies Au^0 e Au^{+1} , sendo que o contato das amostras com a mistura reacional provoca a auto-redução das espécies de ouro catiônicas. Dados de atividade catalítica na reação de oxidação seletiva do CO utilizando carga ideal de reagentes (ausência de CO_2 e H_2O) mostraram que os catalisadores a base de ouro apresentaram desempenho bastante superior ao catalisador comercial de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, observando-se a completa remoção do CO quando utilizado os catalisadores Au/ZrO_2 ou $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As amostras preparadas com nióbia apresentaram um fraco desempenho catalítico, estando de acordo com os dados das caracterizações, que mostraram o maior tamanho da partícula de ouro juntamente com a menor afinidade destes catalisadores para a adsorção dos reagentes. Os testes de estabilidade com o tempo de reação mostraram que as amostras possuem alta resistência ao processo de sinterização, não sendo observado mudanças significativas nas partículas de ouro por um período de 24 de reação. A armazenagem das amostras, mesmo ao abrigo da luz, acarreta em perda significativa da atividade catalítica para oxidação de CO, causada fotoredução das partículas de ouro, crescimento dos cristalitos e perda da capacidade de adsorção.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

NANOSUPPORTED GOLD CATALYSTS APPLIED IN SELECTIVE CO
OXIDATION

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

April/2008

Advisor: Martin Schmal

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Department: Chemical Engineering

Gold catalysts nanosupported on Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ were prepared by deposition/precipitation method, characterized and evaluated in selective oxidation of CO. XRD analyses were used with success to evaluate the average size of gold particles, which varied between 2.2 nm and 9 nm, confirmed by transmission electron microscopy. DRIFTS analysis revealed that CO adsorption occurs over Au^0 and Au^{+1} species, and the contact of the samples with the reaction mixture causes the self-reduction of cationic gold species. Catalytic data of selective CO oxidation reaction using ideal feed of reagents (absence of CO_2 and H_2O) showed that gold based catalysts presented superior behavior than $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ commercial catalyst, observing the complete CO oxidation when using Au/ZrO_2 and $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Niobia samples presented poor catalytic performance in agreement with characterization data that showed the largest particle size together with the lowest affinity of these catalysts for reagent adsorption. The stability tests with time on stream showed that the samples are very resistant towards sintering with no significant changes in particle size of gold for a period of 24 h of reaction. The storage of the samples, even under light protection, causes a significant loss of catalytic activity for CO oxidation due to the photo reduction of the gold particles, growth of the crystallites and loss of adsorption capacity.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES DE OURO.....	8
2.1 PROPRIEDADES DO OURO	8
2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	10
2.3 PRINCIPAIS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS PARA CATALISADORES A BASE DE OURO	14
2.3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA	14
2.3.2 ESTADO DE OXIDAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE OURO	17
2.3.2 SÍTIOS DE ADSORÇÃO	20
2.4 CATALISADORES DE OURO PARA A REAÇÃO DE SELOX	22
2.5 CATALISADORES DE OURO PARA A REAÇÃO DE SELOX	36
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	46
3.1.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES	47
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	49
3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	49
3.2.2 ANÁLISE TEXTURAL	50
3.2.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	50
3.2.5 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO (TPD-CO) ..	51
3.2.6 MICROSCOPIA ELTRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	51
3.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)	52
3.2.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)	52
3.2.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	53
3.3 TESTES CATALÍTICOS	54
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	56
4.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	56

4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES	58
4.1.3. CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E FASE METÁLICA	62
4.1.3.1 TERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DRX E MET.....	62
4.1.3.1 Análises de TPR	67
4.1.3.2 Análises de XPS.....	70
4.1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ATIVAS	73
4.1.4.1 TPD de CO	73
4.1.4.2 Análise por DRIFTS	76
4.2 TESTES CATALÍTICOS	80
4.2.1 ATIVIDADE E SELETIVIDADE CATALÍTICA	80
4.2.2 ESTABILIDADE COM O TEMPO DE REAÇÃO	85
4.3 CARACTERIZAÇÕES <i>IN SITU</i> DOS CATALISADORES	86
4.3.1 DRX in situ	86
4.3.2 DRIFTS in situ	88
4.4 TEMPO DE ESTOCAGEM	95
4.5 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CO₂ NA CORRENTE REACIONAL	104
4.5.1 REPRODUTIBILIDADE	104
4.5.2 INFLUÊNCIA DO CO ₂ NA CORRENTE REACIONAL	106
 CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 109
5.1 CONCLUSÕES	109
5.2 SUGESTÕES	110
 CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 112
ANEXO I	126

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Na civilização atual, a demanda energética apresenta um crescimento vertiginoso para atender as necessidades da humanidade, cerca de 6 bilhões de pessoas. Além disso, as perspectivas de 40 a 50 anos para o término das reservas comerciais de petróleo, o alto custo para o beneficiamento de outras fontes de combustíveis fósseis, como o carvão, areia de alcatrão, óleo pesado e óleo de xisto, além das rígidas leis de proteção ambientais, são fatores que estão incentivando o desenvolvimento de novas fontes de energia (RIFKIN, 2003).

Para contornar este problema o homem tem se voltado para a natureza em busca de novos elementos como alternativas energéticas capazes de fornecer a energia necessária para sustentar o seu desenvolvimento social e tecnológico. Sem esquecer do pensamento ambiental, que tem como meta a conservação da natureza, visando manter a capacidade do planeta para sustentar a sua evolução, considerando a capacidade dos ecossistemas e as necessidades das gerações futuras (ALDABÓ, 2004). Com o advento de uma nova e eficiente fonte de energia grandes transformações na sociedade, tanto no estilo de vida como nos aspectos econômicos, são inevitáveis. Podemos citar como exemplo a primeira revolução industrial, causada pelo advento das máquinas a vapor, e nos dias atuais o processo de globalização que é fundamentado na tecnologia do petróleo onde guerras e embargos comerciais são utilizados para assegurar o domínio deste combustível. Uma nova era energética vem despontando de forma concreta no cenário mundial como uma alternativa de energia limpa e renovável: a era do hidrogênio, que está fundamentada na tecnologia de Célula a Combustível (CaC).

As CaC são equipamentos capazes de transformar diretamente energia química em energia elétrica, apresentando inúmeras vantagens sobre os processos atuais, tais como: maior eficiência, baixa emissão de gases poluentes, processo modular, instalações compactas, etc. Diversos modelos estão sendo pesquisados, entretanto as CaC do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC - Proton exchange membrane fuel cell) é a mais avançada tecnologicamente, apresentando o maior campo de aplicações, sendo o automobilístico seu principal foco (JUNG *et al.*, 2004). Este tipo de célula foi desenvolvido primeiramente pela General Electric na década de 60 para ser utilizada pela NASA na geração de energia das missões espaciais (Projeto Gemini).

A Figura 1.1 apresenta um diagrama simplificado de uma PEMFC. Tipicamente esta célula é constituída por anodo e catodo a base de platina ou platina-rutênio suportado em carbono. A separação dos gases é realizada pelo eletrólito formado por uma membrana polimérica (Nafion), que é um excelente isolante elétrico e condutor de prótons. O funcionamento da PEMFC ocorre pela oxidação do hidrogênio no anodo, sendo que os elétrons percorrem um circuito externo gerando energia elétrica, enquanto os prótons difundem-se pelo eletrólito reagindo no catodo com o oxigênio, tendo a água como subproduto, como descrito abaixo. Um dos pontos críticos para o bom funcionamento da célula é o gerenciamento da água na membrana polimérica para assegurar a condutividade iônica. Problemas no gerenciamento da água, podem ocasionar o desequilíbrio na produção e evaporação da água, causando a diluição dos gases reagentes pelo vapor d'água inundando os eletrodos ou causando a desidratação da membrana (ALDABÓ, 2004; SONG, 2002).

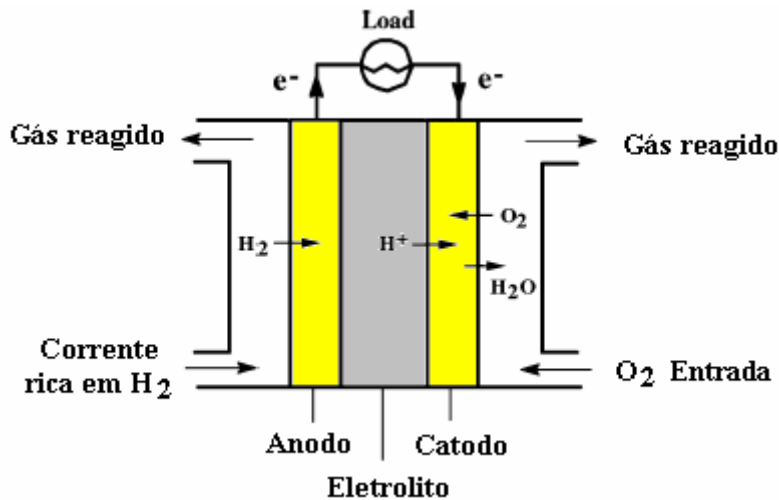
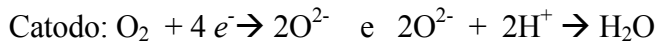
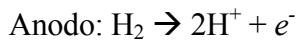
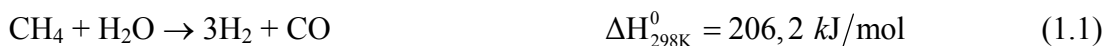


Figura 1.1. Representação esquemática do funcionamento de uma PEMFC.

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes na natureza estando presente em praticamente todo lugar. Contudo ele está sempre associado a outro elemento, de forma que para obtê-lo puro ou semi-puro são utilizados processos de separação de seu composto precursor. Diferentes rotas são propostas para produção de hidrogênio podendo-se destacar três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água.

Atualmente 48% da produção mundial de hidrogênio é proveniente do gás natural, 30% do petróleo e 18% do carvão, com a eletrolise da água sendo responsável por menos de 4%.

O processo mais utilizado industrialmente para a produção de H₂ é a reforma catalítica do metano com vapor d'água, que é também o mais dispendioso do ponto de vista energético (TSANG et al. 1995). A reforma com vapor (Eq. 1.1) é um processo de alta eficiência térmica (cerca de 95%), mas seus custos de operação são muito altos, pois exige o superaquecimento do vapor a altas temperaturas (cerca de 650-950°C). E normalmente o vapor é usado em grande excesso (H₂O/CH₄= 2,5 a 5) a fim de se controlar a formação de carbono residual e aumentar a conversão do metano. A reforma do metano com vapor é uma reação altamente endotérmica, devendo ser realizada altas temperaturas (>800°C) e assim cerca de 30-40% do gás natural é utilizado como combustível para geração de energia, provocando grandes emissões de CO₂ (cerca de 0,35 a 0,42 m³ de CO₂ por m³ de H₂ produzido).



Outras rotas para produção de hidrogênio a partir do metano são a oxidação parcial (Eq. 1.2) e a reforma com CO₂ (Eq. 1.3). A oxidação parcial requer grandes investimentos devido a necessidade de uma planta de geração de O₂ (a utilização de ar provoca a diluição da corrente de produto e emissão de NO_x), tem menor eficiência energética que a reforma com vapor, além de gerar maior quantidade de CO₂ (ARMOR, 1999). A reforma com CO₂ é uma rota promissora quando se deseja gás de síntese com baixa relação H₂/CO (1:1, contra 3:1 da reforma com vapor e 2:1 da oxidação parcial), porém o maior conteúdo carbonáceo da carga leva a uma maior desativação do catalisador por formação de coque, requerendo a presença de promotores ou metais nobres suportados em óxidos redutíveis. A reforma autotérmica, que combina a exotermicidade da oxidação parcial com a endotermicidade da reforma com vapor e/ou CO₂, oferece vantagens energéticas e maior flexibilidade ao processo, permitindo gerar gás de síntese com diferentes razões H₂/CO de acordo com a composição da carga.





A etapa subsequente a qualquer processo acima descrito é a reação de deslocamento gás-água (reação shift, Eq. 1.4). Para se obter conversões viáveis do ponto de vista econômico, a reação é conduzida em duas etapas, em plantas industriais. A primeira ocorre na faixa de 350-420 °C, conhecida como reação de HTS (High Temperature Shift), enquanto a outra ocorre em temperaturas próximas a 200 °C - denominada reação de LTS (Low Temperature Shift).

A corrente resultante rica em hidrogênio possui composição molar aproximada de 40-75% H₂, 20-25% CO₂, 0,5-2% CO, uma pequena porção de H₂O e N₂ (quando o ar é o agente oxidante) (AVGOUROPOULOS e IOANNIDES, 2003; SNYTNIKOV *et al.*, 2003; GOERKE *et al.*, 2004). No entanto, quantidades superiores a 10 ppm de CO envenenam os anodos de platina da PEMFC, uma vez que o CO é adsorvido preferencialmente sobre a superfície do catalisador bloqueando o acesso do hidrogênio e assim reduzindo drasticamente a eficiência e o tempo de vida da CaC (PETTERSSON e WESTERHOLM, 2001). Vários métodos para a remoção deste CO residual têm sido propostos, como a adsorção preferencial do CO (necessita grande quantidade de adsorvente), metanação (causa decréscimo na seletividade para hidrogênio) e tecnologias a base de membranas (alto custo e rígidas operações de processo são necessárias). Sendo assim o processo de oxidação seletiva do CO (SELOX ou PROX-oxidação preferencial do CO) vem sendo o mais indicado tanto tecnologicamente quanto economicamente (SONG, 2003).

A reação de SELOX é altamente exotérmica e vem sendo estudada na faixa de temperatura de 25-240 °C (GRISEL *et al.* 2002), sob as mais variadas composições de reagentes, podendo apenas generalizar que a razão CO/O₂ na corrente de alimentação varia entre 0,5-5 (GRISEL e NIEUWENHUYTS, 2001; OH e SINKEVITCH, 1993). O efeito da concentração de H₂O e CO₂ na carga reacional, juntamente com as reações paralelas de oxidação do hidrogênio, metanação do CO e do CO₂ e a reação shift são parâmetros chaves para a otimização do processo, pois afetam diretamente a seletividade, atividade e estabilidade catalítica. As principais reações que governam este sistema são apresentadas nas equações (1.4-1.8).

- Reação de Deslocamento Gás-Água (SHIFT)



- Oxidação do Monóxido de Carbono e Hidrogênio



- Reação de Metanação



Em relação aos catalisadores, metais como Pt, Rh, Ru e Pd (ROH *et al.* 2004, SNYTNIKOV *et al.*, 2003; SON *et al.*, 2001, 2002; TANAKA *et al.* 2001, 2002, 2004; WOOTSCH *et al.* 2004, WÖRNER *et al.* 2003) suportados em diferentes materiais foram os primeiros a serem estudados, sendo o catalisador Pt/Al₂O₃ empregado comercialmente. Entretanto, a partir do final da década de 90 duas diferentes vertentes de estudos se formaram. Uma na pesquisa de catalisadores utilizando metais mais baratos, focando o uso do cobre e cobalto sobre óxidos redutíveis (AVGOUROPOULOS E IOANNIDES, 2003; PARK *et al.* 2004; RATNASAMY *et al.* 2004). A segunda vertente tomando como base os trabalhos desenvolvidos por HARUTA *et al.* (1989), demonstrou que catalisadores de ouro suportados, quando nanodispersos, são altamente ativos e seletivos para um grande número de reações a baixas temperaturas, superando aquelas alcançadas por catalisadores tradicionais de platina. As grandes vantagens técnicas dos catalisadores a base de ouro comparadas aos catalisadores de platina são a alta atividade e seletividade a baixas temperaturas, e do ponto de vista comercial são mais baratos e estáveis na balança comercial, característica importante na escolha de tecnologia, particularmente nas indústrias emergentes como as de células a combustível (CORTI *et al.* 2005).

Zircônia e nióbia são óxidos redutíveis que apresentam uma combinação de propriedades particularmente interessantes para utilização como suporte de catalisadores de ouro na reação SELOX, em especial a grande capacidade de estocagem de oxigênio e

propriedades redox. Entretanto, estes óxidos são mais caros e apresentam baixa área específica o que dificulta a dispersão da partícula metálica. Para contornar este problema pode-se realizar a dispersão da zircônia e nióbia sobre alumina, permitindo assim combinar suas propriedades químicas com a alta estabilidade mecânica e alta área específica da alumina, além de diminuir os custos do catalisador final. Alguns autores já mostraram a atividade e estabilidade para os sistemas Au/Al₂O₃ e Au/ZrO₂ na reação da oxidação total e seletiva do CO. No entanto, somente um único trabalho cita rapidamente a atividade dos catalisadores Au/Nb₂O₅, sendo que nenhum trabalho foi encontrado sobre a utilização de óxidos mistos da forma ZrO₂/Al₂O₃ e Nb₂O₅/Al₂O₃.

Assim o presente trabalho visa estudar o preparo de nanocatalisadores de ouro suportados sobre ZrO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ e Nb₂O₅/Al₂O₃ buscando combinar as propriedades dos óxidos redutíveis com a alta área específica da alumina, aplicados na reação de oxidação seletiva do CO.

Os objetivos mais específicos são:

- Preparar catalisadores de ouro nanometricamente dispersos, caracterizando sua morfologia e propriedades físico-químicas;
- Avaliar o tempo de estocagem do catalisador;
- Avaliar a natureza das espécies metálicas presentes nestes catalisadores e sua influência na reação de SELOX;
- Utilizando a técnica de DRX:
 - Avaliar o tamanho médio de partícula da amostra calcinada, e verificar o estado de oxidação das partículas de ouro através de difratogramas padrão de Au⁰, AuO, e Au₂O₃ obtidos da literatura.
 - Avaliar a transformação (tamanho de partícula e estado de oxidação) das partículas de ouro devido o processo de redução aplicado.
 - Avaliar a transformação das partículas de ouro após a reação, no que diz respeito ao tamanho médio de partículas e transformações no estado de oxidação das partículas de ouro, que serão correlacionados com os dados catalíticos de estabilidade e ainda podendo inferir sobre qual espécie contribui mais significativamente para se obter altas atividade catalíticas.

- Avaliação das espécies adsorvidas e intermediárias utilizando a técnica de DRIFTS in situ com moléculas específicas;
- Avaliação da atividade catalítica na reação de oxidação seletiva do CO, em reatores de leito fixo em carga ideal;
- Avaliar a influência da água e CO₂ na corrente de alimentação;
- Avaliar a estabilidade catalítica na reação de oxidação seletiva do CO.

Este estudo foi dividido em cinco capítulos principais que possuem distintos objetivos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica da literatura, onde serão levantados tópicos de interesse para o preparo e caracterização dos catalisadores de ouro, bem como a atividade destes catalisadores para a reação de oxidação seletiva do CO.

O capítulo 3 descreverá a metodologia experimental utilizada no trabalho, com o Capítulo 4 apresentando e discutindo os principais resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos catalisadores e avaliação catalítica para a reação de SELOX

O capítulo 5 será a finalização do trabalho, sendo mostradas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES DE OURO

2.1 PROPRIEDADES DO OURO

Como entendimento das propriedades catalíticas do ouro requer conhecimento prévio da estrutura da superfície, aqui se discutirá resumidamente algumas das propriedades físico-químicas que fazem do ouro o único metal resistente à oxidação quando está na forma mássica e um potente catalisador atuando a temperatura ambiente quando nanometricamente disperso sobre óxidos.

O ouro é um elemento químico de símbolo Au, possuindo número atômico 79, com configuração eletrônica $4f^{14}5d^{10}6s^1$, posicionado no grupo 11 da tabela periódica. É um metal de transição que exibe uma coloração amarela, porém pode mostrar-se negro, rubi ou arroxeadado, com todas as propriedades de um metal como dureza, brilho, maleabilidade, durabilidade, alta condução de calor etc.

A partir de uma análise mais detalhada dos elementos vizinhos do ouro algumas diferenças podem ser observadas, com algumas características sendo mostradas a Tabela 2.1.

Analisando a Tabela 2.1, os parâmetros que refletem a força de ligação interatômica, como a temperatura de fusão e energia de vaporização, sugerem que o ouro é mais fortemente ligado que a prata e menos que a platina. Fato contrário em relação ao raio metálico, onde o ouro é maior que a platina e menor que a prata. O ouro é o metal mais eletronegativo, como mostrado pela sua alta primeira energia de ionização comparável ao selênio. Por esta razão o ouro não reage diretamente com outros elementos eletronegativos como o enxofre e oxigênio e ainda lhe dá a capacidade única de criação do ânion (Au^-) podendo sintetizar Au^-Cs^+ na forma de sal (BOND e THOMPSON 2000, BOND 2002).

Tabela 2.1. Propriedades físicas do ouro comparadas com Pt, Hg, Cu e Ag (BOND, 2002).

Propriedade	Pt	Au	Hg	Cu	Ag
Número atômico	78	79	80	29	47
Massa atômica	195,08	196,9665	200,59	63,55	107,86
Configuração eletrônica	$4f^{14}5d^96s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$
Estrutura	cfc	cfc	A10	cfc	cfc
Parâmetro de rede (nm)	0,392	0,408	0,299	0,361	0,4009
Raio metálico (nm)	0,1385	0,14420	0,151	0,128	0,1444
Densidade (g/cm ³)	21,41	19,32	13,53	8,95	10,49
Temperatura de fusão (°C)	2042	1337	234,1	1356	1234
Temperatura de ebulição (°C)	4443	3081	630	2843	2428
Entalpia de sublimação (kJ/mol)	469±25	343±11	59,1±0,4	337±6	285±4
1° energia de ionização (kJ/mol)	866	890	1007	745	731

Metais do grupo 11 possuem segunda e terceira energia de ionização menor que os metais do grupo 1, assim para estes metais mais de um estado de oxidação é possível. No caso do cobre o estado +1 e +2 são bem conhecidos, sendo o +3 e +4 encontrados somente na forma de complexos fluorados. Para a prata o estado de oxidação +2 é raro, o estado +3 é conhecido e também formado por complexos fluorados. Em relação ao ouro, dois estados de oxidação são encontrados: +1 (Au_2O) e +3 (Au_2O_3), sendo a segunda espécie mais estável. Entretanto, ao contrário dos outros elementos, o ouro é o único metal a não possuir energia de formação de óxidos negativa ($Au_2O_3 \Delta H_f = +19,3$ kJ/mol), que é outro fator determinante para sua baixa capacidade de quimissorção. Tanaka e Tamaru (1963) mostraram que a entalpia de quimissorção de diversas moléculas é linearmente relacionada com a entalpia de formação dos óxidos estáveis (*apud* BOND e THOMPSON 1999, BOND 2002).

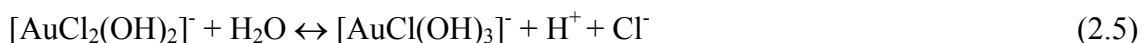
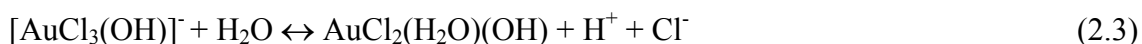
A coloração das partículas de ouro lembra mais o cobre que a prata, na qual sua coloração depende do tamanho de partícula, com os óxidos Au_2O , Au_2O_2 e Au_2O_3 apresentando as cores violeta, cinza esverdeado e marrom com pontos negro, respectivamente (Handbook of Chemistry and Physics, 2000).

2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Um dos principais fatores para obtenção de catalisadores a base de ouro ativos e seletivos é a escolha correta do método de preparo. Os métodos mais aplicados nesta síntese são a coprecipitação e deposição/precipitação, podendo ainda ser utilizados com sucesso o método da deposição química a vapor (OKUMURA et al. 1998), co-sputtering (KOBAYASHI et al. 1990) e adsorção de complexos fosfina (CHOUDHARY et al. 2002).

O método da deposição/precipitação vem sendo largamente empregado, pois pode ser aplicado em diferentes materiais. Outro ponto importante são as condições de síntese, sendo que os parâmetros mais significativos nas propriedades do catalisador final são o pH de síntese, cloro residual e temperatura de calcinação.

O pH de síntese da solução precursora de ouro (HAuCl_4) tem papel fundamental na atividade final do catalisador, ditando qual o complexo de ouro depositado, o teor máximo de ouro e a quantidade de cloro depositado (OH et al. 2002). O íon $[\text{AuCl}_4]^-$ pode formar diversos complexos dependendo do pH do meio, conforme pode ser visto na Figura 2.1. A avaliação foi realizada utilizando as etapas descritas nas equações (2.1-2.6), nos pHs 5, 7, 9 e 11 as principais espécies presentes são: $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, respectivamente. Assim, um dos principais papéis do pH é a transformação das espécies de ouro AuCl_4^- para o complexo $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ ($x = 1-3$) que se adsorvem na superfície do catalisador formando as espécies $\text{Au}(\text{OH})_3$, que são precursoras das nanopartículas de ouro (LEE e GAVRIILIDIS, 2002).



Na literatura, diversos trabalhos discutem que o ajuste do pH é baseado no ponto isoelétrico do suporte, tendo faixa ótima de trabalho entre 6-10 (HARUTA, 2004). Como visto, o ouro em solução encontra-se na forma de um complexo aniônico e como

consequência o método da deposição/precipitação não pode ser empregado em materiais com ponto isoelétrico muito baixo, pois a superfície do suporte carregada negativamente não permite a adsorção do complexo de ouro devido a repulsão eletrostática (WOLF e SCHÜTH, 2002). Em relação à quantidade máxima de ouro depositada, de forma geral esta decresce com o aumento do pH, uma vez que o complexo $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ é solúvel. WOLF e SCHÜTH (2002) determinaram a deposição máxima de ouro para o sistema Au/TiO₂ alcançando teores em torno de 70% de deposição.

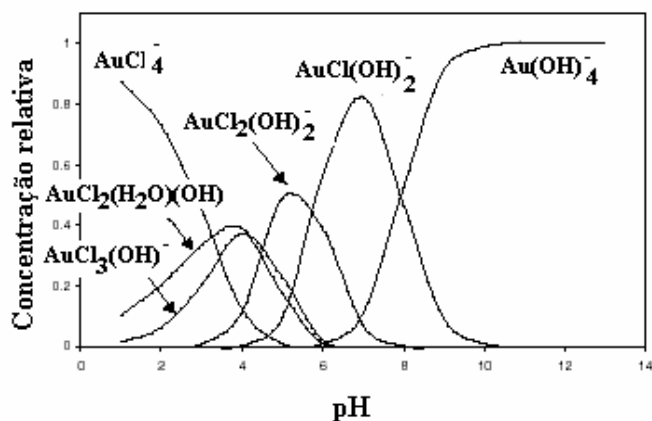


Figura 2.1. Equilíbrio relativo dos complexos de ouro numa solução $2,5 \times 10^{-3} \text{M}$ HAuCl_4 (LEE e GAVRIILIDIS, 2002).

O cloro residual atua negativamente no catalisador por dois mecanismos. Primeiro, nos processos de tratamento térmico o cloro aumenta a mobilidade dos átomos de ouro facilitando a sua aglomeração em temperaturas inferiores a 100°C. No segundo mecanismo, o cloro atua como veneno dos sítios ativos inibindo a atividade catalítica. Admite-se que os sítios ativos de ouro consistem de $\text{Au}^+ \text{-OH}^-$ ao redor dos átomos de ouro, assim o mecanismo de envenenamento ocorre pela adsorção do cloro sobre os átomos de ouro formando $\text{Au}^+ \text{-Cl}^-$. OH et al. (2002) afirmam que adsorção de cloro é inevitável, pois ocorre a adsorção competitiva entre o íon Cl^- e o complexo de ouro sobre a superfície do suporte. Assim, algumas medidas devem ser tomadas para minimizar sua deposição, como a otimização do pH, pois o teor de cloro residual está intimamente ligado com o pH de síntese, conforme pode ser visto na Figura 2.2.

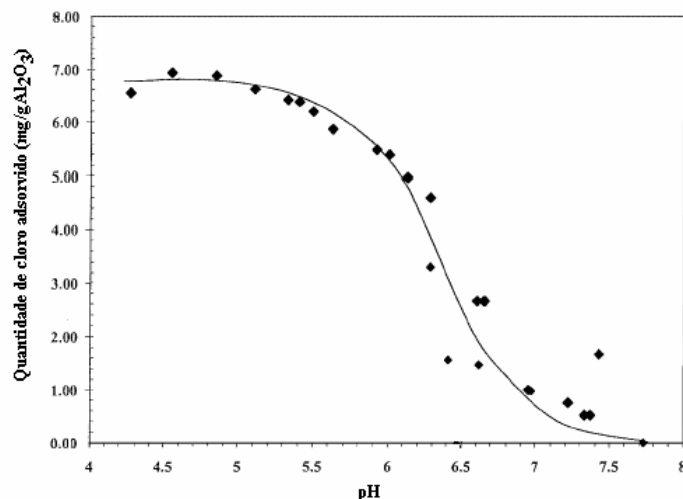


Figura 2.2. Quantidade de cloro adsorvida em função do pH, para o sistema Au/Al₂O₃ (OH et al. 2002).

Os sítios ativos envenenados pelo cloro podem ser regenerados aplicando um tratamento hidrotérmico, na qual os grupos hidroxilas são reconstruídos, ou utilizando citrato de magnésio como promotor, uma vez que este tem a capacidade de troca com o cloro evitando o envenenamento dos sítios e ainda pode atuar como âncora ajudando a estabilização das nanopartículas de ouro (HARUTA, 2004).

Diversas publicações na literatura afirmam que o aumento da temperatura de calcinação favorece o decréscimo da atividade catalítica devido à sinterização das partículas e ainda leva a perda de ouro por vaporização. Entretanto, PARK e LEE (1999) encontraram uma correlação direta entre a atividade catalítica e a transição das espécies Au(OH)₃ para Au₂O₃ e para Au⁰, que foi maximizada com o aumento da temperatura de calcinação. Logo um equilíbrio entre estes dois fatores deve ser utilizado para obtenção de catalisadores altamente ativos. Outro parâmetro de síntese fundamental é a escolha correta do agente precipitante. A utilização de NH₄OH ou uréia não é recomendado, pois favorecem uma distribuição de partículas muito ampla. O uso de NaOH ou KOH é preferível sobre NaCO₃ ou K₂CO₃, provavelmente pelo hidróxido ajustar o pH com menores quantidades que o carbonato, conseqüentemente levando uma menor força iônica da solução (HARUTA, 2004).

Comparado com o método da deposição/precipitação, o método tradicional da impregnação úmida possui algumas vantagens operacionais, como: simples e rápida operação, utilização mais eficiente dos precursores, poucos etapas, não possui etapa de filtração. Entretanto, a utilização desta técnica no preparo de catalisadores de ouro

possui diversos problemas. O alto teor de cloro residual, proveniente do precursor, aumenta a mobilidade dos íons ouro, e em conjunto com o baixo ponto de fusão deste metal, são as principais causas para aglomeração das partículas de ouro, devido à sinterização durante os tratamentos térmicos. LEE e GAVRIILIDIS (2002) estudaram a síntese de catalisadores de ouro suportados em alumina utilizando os métodos de impregnação úmida e seca. O pH de síntese apresenta papel fundamental no método da impregnação. A utilização de ambientes básicos (pH = 11) ou ácidos (pH = 5) resulta na obtenção de catalisadores pouco ativos e com rápida taxa de desativação. Os autores observaram ainda nenhuma diferença na atividade catalítica devido ao efeito do método de impregnação obtendo resultados praticamente idênticos. HARUTA et al. (1993) estudaram a síntese de 2% Au/TiO₂ preparado via impregnação úmida. Os autores observaram grandes aglomerados de partículas de ouro na superfície do catalisador, maiores que 25-30 nm. Resultados semelhantes também foram observados por LIN e VANNICE (1993) estudando catalisadores 1% Au/TiO₂, obtendo partículas variando entre 10-30 nm e ZANELLA et al. (2002), estudando catalisadores 1% Au/TiO₂, prepararam catalisadores com tamanho de partícula superior a 10 nm.

Para contornar este problema DELANNOY et al. (2006) propuseram a lavagem do catalisador em solução de amônia após o processo de impregnação e secagem. Nenhuma perda significativa de ouro suportado para a solução foi observada e teores inferiores a 200 ppm de cloro foram obtidos. Por este método DELANNOY et al. (2006) obtiveram partículas de ouro apenas ligeiramente maiores, quando comparados a catalisadores sintetizados pelo método da deposição/precipitação. Apesar desta pequena diferença o T.O.F. destes catalisadores é aproximadamente duas vezes menor que os preparados pelo método da deposição/precipitação. A lavagem dos catalisadores impregnados com amônia resulta na troca dos íons cloro por íons amino levando a formação de complexo hidroxiamino e não hidróxido, geralmente obtidos pelo método deposição/precipitação. Esta diferença de precursores pode ser a causa da baixa atividade catalítica que se reflete no baixo grau de cobertura do CO, observado por análises de DRIFTS.

LI et al. (2006) também verificaram a eficiência da utilização da amônia para a remoção dos íons cloro em catalisadores preparados pelo método da impregnação foi observada atividade catalítica significativamente menor quando comparados aos catalisadores preparados pelo método da deposição/precipitação.

2.3 PRINCIPAIS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS PARA CATALISADORES A BASE DE OURO

2.3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA

A determinação do tamanho médio e da distribuição do tamanho de partícula metálica é um fator importantíssimo para se justificar a atividade catalítica obtida quando se utilizam catalisadores a base de ouro. O método tradicional de quimissorção com CO e H₂ não é recomendado na literatura, devido ao baixo poder de quimissorção das partículas de ouro e ainda quando o catalisador é suportado em óxidos redutíveis há problemas pelo spillover do hidrogênio. Uma alternativa para se avaliar comparativamente o tamanho médio de partícula numa série de amostras foi proposta por GRUNWALDT et al. (1999) utilizando medidas de espectrometria no ultravioleta visível (DRS). O tamanho médio de partícula é correlacionado com a banda em 500 nm, características das partículas metálicas de ouro, o aumento da intensidade desta banda ou o seu deslocamento para número de onda mais alto são resultantes de partículas de maiores tamanhos.

YAN et al. (2004, 2005) estudaram a utilização da técnica de DRX para a caracterização de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa modificada com titânia. A identificação do pico dos cristais de ouro se deu pela diferença do difratograma da amostra com ouro e seu suporte, com o estado da fase óxida identificado utilizando os perfis teóricos das espécies de Au⁰ e Au₂O₃ (Figura 2.3). Com esses procedimentos pode-se identificar o tamanho médio de partícula de ouro entre 0,8-1 nm, dados confirmados por microscopia eletrônica de transmissão com amostra estando no estado Au₂O₃.

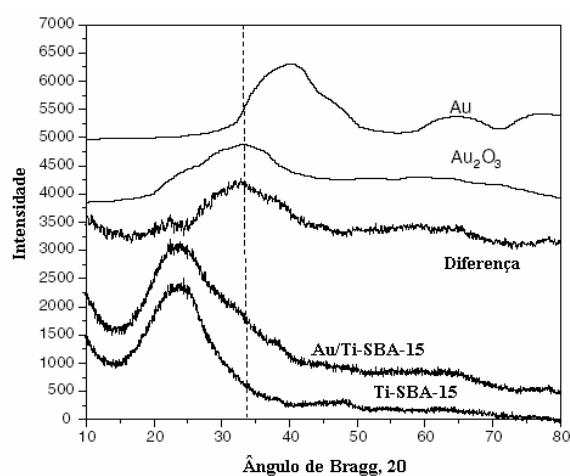


Figura 2.3. Perfis de DRX para amostra nanosuportadas de ouro. (YAN et al. 2005)

Vale ressaltar que a técnica de DRX sofre duas principais restrições: somente empregada em materiais cristalinos e o tamanho de partícula deve ser suficientemente grande para produzir picos bem definidos. O uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET) é a técnica ideal a ser empregada para o cálculo do tamanho das partículas de ouro. Com esta técnica pode-se calcular também a distribuição do tamanho de partícula e assim, avaliar se o tamanho médio é representativo para a amostra, ou seja, se a amostra apresenta uma distribuição unimodal de tamanhos de partículas, como mostrado na Figura 2.4.

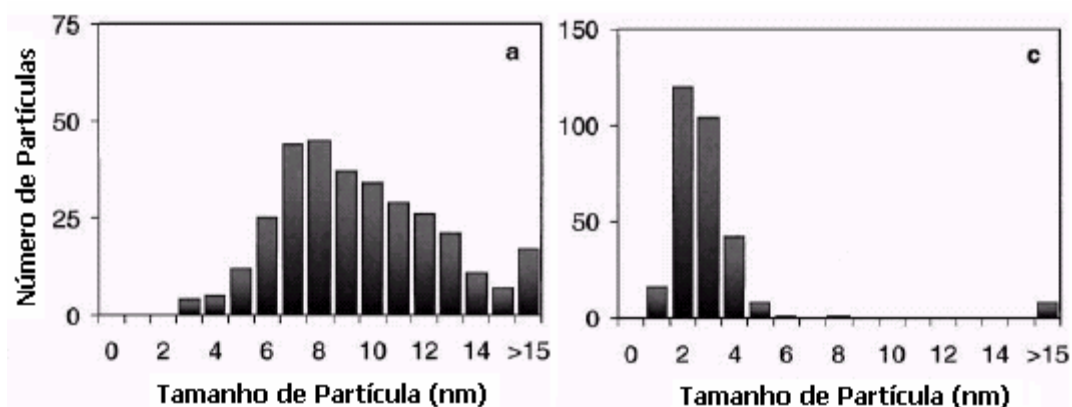


Figura 2.4. Distribuição do tamanho de partículas para os catalisadores (a) Au/Al₂O₃ e (C) Au/MnO_x/MgO/Al₂O₃ (GRISEL e NIEUWENHUYS, 2001).

Como dito anteriormente, o cloro residual proveniente do precursor de ouro provoca a aglomeração das partículas metálicas sendo que OH et al. (2002) avaliaram este efeito utilizando o sistema 2%Au/Al₂O₃. A adição de 0,3% Cl⁻ provoca o aparecimento de grandes clusters de ouro isolados, com o tamanho médio de partícula aumentando de 8 nm para 11,2 nm. O aumento de 3 nm no tamanho médio de partícula pode parecer irrelevante, entretanto, a distribuição de tamanho torna-se bimodal (Figura 2.5) com uma grande quantidade de partículas entre 11-19 nm e algumas maiores de 27 nm, mostrando que este diâmetro médio (11,2 nm) não é representativo para a amostra. O cloro estaria portando provocando o alargamento do perfil de distribuição de partículas.

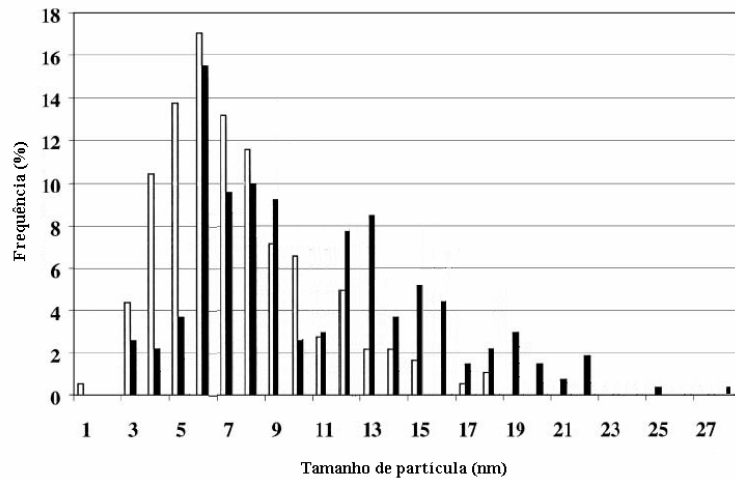


Figura 2.5. Distribuição do tamanho de partículas para o sistema 2%Au/Al₂O₃ sem cloro (□) e com 0,3%pp de cloro (■) (OH et al. 2001).

DOBROSZ et al. (2005), estudando catalisadores de ouro suportados em aluminato de magnésio, obtido pela decomposição térmica de hidrotalcitas, também avaliaram o efeito do cloro residual no tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas. Três diferentes métodos de remoção do cloro foram analisados (lavagem com água quente, lavagem com amônia e em seguida com água e lavagem com amônia), com os resultados mostrados na Figura 2.6.

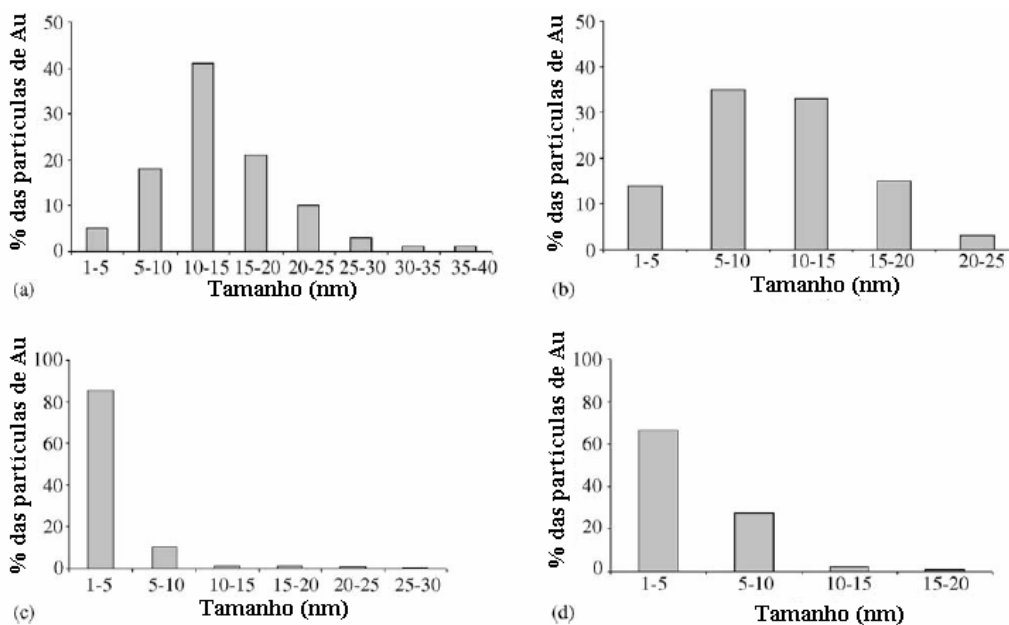


Figura 2.6. Influência do método de remoção de cloro residual no tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas (a) sem lavagem, (b) lavagem com água quente, (c) lavagem com amônia e em seguida com água e (d) lavagem com amônia (DOROSZ et al. 2005).

Todas as propostas de lavagem mostraram-se eficazes para a remoção do cloro alcançando níveis menores que 200 ppm. Entretanto, dependendo do procedimento, diferentes tamanhos e distribuições de tamanhos de partículas foram obtidas. A Figura 2.6 (a) mostra o histograma das amostras não lavadas é bastante ampla, com tamanhos entre 1-40 nm, resultando num diâmetro médio de 16,7 nm. Os procedimentos de lavagem restringiram significativamente a distribuição do tamanho de partículas variando agora entre 1-25 nm e diâmetro médio de partícula de 12,8 nm, 6,1 nm e 4,2 nm, respectivamente, para lavagem com água, lavagem com amônia e água e lavagem com amônia. Vale ressaltar que apesar do procedimento com amônia resultar em um menor tamanho de partícula, esta pode interagir com os sítios ativos de ouro ou provocar mudanças no suporte que levam a menor atividade catalítica.

A temperatura de calcinação é outro fator significativo no tamanho final da partícula de ouro. BOCCUZZI et al. (2001), estudando o sistema Au/TiO₂, avaliaram este efeito em três diferentes temperaturas (200 °C, 300 °C e 500°C). O diâmetro e distribuição do tamanho de partículas obtidas por MET não revelaram diferenças significativas para as amostras calcinadas a 200°C e 300°C (tamanho médio ~2,4 nm e distribuição entre 1-4 nm). Entretanto, a utilização da temperatura de calcinação igual a 500°C provoca o aumento de 4 vezes no tamanho médio de partícula, com a distribuição variando entre 6-20 nm. WOLF e SCHÜTH (2002) realizaram um estudo sistemático, concluindo que a dispersão metálica não é influenciada pela taxa de aquecimento, mas somente pela temperatura de calcinação. A 200°C, obteve-se a melhor dispersão metálica com diâmetro de partícula em torno de 2 nm. Para temperatura de 300°C o diâmetro de partícula variou entre 4-8 nm e para temperaturas de 400-500°C, partículas entre 10-15 nm.

2.3.2 ESTADO DE OXIDAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE OURO

Uma vez que o ouro é o único elemento metálico que não possui óxidos estáveis (Au₂O₃ metaestável), a determinação do estado de oxidação mais ativo para a reação da oxidação seletiva do CO é bastante controverso na literatura. HARUTA et al. (1993) afirmam que é imprescindível a presença de ouro metálico para a reação ocorrer, sendo este a fase mais ativa. COSTELLO et al. (2002) discutem que o estado do ouro mais ativo é o Au⁺¹, enquanto PARK e LEE (1999) atribuem a atividade catalítica às espécies Au⁺³.

PARK e LEE (1999) avaliaram a influência da temperatura de calcinação no estado de oxidação do ouro para catalisadores Au/Fe₂O₃ utilizando XPS (Figura 2.7). Para a amostra calcinada a 100°C dois picos são observados, com energia de ligação 4f_{7/2} e 4f_{5/2} de 86,5 eV e 90,1 eV, respectivamente, característicos da fase Au₂O₃. O aumento da temperatura de calcinação para 200°C promove o aparecimento de três picos com as energias características das espécies Au⁰ e Au₂O₃. Enquanto na temperatura de calcinação de 300°C foram encontrados as energias de ligação 4f_{7/2} e 4f_{5/2} de 84,3 eV e 87,9 eV, respectivamente, característicos das espécies Au⁰. Assim pode-se concluir que o aumento da temperatura de calcinação proporciona o aparecimento das espécies metálicas pela redução das espécies Au⁺³.

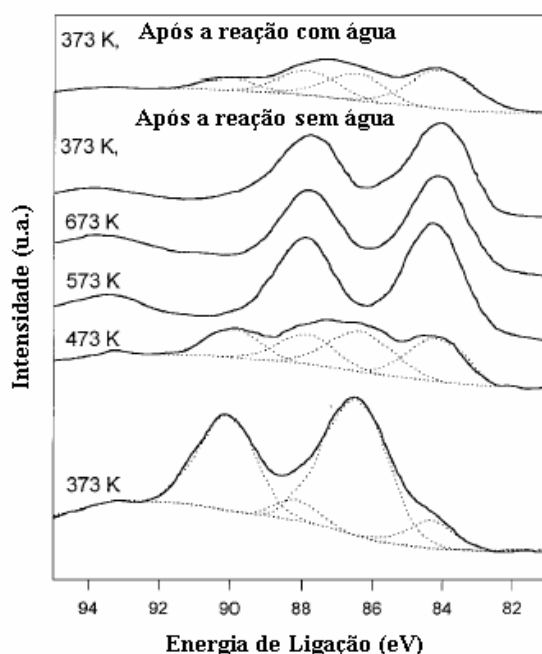


Figura 2.7. Influência da temperatura de calcinação e condições de reação no estado de oxidação do ouro dos catalisadores Au/Fe₂O₃ avaliado por XPS (PARK e LEE 1999).

Alguns resultados da literatura sugerem que a adição de água na corrente de alimentação favorece o aumento da atividade e estabilidade catalítica para reação de SELOX. PARK e LEE (1999) também avaliaram este efeito observando o estado de oxidação das partículas de ouro. Os testes foram realizados com as amostras calcinadas a 100°C, sendo que a espécie predominante no teste realizado sem a adição de água na corrente de alimentação (CO + O₂ + H₂ + N₂) é Au⁰. Após os testes com água na corrente de alimentação, aproximadamente 40% do ouro permanece na forma Au₂O₃. Assim, o

papel da água é impedir a redução das partículas de ouro durante a reação, com os autores concluindo que a espécie Au^{+3} é fase mais ativa do catalisador.

SCHUMACHER et al. (2003), estudando catalisadores Au/TiO_2 , avaliaram três diferentes métodos de calcinação. O primeiro tradicional (10% O_2/N_2 a 400°C por 30 min), o segundo a 120°C com N_2 por 12h e o terceiro a 200°C com N_2 . A partir da análise de XPS foi observado que na amostra somente seca (segundo procedimento) a fase predominante do ouro é o Au^{+3} , enquanto para os outros dois procedimentos a fase predominante é a metálica. Além disso, os autores relataram que o procedimento de redução proporciona um decréscimo no tamanho das partículas de ouro. É interessante ressaltar que alguns autores na literatura discutem que o procedimento de redução leva à diminuição do tamanho de partícula metálica através de um rearranjo sobre a superfície. Uma outra hipótese é que após a síntese do catalisador comumente existem três diferentes espécies de ouro na amostra (Au° , AuO e Au_2O_3) como o diâmetro do átomo Au° é menor que os dos óxidos de AuO e Au_2O_3 , após a redução ocorre o decréscimo dos grãos metálicos pela saída dos átomos de oxigênio.

DENG et al. (2005), estudando o sistema Au/CeO_2 promovido com gadolínio, avaliaram a capacidade redox das amostras pela reversibilidade do estado de oxidação das partículas metálicas, que pode explicar um dos mecanismos de desativação das amostras de ouro. Para isto, tomou-se como base os resultados de TPR que são mostrados na Figura 2.8. A amostra foi reduzida a 400°C com mistura de 20% H_2/N_2 e em foram feitos fazendo ciclos de oxidação com mistura 20% O_2/N_2 a 350° por 30 min. Picos em temperaturas inferiores a 50°C são atribuídos a “redução” das partículas metálicas Au° , que possuem oxigênio levemente adsorvido, picos em temperaturas superiores são atribuídos a redução das espécies AuO e Au_2O_3 (AuO em menor temperatura que Au_2O_3). Como visto, a amostra não possui Au° pela ausência do pico a baixa temperatura, sendo formada apenas por ouro catiônico. Após o primeiro ciclo redox ocorre uma mudança irreversível da superfície, vista pelo menor consumo de hidrogênio no ciclo seguinte, entretanto, a partir do segundo ciclo ocorre a estabilização do processo. Esta diminuição inicial do ciclo redox pode ser uma das causas da perda de atividade dos catalisadores de ouro com o tempo de reação. A mudança irreversível da superfície pode ser interpretada como a sinterização das partículas de ouro, devido à utilização de temperatura superior a 300°C (KONOVA et al 2004).

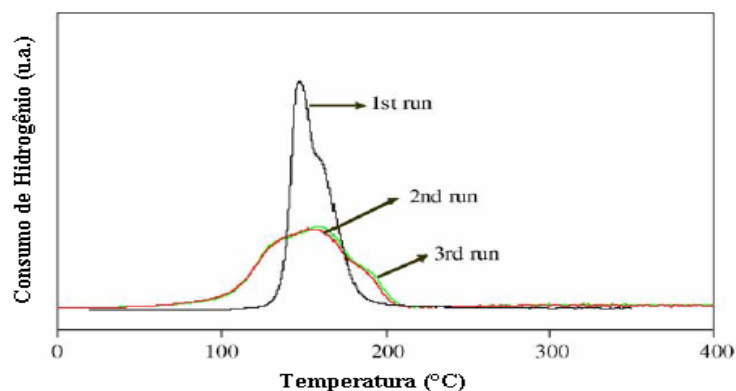


Figura 2.8 Resultados de TPR para o sistema Au/CeO₂ promovido com Gd, para o estudo da reversibilidade do ciclo redox (DENG et al. 2005).

2.3.3 SÍTIOS DE ADSORÇÃO

Como visto, o ouro bulk não possui a capacidade de quimissorver moléculas sendo assim um mau catalisador. Entretanto, a sua dispersão em escala nanométrica sobre óxidos lhe confere a capacidade de adsorver moléculas sendo agora um potente catalisador para diversas reações. Na reação de oxidação seletiva do CO a grande dúvida que ainda persiste a esse respeito é descobrir como o CO se adsorve e qual é verdadeiramente o sítio ativo que catalisa a reação e porque ocorre sua desativação. Para isto muitos trabalhos utilizam dados de DRIFTS ou FT-IR.

SCHUMACHER et al. (2004), estudando catalisadores Au/TiO₂, não observaram diferenças significativas nos espectros da amostra quando calcinada e reduzida; somente uma pequena variação na região em torno de 1445 cm⁻¹, correspondente a região dos carbonatos, para a amostra reduzida. A avaliação das espécies adsorvidas e o efeito da presença de hidrogênio foram verificados com o procedimento iniciando com os testes na ausência de hidrogênio (1kPa CO, 1kPa O₂, N₂ balanço). Foi observado a presença de CO adsorvido linearmente sobre as espécies de ouro pelas bandas em 2118 cm⁻¹ e 2173 cm⁻¹. A formação na fase gasosa de CO₂ também foi verificada pelas bandas 2361 e 2338 cm⁻¹. É interessante mostrar que o grau de cobertura do CO (avaliado pelo aumento de suas respectivas bandas) aumenta com o tempo de reação, e simultaneamente a formação de CO₂ decresce, até a desativação do catalisador. Esse é um típico processo de desativação através da cobertura das partículas de ouro pelas espécies carbonatos, bicarbonatos e formiatos, conforme verificado pelo aparecimento e crescimento destas espécies na superfície do catalisador pelas bandas

(1350 e 1700 cm^{-1}), (1585 e 1690 cm^{-1}) e (2875 e 2953 cm^{-1}), respectivamente. Quando o hidrogênio é inserido na corrente reacional o pico em 2112 cm^{-1} , referente à adsorção linear de CO sobre as partículas de ouro, é intensificado, na qual o aumento do tempo de reação provoca o decréscimo da intensidade das bandas de CO e CO₂. SCHUBERT et al.(2004), estudando Au/Fe₂O₃, relacionaram a decomposição das espécies carbonatos e formatos realizada pela transformação para bicarbonatos menos estáveis, conforme mostrado na Figura 2.9. O espectro (a) mostra o perfil do catalisador somente seco com N₂, com bandas na região de 1000-2200 cm^{-1} , características da formação de espécies carbonato. Na presença de H₂ e O₂ na corrente reacional (espectro d) o espectro muda totalmente, ocorrendo a formação de água, evidenciado pela banda a 3620 cm^{-1} , e o aparecimento de um sinal muito intenso em 1775 e 1660 cm^{-1} e outro negativo 1455 cm^{-1} , característicos das espécies bicarbonatos.

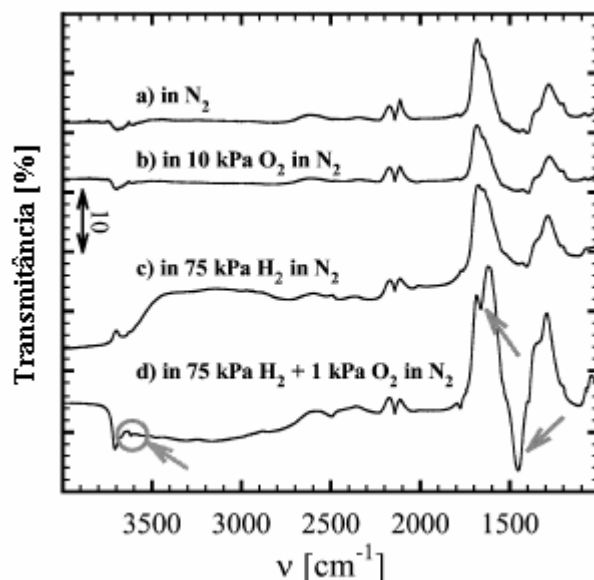


Figura 2.9. Decomposição das espécies carbonatos e formatos pela reação com hidroxilas superficiais (SCHUBERT et al. 2004).

O mecanismo de desativação do catalisador não pode ser avaliado da mesma forma que nos testes com ausência de H₂. Nas respectivas posições das espécies carbonato e formato picos negativos foram observados e interpretados como a decomposição destas espécies pela reação com hidroxilas superficiais formadas pela oxidação do hidrogênio. Na presença de H₂ o processo de desativação pode ser relacionado com o bloqueio da superfície por moléculas de água geradas durante a reação e verificadas pelo aumento de sua banda com o tempo de reação. Assim

podemos resumir que a atividade e estabilidade dos catalisadores de ouro em presença de hidrogênio na reação de oxidação do CO são aumentadas devido à inibição da formação das espécies de carbono sobre a superfície do catalisador. Entretanto, pode ocorrer a deposição de água na superfície da amostra, sendo um mecanismo de desativação.

A interação do CO com as partículas de ouro foi investigada por BOCCUZZI et al. (2001) estudando catalisadores de Au/TiO₂ por FTIR-90K. O aparecimento da banda em 2100 cm⁻¹ foi associada à quimissorção do CO sobre sítios metálicos, com as bandas em 2102 cm⁻¹ e 2098 cm⁻¹ atribuídas a adsorção do CO no topo e na interface das partículas de ouro, respectivamente.

2.4. CATALISADORES DE OURO PARA A REAÇÃO DE SELOX

Ao longo dos anos, catalisadores de ouro vêm sendo caracterizados por apresentarem baixa atividade catalítica. Entretanto, devido ao aperfeiçoamento das técnicas de preparo e caracterização foi possível confeccionar catalisadores nanosupportados (diâmetro médio das partículas de ouro variando entre 2-5 nm) que proporcionaram avanços significativos em termos atividade e seletividade catalítica. Catalisadores de ouro nanosupportados em óxidos apresentam um alto potencial na reação de SELOX, pois além de serem economicamente mais viáveis (o preço do ouro- US\$9/g é inferior a Pt ou Pd- US\$14/g), apresentam atividade e seletividade superiores aos catalisadores tradicionais de platina, atuando em temperaturas inferiores a 150 °C (HARUTA e DATE, 2001).

A atividade dos catalisadores de ouro é fortemente dependente do tamanho das partículas de ouro, da natureza do suporte e das propriedades da interface metal-suporte. Dessa forma, uma criteriosa caracterização dos catalisadores obtidos, a partir de diferentes métodos de preparação, e a comparação de suas atividades catalíticas são fundamentais ao entendimento da relação entre método de preparação, estrutura e atividade catalítica. HARUTA (1997) observou que o TOF para oxidação do CO aumenta com a diminuição do diâmetro médio de partícula já que a adsorção do CO ocorre preferencialmente em sítios defeituosos. Em relação a suportes redutíveis para obter alta atividade é necessária também a maximização da interface metal-suporte, pois uma das rotas reacionais ocorre através do CO adsorvido nas partículas de ouro com o oxigênio proveniente do suporte (HARUTA e DATE, 2001).

Os trabalhos da literatura reportam uma grande dificuldade para produção de partículas nanométricas de ouro sobre Al_2O_3 , além disso, quando se tem sucesso na síntese ainda há o problema da baixa interação entre ouro e suporte. Geralmente nanopartículas de ouro altamente ativas possuem forma semi-esférica com baixo nível de coordenação. Já na síntese de catalisadores de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as partículas se encontram na forma esféricas ou hexagonais com maior nível de coordenação, que são partículas mais sensíveis ao processo de aglomeração, seja pelo efeito da temperatura ou cloro residual. Entretanto, a inserção de MgO proporciona uma alta dispersão e estabilização dos átomos de ouro na forma de nanopartículas, conforme visto no trabalho BETHKE e KUNG (2000).

BETHKE e KUNG (2000) estudaram catalisadores $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovidos com citrato de magnésio. A deposição do ouro sobre a alumina foi feita pelo método da deposição/precipitação com o ácido $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Após a deposição do ouro, uma solução de citrato de magnésio na razão Mg/Au 1,55 foi adicionada, sob agitação e pH constante de 5,4. O tempo de contato entre a solução de citrato de magnésio e o $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi variado resultando assim em diferentes catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados com as amostras calcinadas, utilizando carga de 48% H_2 , 1% CO , 0,5% O_2 e He balanço, vazão total de 90 mL/min e 0,02g de catalisador diluído em 0,5 g de carbetto de silício. Os resultados das caracterizações (DRX e DRS) mostraram que a inserção do citrato de Mg provoca a diminuição das partículas de ouro, sendo que o melhor catalisador (30 minutos de contato entre citrato de Mg e $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) tem partículas variando entre 3-9 nm e o pior (sem citrato) com partículas entre 9-18 nm. A diminuição da partícula de ouro pode ser atribuída à forte ligação do citrato com o íon Au^{3+} . Na solução de preparação o cloro do complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ é trocado por moléculas ou grupos hidroxilas, a condensação dos grupos hidroxilas entre diferentes complexos leva à formação de grandes clusters de ouro. Quando os íons citrato estão em solução devido à sua forte interação com as espécies Au^+ eles competem com os grupos hidroxilas para a coordenação dos átomos de ouro, trocando algumas hidroxilas ligadas, resultando na quebra dos clusters de ouro e formação de nanopartículas (BETHKE e KUNG, 2000). A Figura 2.10 apresenta os resultados obtidos por MET, na qual percebe-se a melhor dispersão das partículas de ouro da amostra $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (com citrato de Mg/30 min) em relação a $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (com citrato de Mg/1 h). Em relação aos resultados catalíticos um fraco desempenho tanto na atividade para conversão de CO quanto na seletividade em CO_2 foi obtido, com os valores máximos alcançados pelo

melhor catalisador ficando em torno de 35% para a atividade e 45% para a seletividade na temperatura de 100 °C.

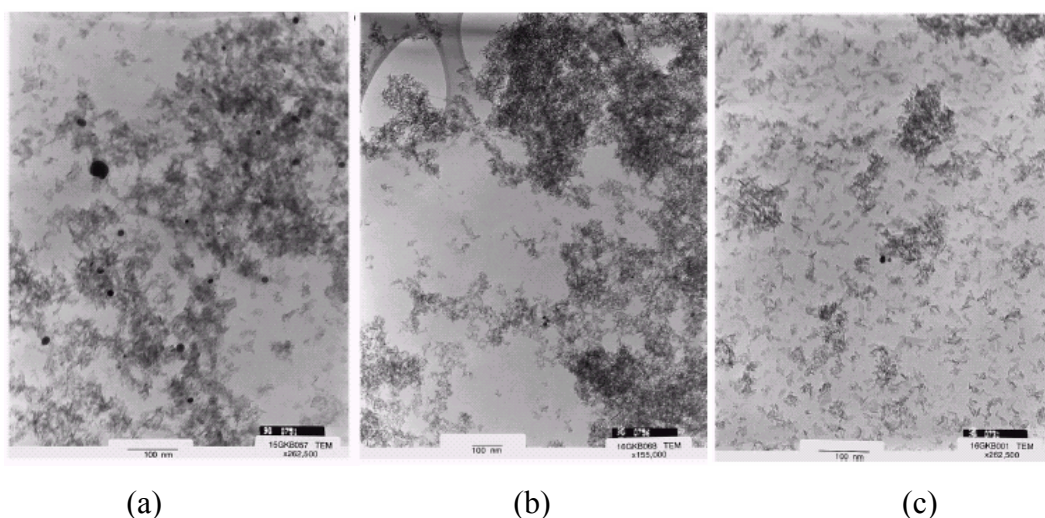


Figura 2.10. Resultados de TEM para as amostras. (a) Au/Al₂O₃, (b) Au/Al₂O₃ (com citrato de Mg/1 h) e (c) Au/Al₂O₃ (com citrato de Mg/30 min) Bethke e Hung (2000).

GRISEL e NIEUWENHUYS (2001) e GRISEL et al. (2002) também estudaram catalisadores Au/Al₂O₃ promovidos com MO_x (MgO, MnO_x e FeO_x). Os catalisadores foram preparados pela impregnação seca do óxido metálico sobre a alumina, com o sólido obtido sendo seco a 80 °C por 16 h e calcinado por 2 horas sob fluxo de oxigênio na temperatura de 400 °C. Em seguida o ouro foi inserido nas amostras pelo método da deposição/precipitação na temperatura de 70 °C, agitação e pH crescente até 8, utilizando o HAuCl₄.xH₂O como precursor de ouro e uréia como agente precipitante. No final desta etapa as amostras foram secas e calcinadas a 300 °C por 2 h sob fluxo de oxigênio. Os catalisadores apresentaram um teor de 5% de ouro onde a razão Au:M foi mantida em 1:5. Os testes catalíticos foram realizados com as amostras reduzidos sob fluxo de 4% H₂/He na temperatura de 300 °C por 30 min, na faixa de temperatura 25-300 °C e GHSV = 2500 h⁻¹. A caracterização do tamanho de partículas foi realizada por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, com os dados obtidos mostrados na Tabela 2.2 O catalisador Au/MgO/Al₂O₃ apresentou a distribuição de tamanho de partícula mais uniforme e partículas menores (Figura 2.11), além disso os dados de DRX mostraram que todas as amostras apresentaram Au metálico.

Tabela 2.2 Tamanho de partículas para os catalisadores Au/Al₂O₃.

Catalisador	% Au	Tamanho Médio de Partícula (nm)	
		DRX	HRTEM
Au/Al ₂ O ₃ ^a	5,0	3,1	3,6±1,4
Au/MgO/Al ₂ O ₃ ^a	5,0	2,1	2,2±1,0
Au/MnO _x /Al ₂ O ₃ ^a	4,8	9,8	9,2±2,7
Au/MnO _x /MgO/Al ₂ O ₃ ^a	4,9	17,4	2,7±1,0
Au/FeO _x /MgO/Al ₂ O ₃ ^b	-	-	3,2 ± 1,4

a → GRISEL e NIEUWENHUYS (2001); b → GRISEL et al. (2002).

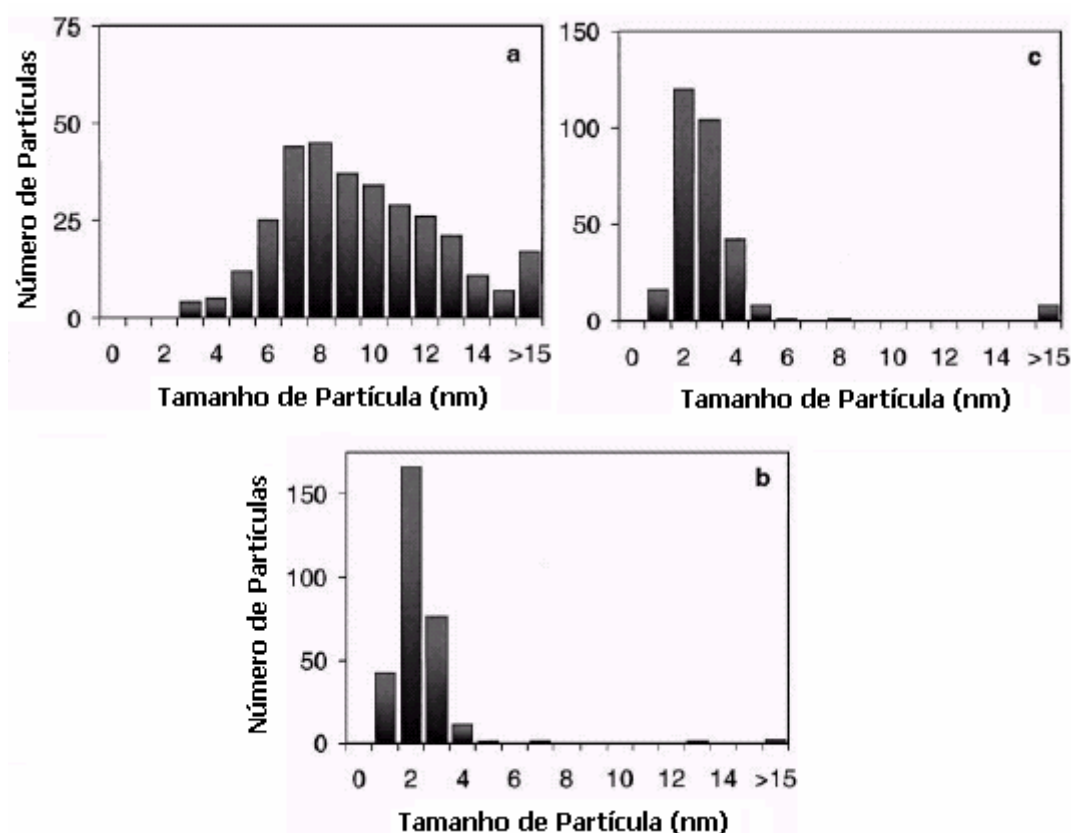


Figura 2.11. Distribuição do tamanho de partículas para os catalisadores (a) Au/Al₂O₃, (b) Au/MgO/Al₂O₃ e (c) Au/MnO_x/MgO/Al₂O₃. (GRISEL e NIEUWENHUYS 2001).

Os testes catalíticos com as amostras calcinadas e reduzidas mostraram que as espécies de ouro metálico possuem maior atividade catalítica, com os catalisadores Au/FeO_x/MgO/Al₂O₃ e Au/MnO_x/MgO/Al₂O₃ apresentando os melhores desempenhos, tanto para a atividade quanto para seletividade, atuando em temperaturas inferiores a 100 °C (Figura 2.12). Os promotores MgO, MnO_x e FeO_x atuam diferentemente, atribuindo características específicas aos catalisadores. O MgO provoca a diminuição das partículas de

ouro através da imobilização das partículas de ouro em solução impedindo a formação de grandes clusters na forma de $\text{Au}(\text{OH})_3$. Os óxidos MnO_x e FeO_x agem aumentando a atividade e seletividade catalítica das amostras, através da criação de uma quantidade maior de oxigênios que podem participar da reação via suporte, além de bloquear parcialmente os sítios ativos contidos em $\text{Au}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que possuem uma maior reatividade para a oxidação do H_2 .

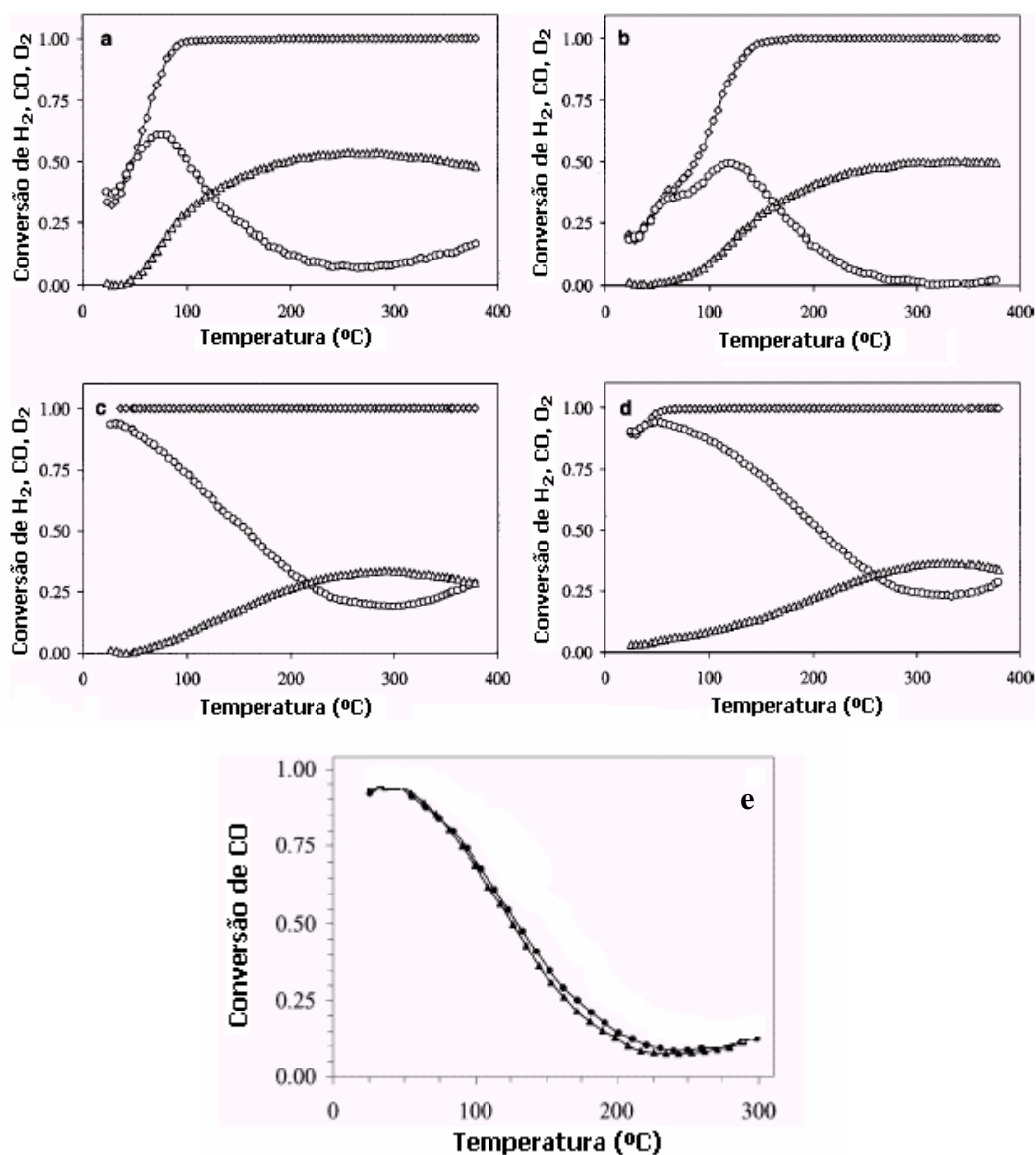


Figura 2.12. Conversão de CO (O), H_2 (Δ) e O_2 (\diamond) em função da temperatura (a) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Au}/\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Au}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{Au}/\text{MnO}_x/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (e) $\text{Au}/\text{FeO}_x/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\bullet \rightarrow \text{O}_2/\text{CO}=1$; $\blacktriangle \rightarrow \text{O}_2/\text{CO}=2$). Carga reacional: $\text{H}_2:\text{CO}:\text{O}_2$ (4:2:1) representando 4% do volume total balanceado em He (a, b,c e) e 70% H_2 , 29 % He, 1,2% $\text{CO} + \text{O}_2$ $\text{O}_2/\text{CO} = 4$ (GRISEL e NIEUWENHUYTS, 2001 e GRISEL et al. 2002).

SCHUBERT et al. (2001a) realizaram um estudo comparativo entre óxidos redutíveis avaliando a influência do suporte sobre a atividade e seletividade. Os autores utilizaram os métodos da co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP) ou impregnação (IMP) e o ácido $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para o preparo dos catalisadores. Observou-se que todos os métodos são eficazes na produção de nanopartículas, com destaque especial ao método da deposição/precipitação, que gerou os menores diâmetros. Em relação à atividade para conversão de CO, diferenças significativas foram observadas, conforme pode ser visto na Figura 2.13. Os catalisadores $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (I), $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (II), $\text{Au}/\text{TiO}_2^{\text{reduzido}}$ e $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ apresentaram as maiores atividades iniciais, com a amostra $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ tendo a maior desativação. Os catalisadores Au/TiO_2 e $\text{Au}/\text{Ni}_2\text{O}_3$ mostraram atividade moderada porém com maior estabilidade após 1000 min de reação. Já o catalisador Au/MnO_2 apresentou a menor atividade, podendo assim ordenar os catalisadores em relação à atividade e seletividade após 1000 min de reação da seguinte forma:

- Atividade

$$\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (I)} \approx \text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (II)} > \text{Au}/\text{TiO}_2^{\text{reduzido}} > \text{Au}/\text{TiO}_2 \approx \text{Au}/\text{CeO}_2 > \text{Au}/\text{Ni}_2\text{O}_3 \\ > \text{Au}/\text{SnO}_2 > \text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4 \gg \text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{Mg(OH)} > \text{Au}/\text{MgO} > \text{Au}/\text{MnO}_2.$$

- Seletividade

$$\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ (75-80\%)} > \text{Au}/\text{Mg(OH)} \text{ (70\%)} > \text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (I)} \text{ (60-65\%)} \approx \text{Au}/\text{MgO} \\ \text{(65\%)} > \text{Au}/\text{Ni}_2\text{O}_3 \approx \text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Au}/\text{CeO}_2 \text{ (55-60\%)} > \text{Au}/\text{TiO}_2 \text{ (45-50\%)} > \text{Au}/\text{SnO}_2 \\ \text{(30-35\%)}$$

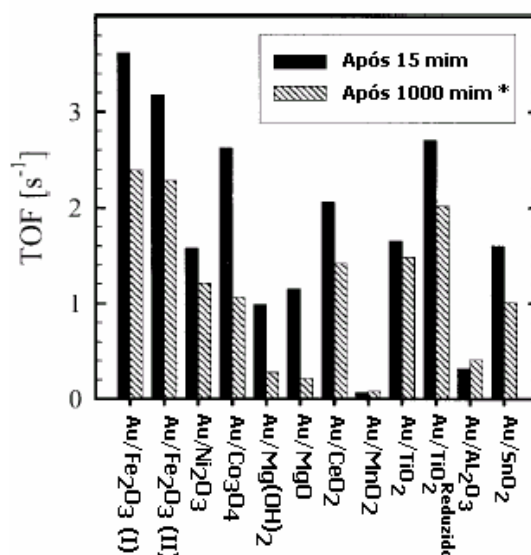


Figura 2.13. TOF para os diferentes catalisadores na oxidação ideal (1 kPa CO, 1 kPa de O₂, 75 kPa H₂e N₂ balanço) e 80 °C (SCHUBERT et al. 2001a)

A literatura de catalisadores de ouro suportados sobre óxido de zircônio é bastante restrita. GRUNWALT et al. (1999) realizaram um estudo comparativo entre catalisadores Au/TiO₂ e Au/ZrO₂ preparados pela decomposição de colóides, formados pela reação entre o HAuCl₄ e (cloreto de hidroximetil fosfônio). Em relação ao tamanho das partículas de ouro, ambas as amostras mostram-se altamente dispersas com diâmetro médio de partícula de 2 nm, determinado por HRTEM. Já os dados catalíticos das amostras calcinadas e não-calcinadas mostram-se bastante distintos. A amostra suportada em titânia não calcinada se mostrou mais ativa, enquanto as amostras suportadas sobre zircônia mostram-se inativas. A grande diferença entre as amostras Au/ZrO₂ e Au/TiO₂ foi observada nas espécies de carbono adsorvido, na qual a amostra suportada sobre zircônia mostrou bandas para carbonatos em altas frequências, evidenciando assim a maior força de adsorção do CO. Em relação a forma das partículas de ouro, as amostras suportadas em zircônia possuindo geometria hexagonal e para as amostras suportadas em titânia semi-esféricas.

ROSSIGNOL et al. (2005) também realizaram um estudo comparativo entre catalisadores de ouro suportados em zircônia e titânia, que foram preparados pelo método da deposição por laser. Os resultados catalíticos mostraram que a amostra Au/TiO₂ é a mais promissora para a utilização na reação de oxidação seletiva, possuindo maior atividade nos testes de oxidação total e seletiva do CO e menor atividade para oxidação total do hidrogênio, conforme pode ser visto na Figura 2.14.

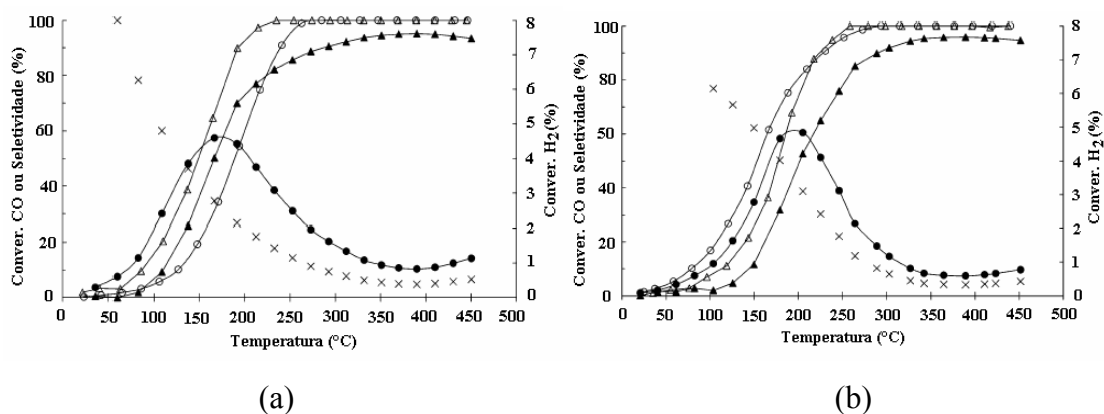


Figura 2.14. Conversão de CO e H₂ e seletividade em função da temperatura (a) Au/TiO₂ e (b) Au/ZrO₂. (O) conversão total de CO (CO + O₂); (Δ) conversão total de H₂ (H₂ + O₂); (●) conversão de CO; (▲) conversão de H₂ e (x) seletividade (ROSSIGNOL et al. 2005).

O método de preparação de catalisadores Au/TiO₂ foi investigado por BAMWENDA et al. (1997), avaliando as técnicas de deposição/precipitação (DP), impregnação (IM) e fotodeposição (FD). A atividade catalítica mostrou-se fortemente dependente do método de preparo, sendo influenciada principalmente pela morfologia das partículas de ouro. A amostra sintetizada pelo método DP mostrou tamanho médio de partícula igual a 2,9 nm e forma semi-esférica, que proporciona a maior interação metal-suporte e maximização do perímetro metal-suporte, aumentando com isso a atividade catalítica.

BOCCUZZI et al. (2001) avaliaram a influência da temperatura de calcinação na atividade catalítica para catalisadores 1% Au/TiO₂. Nas temperaturas de 473K e 573K não foram observadas mudanças significativas tanto no tamanho de partícula quanto na atividade catalítica, alcançando 100% de conversão em temperaturas inferiores a 250 K para a reação de oxidação total de CO. Já para temperatura de calcinação de 873K ocorre a aglomeração das partículas de ouro, resultando num diâmetro médio de partículas quatro vezes maior ao encontrado anteriormente. Além disso, com base nos dados de FTIR, observou-se uma grande quantidade de sítios ativos localizados lado a lado que não são capazes de quimissorver as moléculas de CO, com a conversão total de CO sendo alcançada somente em temperaturas superiores a 300K.

O sistema 1% Au/TiO₂ também foi investigado por CHOUDHARY et al. (2002) utilizando o Au₆(PPh₃)₆(BF₄)₂ como precursor de ouro no preparo dos catalisadores e o método de “grafting” para a deposição sobre a TiO₂. Diferentes procedimentos de

calcinação foram empregados: calcinação com 1:2 ar:He 673 K/ 1h (LTC), calcinação com 1:2 ar:He 773 K/ 1h (HTC), calcinação com 1:2 H₂:He 773 K/ 30min + purga com He 10 min + calcinação com 1:2 ar:He 673 K/ 30 min (HTR/LTC) e calcinação com 1:2 ar:He 773 K/ 30min + purga com He 10 min + calcinação com 1:2 H₂:He 673 K/ 30 min (HTC/LTR). Os testes catalíticos foram realizados com a mistura 1:2:50:25 CO:O₂:H₂:He e velocidade espacial de 90000 cm³/g_{cat}h. Com os resultados das caracterizações, verificou-se que o procedimento HTR/HTC resultou em partículas de menor tamanho, com diâmetro entre 3-6 nm enquanto o procedimento HTC produz os maiores diâmetros de partícula (3-12 nm).

A Figura 2.15 apresenta os resultados catalíticos das amostras sintetizadas, na reação de oxidação total do CO. O catalisador HTR/LTC mostrou-se o mais ativo alcançando conversão máxima na temperatura de 100 °C, podendo-se construir a seguinte ordem em relação à atividade catalítica: HTR/LTC >> HTC/LTR > HTC > LTC. Com isto a amostra HTR/LTC foi avaliada na reação de SELOX com os resultados apresentados na Figura 2.15-b. O efeito benéfico do processo de oxi-redução não está totalmente esclarecido, entretanto, alguns fatores podem estar associados ao aumento da atividade, como a mudança da fase da titânia de anatase para rutilo, a criação de grupos OH superficiais e a melhor dispersão do ouro na superfície do catalisador.

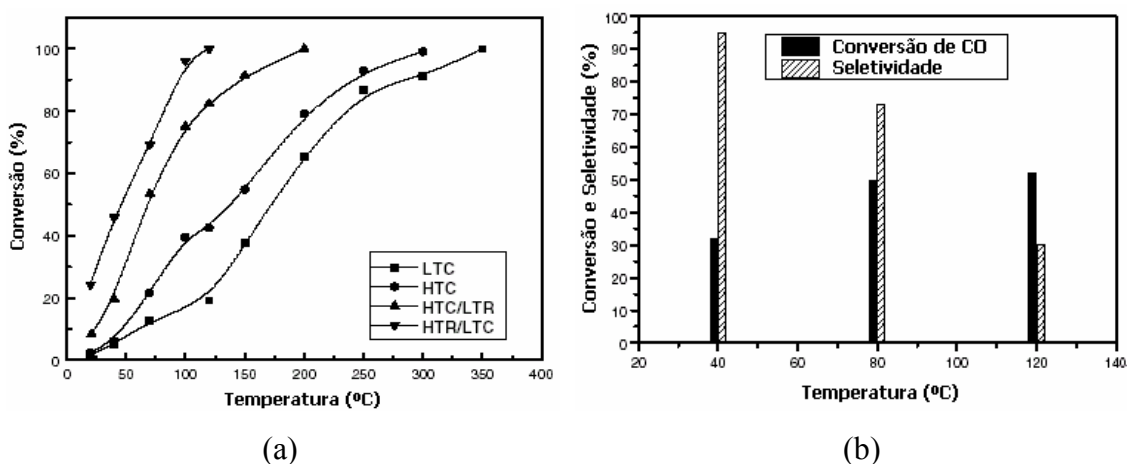


Figura 2.15. (a) conversão em função da temperatura na oxidação total do CO (GHSV = 20000 cm³/g_{cat}h P_{CO} = 3,67 kPa e P_{O₂} = 3,67 kPa); (b) conversão e seletividade para o catalisador HTR/LTC (GHSV = 90000 cm³/g_{cat}h; CO:H₂:O₂:He = 1:50:2:25). (CHOUDHARY et al. 2002).

Embora a céria seja largamente utilizada como catalisador automotivo devido a sua capacidade de estocagem de oxigênio, o sistema ouro-céria também não tem sido investigado com a mesma ênfase como outros óxidos redutíveis (TiO_2 e Fe_2O_3). O fato é que alguns autores discutem na literatura que o óxido de cério não é um suporte apropriado para catalisadores a base de ouro devido a sua instabilidade, quando aplicados na reação de oxidação seletiva do CO (BOND e THOMPSON, 1999).

PANZERA et al. (2004) estudaram catalisadores Au/CeOx preparados pelo método da co-precipitação dos reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Foram utilizados os catalisadores na forma não calcinada (AuCeOx -seco 80 °C) e também calcinados (AuCeOx500- 500 °C), com os testes catalíticos realizados com 12-50 mg de catalisador diluídos em SiC. A mistura reacional 48% H_2 , 1 % CO, 1,5 % O_2 , 0-24% CO e He balanço foi utilizada, com temperatura variando entre 80-120 °C e velocidade espacial entre 100.000 – 450000 h^{-1} . A caracterização do tamanho de partículas por DRX e MET mostrou que a calcinação provoca a formação de clusters de ouro com maior cristalinidade, sendo o diâmetro médio de partícula de 2 nm para o catalisador AuCeOx e 10 nm para AuCeOx500. Apesar do maior diâmetro de partícula, os catalisadores calcinados apresentaram maior atividade, como mostrado na Figura 2.16. Micrografias de transmissão eletrônica realizadas após a reação mostraram que as partículas de Au se aglomeram em forma de grandes clusters (10 nm), elípticos ou circulares, indicando que a atividade dos catalisadores suportados em CeO_2 não somente depende da dispersão e tamanho de partícula, mas também das características interfaciais Au/ CeO_2 . Assim a maior atividade do catalisador calcinado era esperada uma vez que o tratamento térmico favorece a maior interação das partículas de Au com o suporte (CeO_2). Os testes de estabilidade apresentaram excelentes resultados, com os catalisadores exibindo nenhuma perda de atividade e seletividade durante 120 h de reação.

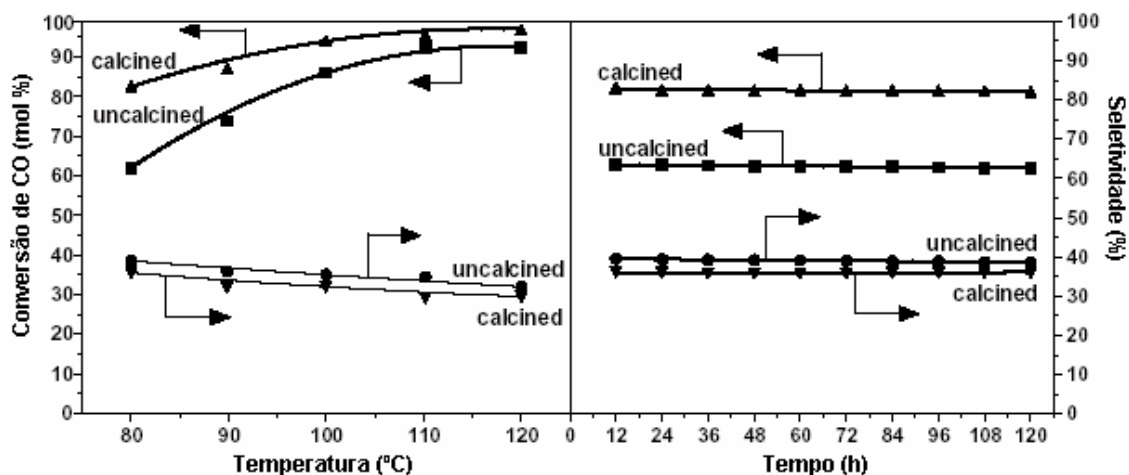


Figura 2.16. Conversão e seletividade em função da temperatura e tempo de reação para catalisadores Au/CeO_x calcinados e não-calcinados. (PANZERA et al. 2004)

LUENGNARUEMITCHAI et al. (2004) avaliaram os métodos de impregnação úmida, coprecipitação e sol-gel no preparo de catalisadores Au/CeO₂. O método da coprecipitação se mostrou o mais eficiente, com a amostra alcançando a maior conversão de CO (~93% coprecipitação, ~47% sol-gel e ~5% impregnação úmida, temperatura de 383K e carga livre de CO₂ e água). A partir dos dados de DRX, MEV e MET o tamanho de médio de partícula foi calculado: 4,5 nm coprecipitação, 29 nm sol-gel e 30 nm impregnação úmida. Assim, a maior atividade catalítica alcançada pela amostra sintetizada pelo método da coprecipitação foi atribuída a seu menor tamanho de partícula, que pode enfraquecer mais facilmente a ligação Ce-O aumentando a mobilidade do oxigênio da rede cristalina do suporte. Em condições úmidas (presença de água na corrente de alimentação) ocorre o decréscimo da atividade catalítica a baixa temperatura (>373K), devido a forte adsorção da água sobre os sítios ativos.

DENG et al. (2005) também avaliaram diferentes métodos de preparação para o sistema Au/CeO₂ utilizando os métodos da deposição/precipitação e o método da coprecipitação homogênea com uréia. O método da deposição/coprecipitação apresentou-se o mais adequado, conforme pode ser observado pelos resultados de TOF mostrados na Figura 2.17. Entretanto, vale ressaltar que o catalisador preparado pela técnica da coprecipitação homogênea se mostrou extremamente estável sem perda de atividade catalítica por um período de 50h de reação.

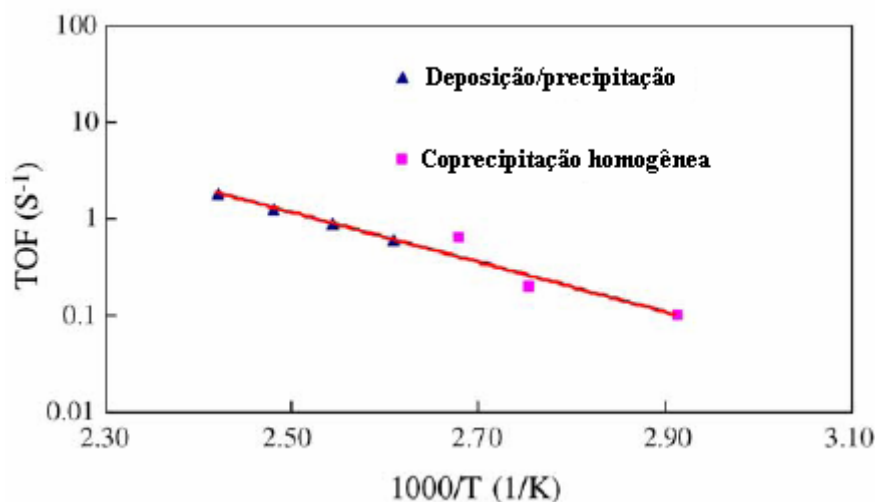


Figura 2.17. TOF da reação de oxidação seletiva do CO para catalisadores Au/CeO₂ utilizando diferentes métodos de preparo. (DENG et al. 2005).

GLUHOI et al. (2005). Os autores avaliaram o efeito promotor da dispersão do óxido de cério sobre a alumina, com os dados catalíticos mostrados na Figura 2.18. A amostra contendo céria obteve uma alta atividade catalítica alcançando conversões de 93% de CO na temperatura de 60°C, enquanto o catalisador Au/Al₂O₃ alcançou somente 22%. O efeito promotor da céria ocorre a partir de dois processos distintos. A céria promove a estabilização das nanopartículas de ouro resultando numa maior dispersão metálica (52% Au/CeO₂/Al₂O₃ e 22% Au/Al₂O₃). Além disso, a interface ouro-céria pode atuar como sítio ativo para a reação, as vacâncias de oxigênio promovem a atividade catalítica para a oxidação do CO, devido a maior mobilidade de oxigênio que este material possui.

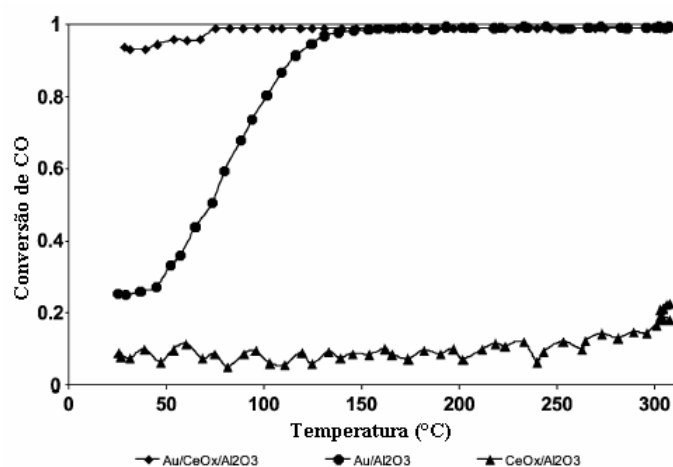


Figura 2.18. Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores, (◊) Au/CeO_x/Al₂O₃, (●) Au/Al₂O₃ e (▲) CeO_x/Al₂O₃ (GLUHOI et al. 2005).

KHOUDIAKOV et al. (2005) realizaram um estudo comparativo entre os métodos da coprecipitação homogênea (CPH) e deposição/precipitação (DP) na síntese de catalisadores Au/Fe₂O₃. A análise de DRX das amostras não calcinadas mostrou um perfil amorfo, onde após processo de calcinação as fases α -Fe₂O₃ e Au (111) foram observadas. O tamanho médio de partícula foi estimado pela equação de Scherrer obtendo os valores de 15 nm e 5 nm para α -Fe₂O₃ e Au, respectivamente. Amostra não calcinada se mostrou mais ativa para conversão do CO que a amostras calcinadas, alcançando valores cerca de uma ordem de magnitude maior. Em relação ao melhor método de preparo, apesar do método da CPH sintetizar amostras com alta atividade inicial, estas não são estáveis com o tempo de reação, desativando rapidamente. Assim, o melhor método de síntese continua sendo o DP, produzindo amostras altamente estáveis com o tempo de reação.

SCHUBERT et al. (2004) estudaram a presença de H₂O e CO₂ na corrente reacional utilizando catalisadores 2,5% Au/Fe₂O₃. Os autores prepararam suas amostras pelo método da deposição/precipitação e por co-precipitação, com os testes catalíticos realizados com uma corrente de reagentes ideal (livre de CO₂ e H₂O) e real (com CO₂ e H₂O). Os resultados das caracterizações mostraram que os dois métodos são eficazes no preparo de nanopartículas de ouro, com os catalisadores apresentando diâmetro médio de partícula em torno de 2,3 nm. Em relação aos testes catalíticos, enquanto a água exerce um efeito promotor na atividade e seletividade, o CO₂ é prejudicial ao sistema diminuindo significativamente os parâmetros catalíticos, como pode ser visto na Figura 2.19. O efeito benéfico da água não pôde ser totalmente esclarecido, entretanto, supõe-se que a água atua limpando os sítios ativos de ouro e assim acelerando a taxa de oxidação do CO, enquanto a taxa de oxidação do H₂ permanece constante. O principal efeito do CO₂ é que este compete com o CO pelos sítios ativos, e além disso é precursor de subprodutos carbonatados (principal causa de desativação dos catalisadores de ouro) que bloqueia os sítios ativos na interface metal/suporte causando uma rápida queda da atividade.

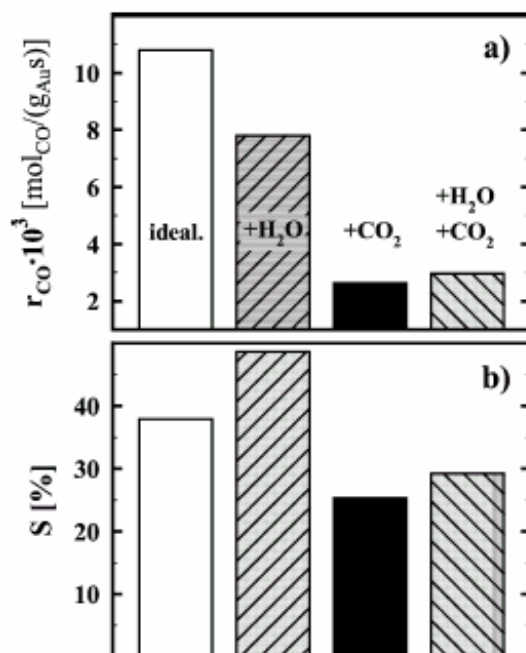


Figura 2.19. (a) Taxa de reação e (b) seletividade em função da composição de reagentes. Condições: 80 °C, $P_{CO} = 0,1$ kPa, $P_{O_2} = 0,1$ kPa, $P_{H_2} = 75$ kPa, $P_{H_2O} = 12$ kPa, $P_{CO_2} = 24$ kPa e N_2 balanço (SHUBERT et al. 2004).

MINICÒ et al. (1997) avaliaram as espécies de ouro mais ativas em catalisadores Au/Fe₂O₃ por dados de FT-IR. Quando o catalisador Au/Fe₂O₃ é exposto em atmosfera oxidante, consistindo da mistura CO + O₂, as principais espécies são Au⁺ e Au⁰, sendo que a espécie catiônica possui maior atividade para oxidação do CO que a espécie neutra. Entretanto, com o transcorrer da reação as espécies Au⁺ reduzem para Au⁰ irreversivelmente levando a desativação do catalisador.

AVGOUROPOULOS et al. (2002) realizaram um estudo comparativo entre os catalisadores 2,9 % Au/Fe₂O₃, 1,9% CuO-CeO₂ e 5% Pt/Al₂O₃ preparados pelo método da co-precipitação, sol-gel e impregnação úmida, respectivamente. Os testes catalíticos foram realizados com 50 mg de catalisador e pré-tratamento que consistia no aquecimento até 400 °C por 30 min, sob fluxo da mistura 20% O₂/He na vazão de 20 cm³/min para os catalisadores 2,9 % Au/Fe₂O₃, 1,9% CuO-CeO₂, enquanto para o catalisador 5% Pt/Al₂O₃ realizou-se a redução da amostra na temperatura de 300 °C, sob fluxo de H₂ na vazão de 2 cm³/min por 30 min. A mistura reacional 1% CO, 1,25% O₂, 50% H₂ e He como balanço foi utilizada, tendo W/F = 0,144 gs/cm³.

Os resultados catalíticos (ver Figura 2.30) mostraram que os catalisadores Au/Fe₂O₃ são mais ativos em temperaturas inferiores a 100 °C, alcançando conversão

máxima em 45 °C, com seletividade em 82%. O catalisador CuO-CeO₂ alcançou 100 % de conversão na temperatura de 120 °C com seletividade de 94 % e o catalisador de Pt/Al₂O₃ obteve 99% de conversão de CO na temperatura de 165 °C com seletividade de 40%. Em relação à estabilidade, o catalisador Au/Fe₂O₃ foi o que apresentou a maior desativação num período de 75 h, entretanto, sob fluxo de vapor de água tem-se a recuperação total da atividade que se fez constante por um período de 80 h.

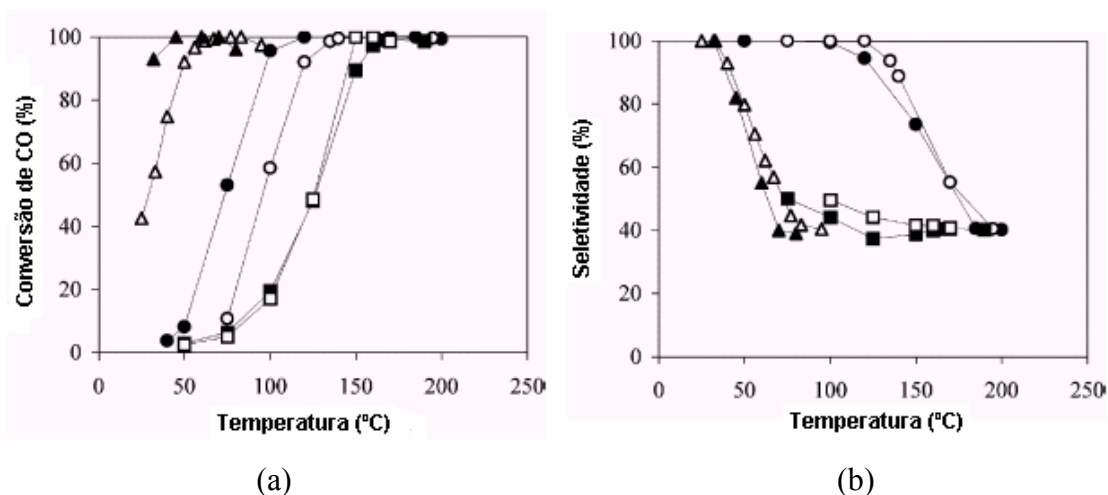


Figura 2.30. (a) conversão de CO e (b) seletividade em função da temperatura para os catalisadores 2,9 % Au/Fe₂O₃ (Δ), 1,9% CuO-CeO₂ (o) e 5% Pt/Al₂O₃ (\square) na ausência de 15% de CO₂ (símbolos fechados) e na presença (símbolos abertos) (AVGOUROPOULOS et al. 2002).

2.5 MECANISMO REACIONAL PARA CATALISADORES DE OURO

O mecanismo de reação deve ser analisado conforme o suporte empregado, que podem ser divididos em duas classes: suportes “inertes” (óxidos não redutíveis) ou suportes “ativos” (óxidos redutíveis). Para os suportes inertes a adsorção do oxigênio se dá na forma dissociativa sobre os sítios metálicos, assim a atividade catalítica torna-se altamente dependente do tamanho de partícula. Enquanto nos suportes ativos o oxigênio pode ser suprido pelo suporte. A natureza do sítio ativo continua sendo ponto discussão na literatura, havendo um grande número de propostas, entre elas: interface entre ouro-suporte; pequenos clusters de ouro que devido seu tamanho diminuto possuem características não metálicas; defeitos na estrutura e um conjunto formado por Au-OH⁺ e Au^o (COSTELLO et al. 2002). Não há um consenso sobre o mecanismo de reação

principalmente quando se utilizam óxidos ativos como suporte, no qual o sistema Au/TiO₂ é aquele que vem sendo mais investigado.

BOND e THOMPSON (2000) propuseram um mecanismo no qual as amostras continham as espécies Au^{x+} e Au⁰. A adsorção do CO ocorre sobre o Au⁰ reagindo com um grupo hidroxila adsorvido sobre o sítio Au^{x+}, formando um grupo carboxilado na interface ouro-suporte. O grupo carboxilado reage com um superóxido do suporte produzindo uma molécula de CO₂ e um hidropéroxido (OH²⁻). O grupo OH²⁻ reage novamente com outro grupo carboxilado formando outra molécula de CO₂ e regenerando duas hidroxilas da superfície.

COSTELLO et al. (2002), estudando catalisadores Au/Al₂O₃, propuseram um mecanismo semelhante baseado no conjunto Au⁺-OH⁻ e Au⁰ em sua vizinhança, conforme descrito na Figura 2.21a.. O mecanismo de reação consiste na adsorção do CO sobre o íon Au⁺-OH⁻ formando uma hidrocarbonila sendo que, a partir desta etapa, dois caminhos podem ser seguidos: no primeiro, a hidrocarbonila é oxidada para bicarbonato, o qual então é descarboxilado para CO₂ e Au⁺-OH⁻. No segundo caminho reacional, a hidrocarbonila se descarboxila para CO₂ e Au⁺-H que é oxidado para Au⁺-OH⁻, conforme descrito na Figura 2.21b. O efeito benéfico da adição de pequenas quantidades de água que alguns catalisadores apresentam pode ser atribuído a transformação do carbonato a bicarbonato, formado pela desprotonação do bicarbonato conforme equação (2.7).

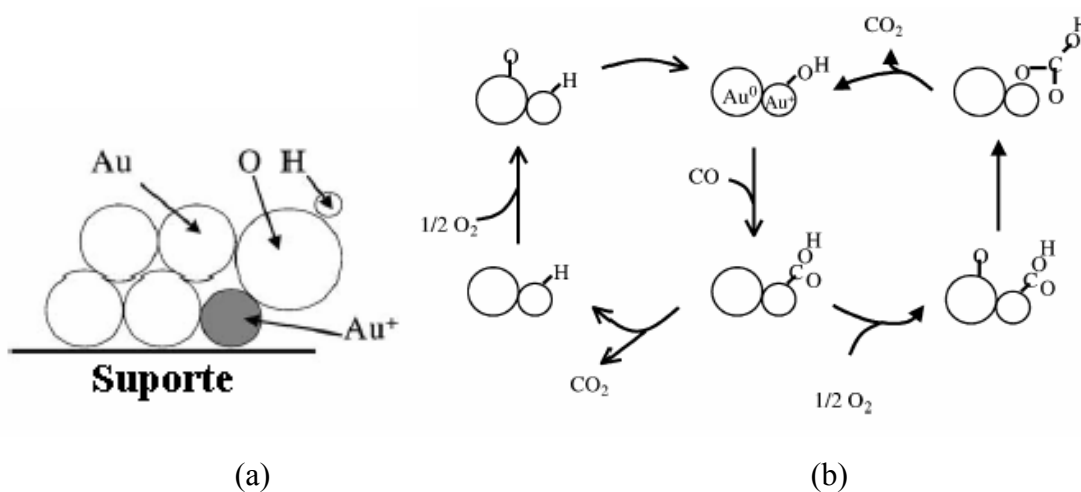


Figura 2.21. (a) Esquema de sítios ativos e (b) mecanismo reacional proposto para catalisadores Au/Al₂O₃ (COSTELLO et al. 2002).

GRISEL e NIEUWENHUYS (2001), estudando catalisadores Au/Al₂O₃ promovidos com óxido de magnésio ou manganês, propuseram um mecanismo baseado no ciclo redox. O CO é adsorvido sobre o sítio de ouro (principalmente ouro metálico) ou na interface Au/MO_x reagindo com o oxigênio da interface ou com os grupos OH superficiais localizados nas vizinhanças das nanopartículas de ouro. O mecanismo do tipo Mars van Krevelen foi aquele que mais se adequou aos dados experimentais, consistindo na adsorção do CO sobre Au^o, seguido da reação com o oxigênio da rede cristalina do Mn, provavelmente na interface metal/óxido, com o sítio sendo regenerado pelo oxigênio da fase gás, conforme descreve as equações (2.8-2.11):



O estudo da cinética e mecanismo para catalisadores Au/Fe₂O₃ teve um dos seus primeiros trabalhos publicado por KAHLICH et al. (1999) que prepararam catalisadores 3,15 %Au/Fe₂O₃ pelo método da coprecipitação, utilizando os reagentes HAuCl₄.3H₂O e Fe(NO₃)₃.9H₂O, que resultaram em amostras com dispersão de 24 % e diâmetro médio de partícula de 6,5 nm. Os autores calcularam a taxa de oxidação do CO, descrita por uma equação sem a presença da H₂, na forma de potência, como apresentado na equação (2.12).

$$r_{\text{CO}} = kP_{\text{CO}}^{\alpha_{\text{CO}}}P_{\text{O}_2}^{\alpha_{\text{O}_2}} \quad (2.12)$$

onde: $\alpha_{\text{CO}} = 0,55$ e $\alpha_{\text{O}_2} = 0,27$

HODGE et al. (2002) estudando catalisadores Au/Fe₂O₃ a partir de dados obtidos pela técnica da espectroscopia de Mössbauer concluíram que as espécies presentes em suas amostras eram Au³⁺ e Au^o na forma de AuOOH.xH₂O, com algumas partículas de ouro metálico sobre o suporte, desta forma interpretando seus dados com base no modelo de BOND e THOMPSON (2000).

DANIELLS et al. (2005), estudando catalisadores 3,5%Au/Fe₂O₃, propuseram um mecanismo com base em dados espectroscópicos (Mössbauer e IR) e análises em estado transiente (Figura 2.22). O CO se adsorve sobre as partículas de ouro hidratadas (partículas

de ouro com grupos hidroxila adsorvidos) (etapa 1). Em seguida, ocorre a formação de grupos hidrocarbonila, a partir de um spillover desta molécula da superfície de ouro para a interface ouro-suporte (etapa 2i), ocorrendo então a formação de espécies bicarbonato pela oxidação da hidrocarbonila com o oxigênio da rede do suporte (etapa 2ii). Na próxima etapa o bicarbonato se decompõe produzindo CO_2 e H_2O (etapa 3). Após uma conversão inicial dos grupos hidroxila, um mecanismo diferente ocorre envolvendo a formação de grupos carbonato e oxigênio da rede cristalina do suporte. Assim, o CO se adsorve sobre a superfície das partículas de ouro reagindo com o oxigênio da vacância do suporte Fe_2O_3 formando um carbonato (etapa 4). As hidroxilas na interface atacam o grupo carbonato formando grupos bicarbonatos (etapa 5 e 6). Então este bicarbonato pode decompor produzindo CO_2 e regenerando as hidroxilas superficiais do suporte para continuar o ciclo catalítico (etapa 7 e 8) ou reagir com uma hidroxila formando água e espécies carbonato estáveis sobre a superfície do suporte (etapa 9). O acúmulo das espécies carbonato estáveis recobre gradualmente os sítios ativos localizados na interface do catalisador reduzindo as hidroxilas superficial desativando o catalisador.

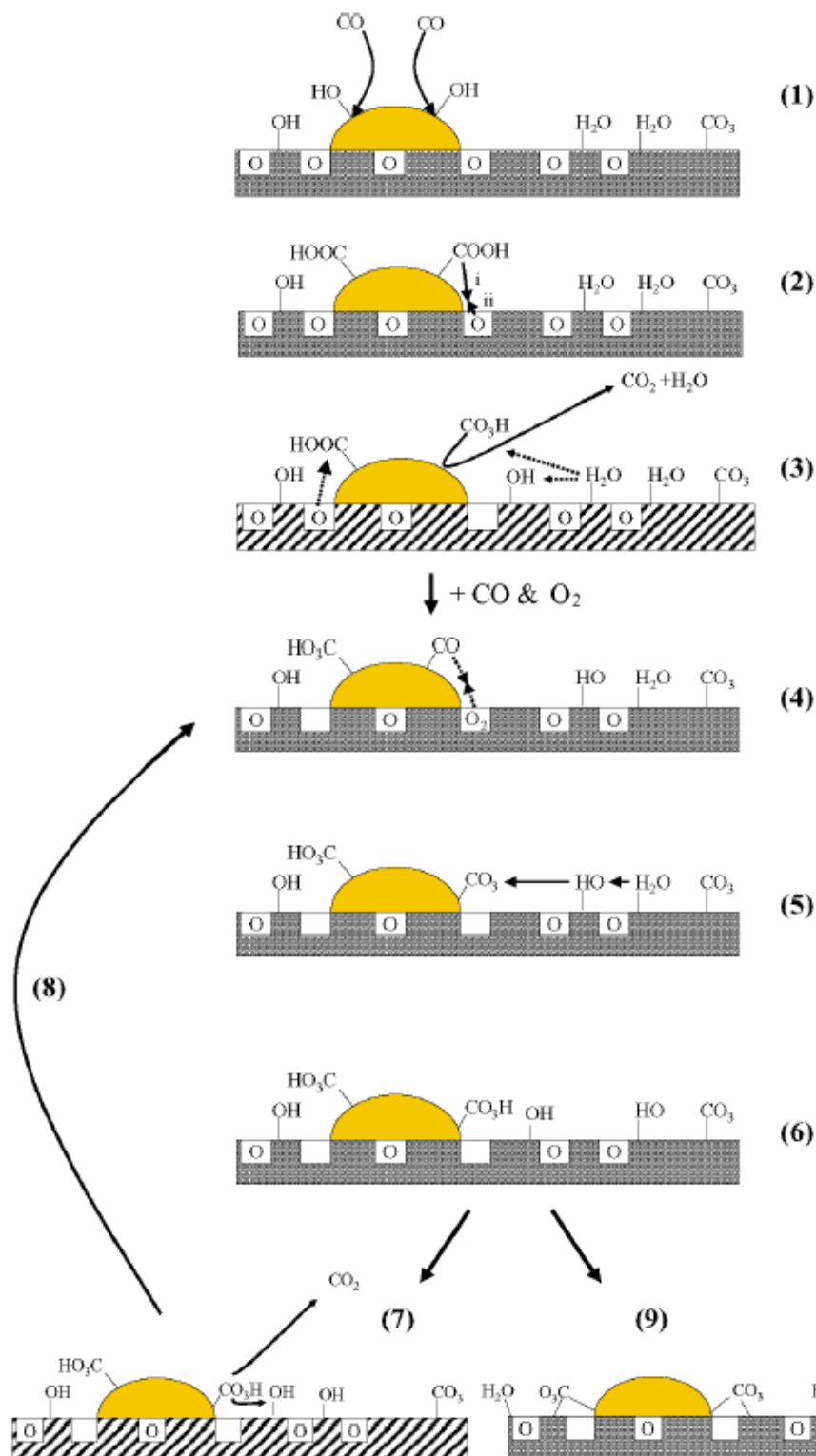
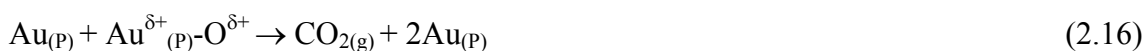
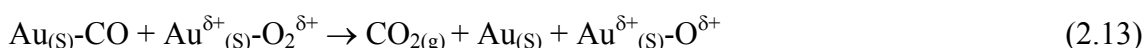


Figura 2.22. Mecanismo da reação SELOX utilizando catalisadores Au/Fe₂O₃ proposto por DANILLES et al. (2005).

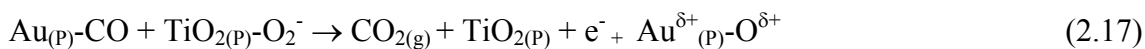
O mecanismo da reação SELOX sobre o sistema Au/TiO₂ é aquele mais intensamente investigado. HARUTA e DATÉ (2001), com base no gráfico de

Arrhenius na faixa de temperatura de 90 a 400K, dividem em três regiões distintas as possíveis etapas de reação. Para temperaturas inferiores a 200K, a superfície de TiO₂ e o perímetro em torno da interface das partículas de ouro são cobertas com espécies carbonato, com a reação acontecendo com as moléculas de CO e O₂ adsorvidas sobre a superfície de ouro, especialmente nos degraus, bordas e cantos. Para temperaturas acima de 300K a reação ocorre na interface entre o CO adsorvido sobre um sítio ativo de ouro e um oxigênio adsorvido sobre o suporte e para temperaturas entre 200-300K a reação acontece próxima a interface Au-TiO₂, a qual é parcialmente coberta por espécies carbonato. As equações (2.13-2.19) descrevem este sistema.

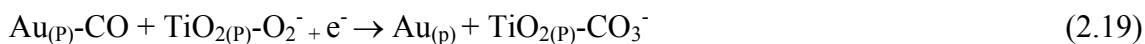
Reação sobre a superfície de ouro (temperatura abaixo de 200K)



Reações no perímetro da interface (temperatura acima de 300K)



Reações no perímetro da interface (temperatura abaixo de 300K) são descritas pelas equações (16 e 17) acompanhadas pela equação (18).



S → degraus; P → perímetro e g → fase gasosa

SOARES e BOWKER (2005), estudando catalisadores Au/TiO₂, avaliaram o efeito da interação Au-suporte propondo dois mecanismos de reação, descritos na Figura 2.23a-b. Para catalisadores com baixa interação metal-suporte a Figura 2.23a mostra um mecanismo na qual a reação ocorre com o CO adsorvido sobre os sítios ativos formados por óxidos de ouro reagindo com o oxigênio da interface do próprio

óxido, provocando a formação de ouro metálico. Na literatura é conhecido que o estado de oxidação mais estável do ouro é sua forma metálica, e assim a taxa de reação decai rapidamente com o tempo, uma vez que os sítios óxidos de ouro não são regenerados. Este tipo de mecanismo ocorre somente quando as partículas de ouro possuem diâmetro médio menor que 3 nm.

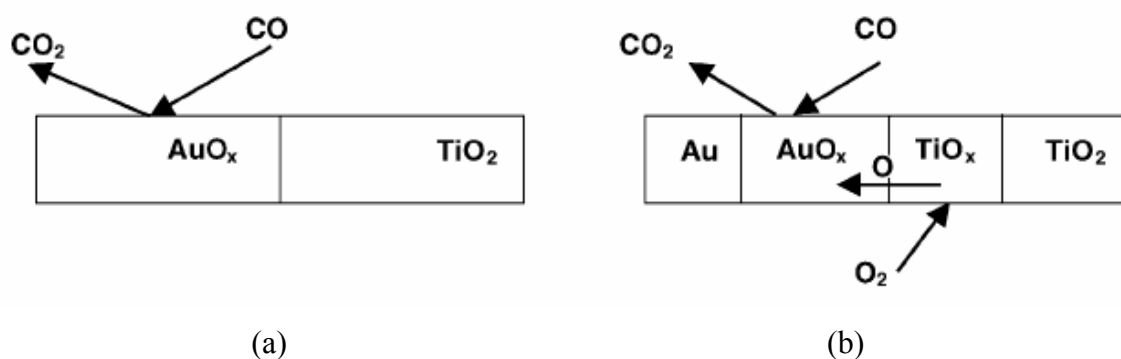


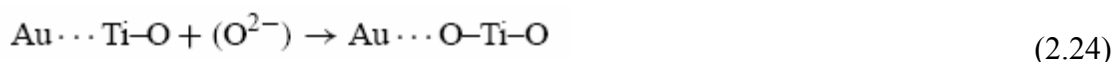
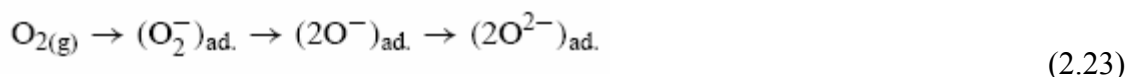
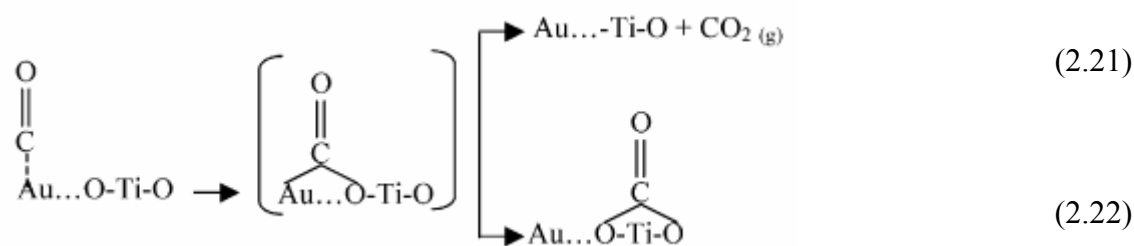
Figura 2.23. Mecanismo de reação para catalisadores Au/TiO₂ com baixa interação como o suporte (a) e alta interação com o suporte (b) SOARES e BOWKER (2005).

O segundo mecanismo de reação ocorre com catalisadores que possuem forte interação com o suporte (Figura 2.23b). O mecanismo de reação ocorre similarmente ao anterior, com o CO adsorvendo nos sítios ativos formados pelos óxidos de ouro reagindo com o oxigênio do próprio óxido. Entretanto, os efeitos sinérgicos entre os óxidos AuO_x e TiO_x possibilitam a regeneração do sítio ativo de ouro pela transferência de um átomo de oxigênio do óxido de titânio para o óxido de ouro. A regeneração do sítio ativo acontece pela adsorção de oxigênio em sua forma dissociativa no óxido de titânia parcialmente reduzido localizado principalmente nos defeitos da rede cristalina.

Os átomos de oxigênio do óxido são afetados pelas partículas do ouro, sendo a interface entre o metal e o suporte um forte sítio ativo para oxidação do CO. KONOVA et al. (2004a), estudando catalisadores Au/TiO₂, propuseram um mecanismo de desativação para a oxidação total do CO, mostrado nas equações (2.20-2.24). A primeira etapa (equação 2.20) do mecanismo proposto representa a adsorção do CO na partícula do ouro. Durante a segunda etapa (equação 2.21), o CO adsorvido na superfície forma espécie carbonila, que se transformam em um complexo intermediário decompondo-se por duas rotas diferentes. O complexo intermediário pode decompor envolvendo os produtos de reação e liberando o sítio ativo, conforme descrito na (equação 2.21). Na

outra possibilidade, o complexo intermediário migra para a superfície do suporte formando espécies carbonato (equação 2.22). Em consequência da reação (equação 2.22), a quantidade de oxigênio da interface metal-suporte diminui gradualmente por causa da cobertura da superfície do suporte pelas espécies carbonato conduzindo assim para a desativação do catalisador. O oxigênio gasoso é adsorvido nas vacâncias de oxigênio da superfície do óxido metálico, passando através de diversas formas de oxidação e preenchendo todos os defeitos da superfície (equação 2.23). Durante última etapa (2.24), o oxigênio do sítio ativo é restaurado, podendo assim fazer parte no processo da oxidação novamente.

A formação dos carbonatos ocorre somente na interface metal-suporte mas, em consequência da migração do íon carbonato, toda a superfície do catalisador pode ser coberta. Quando a superfície é coberta completamente, o acesso de novos átomos de oxigênio para regeneração dos sítios torna-se impossível, devido ao acúmulo de uma camada de carbonato, como consequência as partículas do ouro são separadas do suporte e a formação do complexo ativo é impedida, desativando assim o catalisador .



Poucos trabalhos avaliam o mecanismo da reação de oxidação seletiva do CO para o sistema Au/ZrO₂. KONOVA et al. (2004b) propuseram um mecanismo para a oxidação total do oxigênio conforme descrito na Figura 2.24. A primeira etapa do mecanismo se dá pela adsorção do CO sobre as partículas de ouro, reagindo em seguida

com o oxigênio da interface metal-suporte (etapa 1), podendo então seguir dois caminhos. No primeiro ocorre a migração do oxigênio para a superfície do átomo de ouro formando um carbonato (etapa 2), que se decompõe liberando CO_2 e o sítio ativo para ser utilizado novamente na reação de oxidação. O segundo caminho reacional para a espécie carbonato é a sua migração para o suporte produzindo carbonato estável na forma de $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$. O papel do oxigênio é a regeneração dos sítios ativos, ocorrendo pela adsorção do O_2 da fase gasosa nas vacâncias do óxido de zircônio.

A produção de carbonatos estáveis sobre a superfície do catalisador provoca sua desativação, devido a perda da interação metal-suporte e ainda provoca o recobrimento da superfície impedindo a adsorção de O_2 para regeneração dos sítios ativos. Um tratamento com gás inerte e temperatura regenera a atividade catalítica, promovendo a limpeza da superfície do catalisador, entretanto uma pequena perda de atividade causada pela aglomeração das partículas de ouro é inevitável.

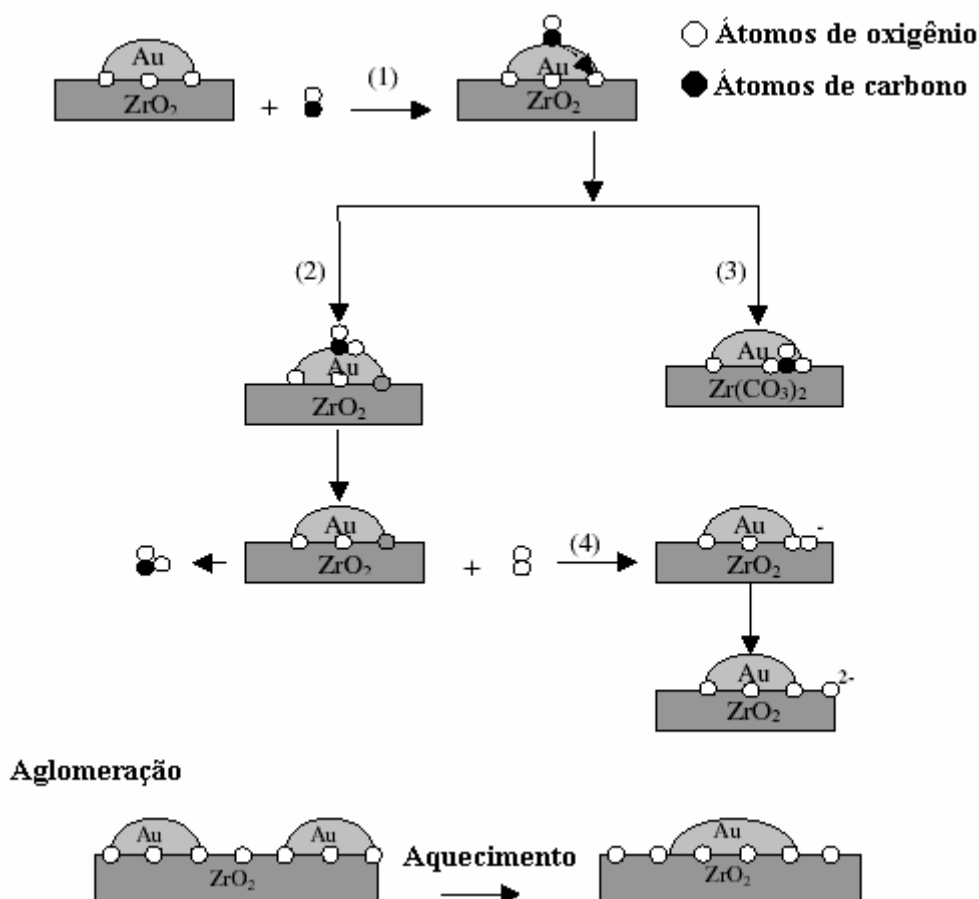


Figura 2.24. Modelo para o mecanismo de reação e desativação para catalisadores Au/ ZrO_2 aplicados na reação de oxidação total de CO.

Outro mecanismo de reação proposto para o sistema Au/ZrO₂ foi desenvolvido por ROSSIGNOL et al. (2005), que estudaram catalisadores preparados pelo método da deposição química a laser. Como é conhecido na literatura que catalisadores a base de ouro pouco adsorvem moléculas de oxigênio, os autores propuseram um mecanismo do tipo Eley-Rideal competitivo, envolvendo a oxidação do CO e H₂. A reação inicia-se pela adsorção dissociativa do hidrogênio sobre as partículas de ouro. Devido às interações do hidrogênio com as partículas de ouro, o conjunto hidrogênio-Au pode agora adsorver dissociativamente as moléculas de oxigênio ou a adsorção do O₂ acontece diretamente na interface ouro-suporte. Na próxima etapa ocorre adsorção do CO em sítios localizados próximos às espécies H-O-O ou H_xO_y, resultando na reação do CO com os grupos H-O-O formando o CO₂.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados no transcorrer deste trabalho.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A preparação dos catalisadores é uma das etapas mais importantes no estudo da catálise. Na literatura tem se reportado a grande dificuldade para o desenvolvimento de catalisadores de ouro suportados que sejam cataliticamente ativos, pois um requerimento básico para isto é que o mesmo esteja nanometricamente disperso sobre o suporte. Para o desenvolvimento do presente trabalho cinco catalisadores de ouro nanosuportados foram preparados, com os procedimentos experimentais descritos abaixo.

3.1.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

Os suportes foram preparados através das seguintes metodologias:

Alumina (Al₂O₃): Preparada pela calcinação da alumina (Degussa, 210 m²g⁻¹) a 550°C por 16 horas, utilizando taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo contínuo de ar comprimido (120 mLmin⁻¹) em um calcinador de vidro pyrex.

Zircônia (ZrO₂): O óxido de zircônio foi preparado pela calcinação do nitrato de zircônio (ACROS) a 500 °C por 3 horas, utilizando taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo de ar comprimido (120 mLmin⁻¹) em um calcinador de vidro pyrex.

Nióbia (Nb₂O₅): O óxido de nióbio foi preparado pela calcinação do oxalato nióbico amoniacal (CBMM), primeiramente em mufla a 400°C por 3 horas, para a decomposição inicial do complexo amoniacal. Em seguida a nióbia foi re-calcinada a 550 °C por 16 horas, utilizando taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo de ar comprimido (120 mLmin⁻¹) em calcinador de vidro pyrex. A escolha da temperatura de calcinação para se obter a decomposição dos precursores de zircônio e nióbio foi feita a partir dos dados de análise termogravimétrica, apresentada na Figura 3.1a.

Zircônia dispersa em alumina (10%ZrO₂/Al₂O₃): A dispersão da zircônia sobre a alumina foi realizada pelo método tradicional da impregnação úmida, utilizando a alumina pré-calcinada, conforme descrito anteriormente, e nitrato de zircônio (ACROS) como sal precursor de zircônia. O método de preparo foi realizado pelo contato por 3 horas da solução de nitrato de zircônio e o suporte. Em seguida foi realizada a secagem da amostra em rotavapor na temperatura de 70-80°C. O processo de calcinação foi realizado a 500 °C por 3 horas, utilizando taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo de ar comprimido (120 mLmin⁻¹) em um calcinador de vidro pyrex. Em relação à escolha do teor de zircônia, SOUZA (2001) estudou a formação de uma monocamada deste óxido sobre a alumina, sendo verificado que a concentração superficial de zircônia sobre a alumina aumenta até o teor de 10% e a partir daí ocorre apenas a nucleação dos cristais de zircônia. Assim, a formação de uma monocamada de zircônia sobre a alumina ocorre em teores entre 10 e 20% de ZrO₂, com o grau máximo de cobertura da alumina igual a 53%.

Nióbia dispersa em alumina (10%Nb₂O₅/Al₂O₃): A dispersão da nióbia sobre a alumina também foi realizada pelo método tradicional da impregnação úmida, utilizando a alumina pré-calcinada, conforme descrito anteriormente e oxalato nióbbico amoniacal (CBMM) como sal precursor de nióbio. O método de preparo foi realizado pelo contato por 24 horas da solução de oxalato nióbbico amoniacal e o suporte. Em seguida foi realizada a secagem da amostra em rotavapor na temperatura de 70-80°C. O processo de calcinação foi realizado a 500°C por 16 horas, utilizando taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo contínuo de ar comprimido (120 mLmin⁻¹) em um calcinador de vidro pyrex. Em relação à escolha do teor de nióbia, NORONHA *et al.* (2000) mostraram que a razão superficial Nb/Al exibe um máximo em torno de 10% de Nb₂O₅, estudando catalisadores Pd/N₂O₅/Al₂O₃. MENDES *et al.* (2003) verificaram a formação de uma monocamada a partir deste teor, onde o aumento do teor de Nb₂O₅ leva a formação de pequenos aglomerados de óxido de nióbio sobre o suporte num típico crescimento de ilhas sobre camada.

3.1.2 ADIÇÃO DO OURO

A adição do ouro sobre os suportes foi realizada pelo método da deposição/precipitação utilizando hidróxido de sódio como agente precipitante e a solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.999% - ACROS) foi utilizada como precursor de ouro. Uma suspensão do suporte em água deionizada, sendo aquecida a 70°C sob vigorosa agitação. Em seguida, uma certa quantidade da solução de ouro ($2,707\text{g/l}$), para se obter 2% de Au^0 considerando uma deposição do ouro de 70% do total, teve seu pH ajustado em 8,0 com solução 0,1 M de NaOH. A solução de ouro foi adicionada na suspensão do suporte, com o pH novamente ajustado para 8,0 e agora deixando agitado por 2h, sendo então filtrada e lavada com água destilada-deionizada para retirada do cloro residual.

Como visto na literatura, o processo de calcinação é uma etapa muito importante nas propriedades finais do catalisador. A escolha da menor temperatura de calcinação é aconselhável para evitar a aglomeração das partículas de ouro, sendo esta temperatura obtida por análise termogravimétrica conforme mostrado na Figura 3.1b. Por último, a amostra era seca por 12 horas em estufa e calcinada sob fluxo de ar (120 mLmin^{-1}) a 300°C (10°Cmin^{-1}) por 3 horas. Todo procedimento experimental e estocagem da amostra foram realizados ao abrigo da luz, para evitar a auto-redução e aglomeração das partículas de ouro.

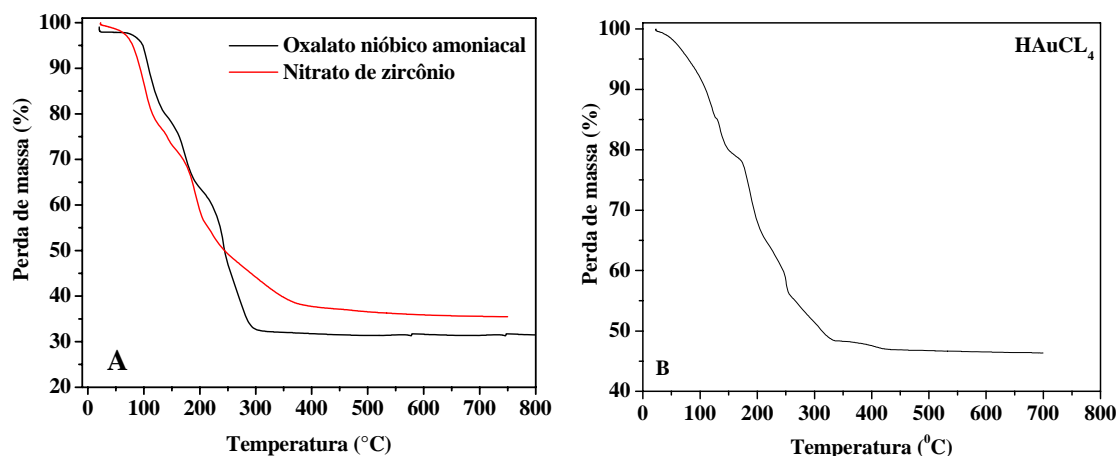


Figura 3.1 (a) Análise termogravimétrica dos precursores de zircônio e niobia e (b) Análise termogravimétrica do ácido precursor de ouro.

Como referência foi preparado o catalisador 2% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo método da impregnação seca, utilizando o ácido hexacloroplatínico (ACROS) como sal precursor

de platina. O catalisador resultante foi seco em estufa por 24h e calcinado sob fluxo de ar (120 mLmin^{-1}) a 500°C (10°Cmin^{-1}) por 3 horas. A tabela 3.1 apresenta nomenclatura e os métodos de preparo utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 Nomenclatura e métodos de Preparo utilizados

Amostra	Nomenclatura	Método de preparo do suporte	Método da adição do Ouro
Au/Al ₂ O ₃	AuAl	Degussa	Deposição/precipitação
Au/ZrO ₂	AuZr	Decomposição térmica do nitrato de zircônia (ACROS)	Deposição/precipitação
Au/Nb ₂ O ₅	AuNb	Decomposição térmica do oxalato níobico amoniacal (CBMM)	Deposição/precipitação
Au/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	AuZrAl	Impregnação úmida com nitrato de zircônio (ACROS)	Deposição/precipitação
Au/Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	AuNbAl	Impregnação úmida com oxalato níobico amoniacal (CBMM)	Deposição/precipitação
Pt/Al ₂ O ₃	PtAl	Impregnação seca com ácido hexacloroplatinico (ACROS)	

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para determinação da composição química dos catalisadores (percentagem de ouro, platina, cloro, alumina, zircônia e nióbia) foi utilizada a técnica da fluorescência de raios X (FRX), em equipamento da marca Rigaku modelo RIX 3100, sendo a amostra analisada em forma de pastilha, utilizando as condições apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições empregadas na análise de FRX.

Elemento	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Filtro	Atenuador de Intensidade	Fenda
Au	50	80	-	1/1	Fina
Cl	30	130	-	1/1	Padrão
Al	30	130	-	1/1	Padrão
Zr	30	130	-	1/1	Padrão
Nb	30	130	-	1/1	Padrão

3.2.2 ANÁLISE TEXTURAL

Medidas de fisissorção de N₂ foram utilizadas para determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área superficial específica foi obtida utilizando o método BET, a área e volume de microporos calculados pelo método t-plot e o volume específico de poros juntamente com o diâmetro de poros obtidos pelo método BJH. A metodologia experimental consistiu primeiramente do pré-tratamento das amostras, realizando secagem na temperatura de 200°C sob vácuo de 5x10⁻³ Torr, por um período de 24h, em seguida a análise foi efetuada na temperatura de -196°C em equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics®.

3.2.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar através do perfil de redução o grau de oxidação dos elementos redutíveis, bem como identificar as espécies óxido-precursoras formadas na calcinação dos catalisadores. A análise foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura 1,53% H₂/Ar, e Argônio puro como referência.

Cerca de 10 mg de fase ativa foram secas a 200°C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mLmin⁻¹. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente e realizada a redução até 900°C, na taxa de 10 °Cmin⁻¹, sob fluxo da mistura 1,74% H₂/Ar (v/v) na vazão de 30 mLmin⁻¹.

3.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As análises foram realizadas em espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 5 UV–Vis–NIR. Os procedimentos experimentais foram realizados a temperatura ambiente com a amostra sem sofrer nenhum tipo de pré-tratamento. A contribuição do suporte foi subtraída das análises através das medidas de seus espectros puros, com a função Schuster–Kubelka–Munk sendo utilizada para expressar os resultados na forma de F(R)

3.2.5 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO (TPD-CO)

Primeiramente foi feita a redução de cerca de 100 mg do catalisador na temperatura de 250°C (30min) utilizando taxa de 10°Cmin⁻¹ sob fluxo de 10%H₂/He. Em seguida a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e então realizada a adsorção do CO sob fluxo (30 mLmin⁻¹) por 1h. Após esta etapa, a limpeza do CO fississorvido e em fase gasosa era realizada sob fluxo de He. Em seguida era realizado o aumento linear de temperatura com taxa de 20°Cmin⁻¹ até a temperatura de 500°C. A análise foi realizada com o auxílio de espectrômetro de massa modelo Balzer, QMS 200 acompanhando as massas $m/e = 2, 12, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 32$ e 44.

3.2.6 MICROSCOPIA ELTRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Foi utilizado o equipamento TITAN 300KV (Ultrahigh resolution TEM and Cs-correction). O pó dos catalisadores foi suspenso em etanol e sonificados por 1 minuto antes da deposição do suporte de carbono O diâmetro de partícula (dp) foi calculado pela média da frequência de distribuição conforme Equação 3.1.

$$\langle dp \rangle = \frac{\sum n_i \cdot dp_i}{\sum n_i} \quad (3.1)$$

onde \sum é a somatória da particular i , n_i o número de partículas com o mesmo diâmetro dp_i . O erro foi calculado utilizando a formula (3.2).

$$\sigma(dp) = \sqrt{\frac{\sum n_i (\langle dp_i \rangle - dp_i)^2}{\sum n_i - 1}} \quad (3.2)$$

3.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Foi utilizado o espectrofotômetro SPECS com analisador PHOIBOS. Todos os resultados apresentados correspondem ao uso da radiação Al K alfa. A passagem da energia (E_{pass}) de 50 eV foi utilizado para obter o scan geral do espectro, ao passo que 15 ou 25 eV (dependendo da intensidade sinal), foram utilizados para a alta resolução (HR) espectro de Au 4f. A largura a meia altura no procedimento de alta resolução foi 1.0-1.5 eV (E_{pass} : 15-25). Cada espectro foi calibrado utilizando o sinal do C 1s com FWHM de $(2,9278 \pm 0,04)$ eV e posição do pico de $(284,64 \pm 0,001)$. A região Au 4f foi analisada e o ajuste do pico realizado pela subtração do background Shirley utilizando a forma Gaussiana-Lorenziana obtido pelo pacote computacional CasaXps.

3.2.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)

- DRIFITS de CO adsorvido

As análises foram realizadas em equipamento Nicolet (Nexus 470) no comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . A metodologia iniciou-se pela redução dos catalisadores a 250°C por 30 min, utilizando taxa de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ com fluxo 10% H_2 /He a uma vazão de 50 mLmin^{-1} . Em seguida realizou a limpeza da amostra com fluxo de hélio por 10 min, sendo então resfriada a temperatura ambiente e obtido um espectro. Feito isto, a amostra foi exposta à atmosfera de CO por 10 min, e obtido um novo espectro. Finda esta etapa, foi realizada novamente a limpeza da amostra com hélio e obtido novo espectro. Dessorções nas temperaturas de 100 e 200°C foram realizadas, sendo obtidos os espectros para cada uma dessas temperaturas.

- DRIFITS *in situ* da reação de oxidação seletiva do CO

O experimento foi realizado após a redução ou oxidação *in situ* do material com mistura 10% H_2 /He ou 10% O_2 /He, respectivamente, a 250°C por 30 min e taxa de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ utilizando 60 mLmin^{-1} de fluxo total. Seguiu-se então a adsorção seqüencial da mistura $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{He}$ (1:1:8 – 10 mL/min) e $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ (1:1:30 – 40 mL/min) utilizando

câmara fechada e fluxo de gás. Todos os espectros foram obtidos após 100 scans e resolução de 4 cm^{-1} . O espectro da amostra tratada após fluxo de hélio foi utilizado como *background*.

3.2.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

- Ex situ

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada para caracterização de sólidos, sendo aplicada no presente trabalho para se determinar as fases cristalinas dos compostos e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos. As análises se realizaram em difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de 0.05° e aquisição de 1 segundo por passo.

- In Situ

Os difratogramas foram obtidos utilizando equipamento Rigaku DMax 2200 equipado com câmara de reação Anton Paar XRK 900. Foi utilizado o método do pó avaliando a faixa de $2^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de análise de 20 segundos por passo. As análises *in situ* iniciaram-se pela obtenção do difratograma das amostras somente calcinadas. Em seguida foi realizado o tratamento de redução ou oxidação utilizando mistura $10\% \text{H}_2/\text{He}$ ou $10\% \text{O}_2/\text{He}$ (100 mLmin^{-1}) na temperatura de 250°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) por 30 min, realizando um novo difratograma após esta etapa. A reação de oxidação seletiva do CO foi realizada utilizando mistura reacional composta por $60\% \text{H}_2$, $1\% \text{CO}$, $1\% \text{O}_2$ e $38\% \text{He}$, na temperatura de 35°C por um período de 24 horas coletando um novo difratograma.

O método de Rietveld foi utilizado para se determinar a composição de fases dos catalisadores e o tamanho médio de cristal com o auxílio da equação de Scherrer. Para o cálculo da dispersão metálica utilizando a técnica de DRX, o diâmetro médio de dristal é obtido a partir da equação de Scherrer (Eq. 3.3).

$$\bar{d} = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

3.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica em um reator de vidro pyrex no formato em “U”. A reação foi estudada variando-se a temperatura de reação de 0°C até se conseguir a conversão máxima de CO. A obtenção de temperatura sub-ambiente era realizada com o acoplamento de uma camisa ao reator e auxílio de banho criostático (Figura 3.2). A composição da corrente de alimentação consistia de uma mistura de 1%CO, 1%O₂, 60% H₂ com balanço em He ou 1%CO, 1%O₂, 10%CO₂, 60% H₂ com balanço em He. Utilizou-se 100 mg de catalisador e vazão total de 100 mLmin⁻¹.

O cromatógrafo utilizado foi o Varian Modelo 3800, equipado com os detetores de condutividade térmica (TCD) e metanador seguido de detetor de ionização de chama (FID) ligados em serie. As colunas poraplot-Q e peneira molecular ligadas em paralelo, foram utilizadas para a separação dos gases. A quantidade mínima de CO detectável era de 10 ppm.



Figura 3.2. Esquema da unidade catalítica

Primeiramente era feita redução dos catalisadores a 250°C por 30 min, com mistura 10%H₂/He na vazão de 30 mLmin⁻¹ e aumento linear de temperatura de 10 °Cmin⁻¹. Em seguida o catalisador era resfriado até a temperatura de 0°C, sob fluxo de H₂. Nesta etapa, o reator era by-passado dando-se início à estabilização da carga. Então três injeções eram realizadas, com suas áreas cromatográficas sendo utilizadas no cálculo de conversão de CO e O₂ e a seletividade, conforme mostrado nas equações 3.4, 3.5 e 3.6. Ao se terminar esta etapa a mistura reacional era direcionada para o reator e dava-se início a reação.

$$\text{CO conversão (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{O}_2 \text{ conversão (\%)} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Seletividade a CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{0,5 \times ([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad (3.6)$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e discussões referentes à síntese e caracterização físico-química dos catalisadores utilizados no presente trabalho, bem como os resultados obtidos para a avaliação catalítica na reação de oxidação seletiva do CO, caracterizações *in situ* e avaliação do tempo de estocagem do catalisador.

4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

4.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das amostras conforme determinada por análise de fluorescência de raios X, é apresentada na Tabela 4.1. O método utilizado para a deposição do ouro mostrou ser eficaz para os catalisadores suportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 e $10\%ZrO_2 / Al_2O_3$, visto que se alcançou o teor de ouro desejado com mínima deposição de cloro. Conforme apresentado nos capítulos anteriores, a deposição do cloro deve ser evitada, pois traços destes íons causam a formação de clusters de ouro sobre a superfície do catalisador e envenenamento do sítio ativo por sua adsorção irreversível. Em relação às amostras de ouro suportadas sobre nióbia ou nióbia dispersa em alumina, o teor de ouro mostrou-se significativamente menor.

Tabela 4.1 Resultados obtidos de composição química para as amostras preparadas.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor Nominal (%)</i>				<i>Teor real (%)</i>				
	<i>Au</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Au</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Cl</i>
Au/ Al_2O_3	2	-	-	98	2,19	-	-	97,79	0,02
Au/ ZrO_2	2	98	-	-	2,46	95,45	-	-	0,00
Au/ Nb_2O_5	2	-	98	-	0,35	-	99,49	-	0,00
Au/ ZrO_2/Al_2O_3	2	10	-	88	2,28	9,55	-	87,95	0,00
Au/ Nb_2O_5/Al_2O_3	2	-	10	88	1,42	-	10,59	87,8	0,0
Pt/ Al_2O_3	2*	-	-	98	2,56*	-	-	94,01	3,08

* teores de platina

Na literatura é mostrada a impossibilidade de preparo de catalisadores de ouro nanosupportados utilizando o método de deposição/precipitação quando o ponto isolétrico (PI) do suporte é muito baixo, devido a repulsão eletrostática entre a superfície do suporte e o complexo de ouro. Sólidos em soluções com $\text{pH} > 7$ adquirem cargas negativas e o complexo de ouro também possui carga negativa. Alguns métodos alternativos para o preparo de catalisadores de ouro suportados em materiais com o ponto isoelétrico muito baixo têm sido discutidos. CAMPO et al. (2008) propuseram a adição de amônia durante o processo de deposição/precipitação no preparo de catalisadores $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$. Com este método os autores conseguiram depositar 75% do teor nominal desejado. A adição de amônia no material promove a troca dos ligantes Cl^- por grupos OH^- na superfície do suporte. A remoção do cloro impede a formação de pontes do tipo Au-Cl prevenindo a sua polimerização e conseqüente crescimento de partícula e ainda proporciona a mudança de carga do complexo permitindo a ancoragem sobre o suporte (IVANOVA et al., 2003). Vale ressaltar que o ouro livre em solução em contato com a amônia pode levar a formação de complexos explosivos. A garantia que não há ouro na solução é um pré-requisito para sua utilização.

Na tentativa de obter o teor de ouro desejado para as amostras contendo nióbia, sem promover uma mudança significativa no método foram avaliados alguns parâmetros significativos de síntese. Os resultados obtidos para a composição química estão mostrados na Tabela 4.2. Primeiramente modificou-se o tempo de agitação de duas para seis horas, não obtendo resultado satisfatório, com praticamente o mesmo teor de ouro. Em seguida modificou-se a temperatura da suspensão de ouro de 70°C para 90°C e novamente nenhum efeito benéfico no teor foi avaliado e sim um decréscimo na quantidade de ouro depositada. Uma terceira tentativa de se obter o teor de ouro desejado foi realizada modificando o pH para o PI do suporte ($\text{PI} \sim 5,13$) para que este permaneça com sua carga positiva evitando a repulsão eletrostática, alcançando assim o teor de ouro desejado. Conseqüentemente o baixo teor obtido anteriormente para as amostras contendo nióbio foi atribuído à repulsão eletrostática entre o complexo de ouro e a superfície do suporte.

Em relação ao catalisador AuNbAl , apesar do mesmo conter um teor mais baixo de ouro optou-se por não modificar o método de preparo (diminuição do pH), afim de evitar a deposição de cloro e conseqüente perda de atividade por envenenamento e sinterização.

Tabela 4.2 Resultados de FRX obtidos para as amostras AuNb com diferentes parâmetros de preparo.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor Nominal (%)</i>		<i>Teor Real (%)</i>		
	<i>Au</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Au</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Cl</i>
AuNb (padrão)	2	98	0,35	99,49	0,00
AuNb (6 horas)	2	98	0,41	99,52	0,01
AuNb (T = 90°C)	2	98	0,1	99,89	0,00
AuNb (pH = 5,0)	2	98	2,38	97,61	0,00

4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

Como dito anteriormente, catalisadores de ouro para serem ativos devem estar nanometricamente dispersos sobre a superfície do suporte. A influência da área específica do suporte sobre o teor de ouro depositado e a atividade final do catalisador tem sido pouco discutida na literatura.

A análise textural dos suportes foi realizada através da fisissorção de N₂, para quantificação da área específica, volume de poros e diâmetro médio de partícula. Os resultados obtidos para as diversas amostras são mostrados na Tabela 4.3. A área específica da zircônia depende fortemente do método de preparação e temperatura de calcinação, como pode ser visto pelos trabalhos encontrados na literatura. SOUZA et al. (2001) obtiveram óxidos de zircônio com área igual a 62 m²/g preparados pela decomposição térmica do hidróxido de zircônio a 600°C. TABAKOVA et al. (2000) utilizando o método da coprecipitação do cloreto de zircônio (ZrCl₄) com uréia e calcinação a 400°C obteve 86 m²/g, enquanto KONOVA et al (2004) obtiveram amostras de alta área (153 m²/g) pela hidrólise do ZrCl₄ com KOH e calcinação a 500°C. A obtenção de óxidos de zircônia com áreas superiores a 200 m²/g tem sido obtido pela digestão e envelhecimento de cloretos/nitratos de zircônia em soluções de amônia, resultando num material amorfo (JUNG e BELL 2000).

MOUREAU e BOND (2007) estudaram a utilização a síntese de Au/TiO₂, Au/SnO₂ e Au/ZrO₂ com diferentes áreas e verificaram que o efeito promotor da área específica depende do suporte utilizado. Para catalisadores Au/TiO₂ o aumento da área específica provoca o aumento do teor de ouro, chegando a 100% de eficiência quando utilizada amostra com áreas superiores a 100 m²/g. Entretanto, a atividade catalítica não segue a mesma ordem apresentando um máximo quando utilizado suporte com área de

37 m²/g. Em relação à estabilidade catalítica, os suportes de maiores áreas apresentaram a menor desativação catalítica. Os catalisadores suportados sobre estanho e zircônia mostraram que tanto o teor de ouro depositado quanto a atividade catalítica apresentam um ponto de máximo em função da área específica. No presente trabalho, a área específica obtida para o óxido de zircônio está próxima à apresentada no trabalho de MOUREAU e BOND (2007) como sendo a que maximiza a atividade catalítica.

Tabela 4.3 Análise textural dos suportes.

Suporte	Área BET (m²/g_{cat})	Vol. de poros (cm³/g_{cat})	\bar{d}_P (Å)
Al ₂ O ₃	232	1,0	168,1
ZrO ₂	43	0,2	123,1
Nb ₂ O ₅	52	0,3	119,3
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	208	0,8	167,0
Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	202	0,7	160,0

\bar{d}_P → diâmetro médio de poros

Já o suporte misto ZrO₂/Al₂O₃ mostra-se com propriedades bastante semelhantes à alumina pura, com a pequena perda da área específica e volume de poros podendo ser atribuída ao bloqueio dos poros da alumina por cristais de zircônia, resultados concordantes aos obtidos na literatura. SOUZA (2001), estudando o sistema ZrO₂/Al₂O₃ com diferentes teores de zircônia (1%, 5%, 10% e 20%) avaliaram a dispersão da zircônia sobre a alumina, não encontrando perdas significativas na área específica e volume de poros em teores inferiores a 10%, concluindo que a zircônia não modifica as características texturais da alumina, havendo apenas um recobrimento desta pela zircônia.

A área do óxido de nióbio obtida está de acordo com os dados reportados da literatura (MENDES et al., 2003, NORONHA et al. 2000), tendo o suporte misto Nb₂O₅/Al₂O₃ um pequeno decréscimo na área específica. Este decréscimo pode ser atribuído a soma proporcional das áreas dos materiais formadores, também sendo válido para o suporte ZrO₂/Al₂O₃.

Para identificar as fases cristalinas dos suportes a análise de difração de raios X foi realizada, com os resultados obtidos sendo apresentados na Figura 4.1.

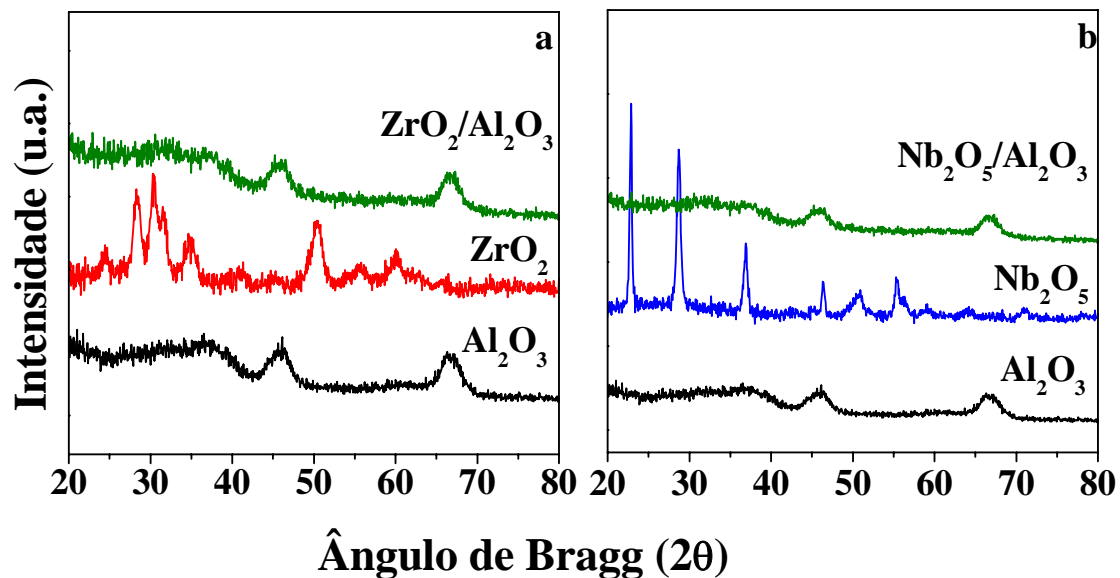


Figura 4.1. Difratomogramas dos suportes estudados.

Analisando os difratogramas da amostra Nb_2O_5 observou-se perfil característico de óxido de nióbio (Nb_2O_5) com estrutura hexagonal, com seus picos principais em $22,68^\circ$; $28,61^\circ$; $36,74^\circ$; $46,27^\circ$; $55,23^\circ$. Entretanto, não se pode descartar a presença de pequena quantidade da fase NbO_2 com estrutura cúbica e picos característicos em $36,52^\circ$; $42,64^\circ$; $61,71^\circ$. Os dados da análise termodiferencial (DTA) do sal precursor de nióbio (Figura 4.2) corroboram com a hipótese da presença da fase NbO_2 , apresentando os seguintes etapas de decomposição: na temperatura em torno de 100°C ocorre a presença de um pico endotérmico atribuída a perda de água. Na faixa de temperatura de $190^\circ\text{-}270^\circ\text{C}$ ocorre a presença de pequenos picos endotérmicos, sendo atribuídos a decomposição do complexo amoniacal. Por fim, acima da temperatura de calcinação utilizada neste trabalho ocorre à presença de um pico exotérmico (610°C) sem perda de massa, sendo provavelmente a transformação da fase NbO_2 remanescente para Nb_2O_5 .

Para o suporte misto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ nenhum pico relativo a óxidos de nióbio foi observado, apresentado apenas o perfil da alumina pura. BRAGA et al. (2007), estudando a decomposição do oxalato nióbio amoniacal, verificaram que sua transformação até pentóxido nióbio é dependente da temperatura e do tempo de aquecimento. Na faixa de temperatura $300\text{-}400^\circ\text{C}$, ocorre a formação de um composto halo-amorfo, entretanto a partir de 450°C é observado a formação de cristais de Nb_2O_5 com estrutura hexagonal, onde este material calcinado a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ já se apresenta como Nb_2O_5 com simetria ortorrômbica.

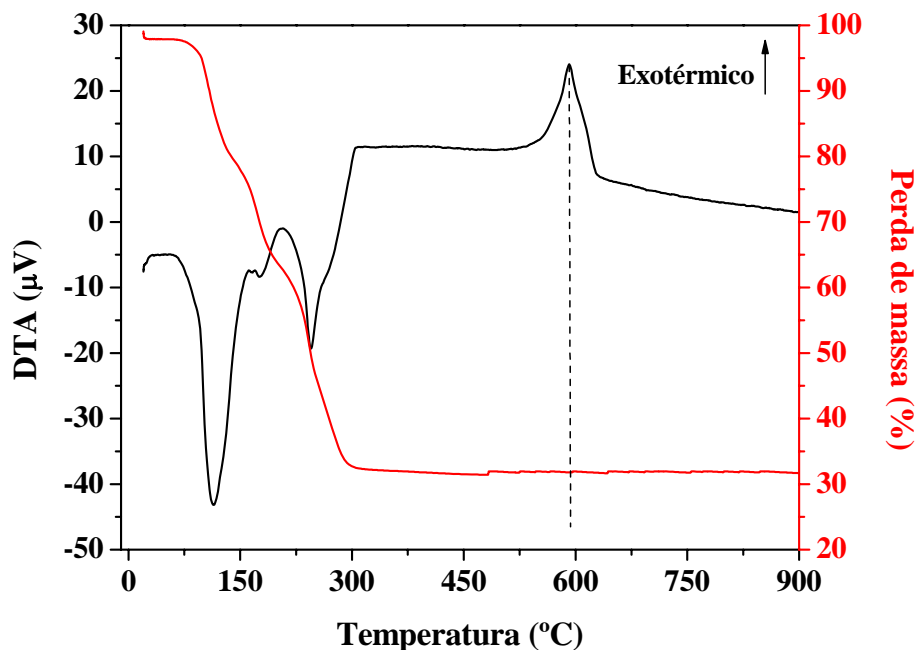


Figura 4.2. Análise termodiferencial e gravimétrica do oxalato amoniacal de nióbio.

Analisando os resultados obtidos na Figura 4.1a, o óxido de zircônio é formado por uma mistura de estruturas cristalinas, sendo composto pelas fases cúbica (30,19°, 50,41°; 60,07°, 82,43°), tetragonal (30,50°; 35,62°; 50,41°; 51,02°; 60,51°; 63,25°; 74,74°; 82,43°) e principalmente monoclinica (27,96°; 31,38°; 34,08°, 49,25° e 50,41°). SOUZA (2001), utilizando o método de Rietveld, mostrou que a zircônia obtida pela calcinação do hidróxido de zircônio a 550°C é composta 90% pela fase monoclinica e 10% pela fase cúbica. KANADE et AL., (2008) estudando a síntese hidrotérmica do óxido de zircônia obtiveram materiais com estrutura puramente monoclinica.

Em relação ao suporte misto 10%ZrO₂/Al₂O₃ mostrado na Figura 4.1a, o seu perfil não revelou nenhum pico característico do óxido de zircônio apresentando perfil exclusivo da fase γ -alumina. CHANDRADASS et al. (2008), utilizando o método do citrato amorfo, obtiveram resultados semelhantes quando utilizada a mesma temperatura de calcinação. Entretanto, a partir da temperatura de 800°C ocorreu o aparecimento da fase de zircônia (tetragonal) com o seu aumento sendo proporcional a temperatura de calcinação.

4.1.3. CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E FASE METÁLICA

4.1.3.1 TERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DRX E MET

A caracterização da fase metálica foi realizada pelas técnicas de DRX e TPR. A técnica de difração de raios X é muito utilizada para caracterização de sólidos, sendo aplicada no presente trabalho para identificar as fases cristalinas dos suportes e quantificar o tamanho médio de partícula das espécies de ouro. As espécies de ouro comumente presentes nos catalisadores suportados são: Au⁰, que apresenta os picos característicos em análises de DRX em (38,21°; 44,42°; 64,63°; 77,62°), AuO com picos característicos em (32,59°; 35,30°; 40,60°; 53,96°; 60,03°) e Au₂O₃ com picos em (25,66°; 32,48°, 32,70°; 34,08°; 35,36°; 40,73°; 43,29°). No presente trabalho quando foi utilizado o equipamento de pequeno porte (miniflex) e condições padrão de análise, não se pôde identificar nenhum pico atribuído à presença de partículas de ouro, nem mesmo fazendo a diferença entre o perfil do suporte com o catalisador e o ouro, indicando que o ouro está finamente disperso sobre os suportes. Entretanto, conforme mostrado no capítulo anterior diversos trabalhos utilizaram a técnica de DRX para a identificação das espécies de ouro. YAN *et al.* (2005) identificaram a presença de Au⁰ e Au⁺³, obtendo o diâmetro médio de partícula entre 0,8-1nm. AKOLEKAR e BHARGAVA (2005), estudando catalisadores Au/zeolita (ZSM5 ou MCM-41), identificaram a presença de ouro metálico pela ocorrência dos picos em (38,2°, 44,8° e 64,8°) característicos dos planos (111), (200) e (220), calculando o diâmetro médio de partícula entre 3-6nm. DOBROSZ *et al* (2005) estudando os parâmetros de síntese dos catalisadores Au/MgAl₂O₄, também conseguiram identificar a presença de ouro metálico pelo pico correspondente ao plano (111), calculando o diâmetro médio de partícula 4,2-16,7 por análises de microscopia eletrônica de transmissão. Assim, apesar do tamanho diminuto das partículas de ouro, é possível a identificar o estado de oxidação e calcular o tamanho médio de partícula.

Foi então realizada a análise de DRX, utilizando equipamento apropriado (equipamento de grande porte) e condições adequadas (ver Capítulo 3 item 3.2.9) . O método de Rietveld foi aplicado com o auxílio do software Fullprof (ver anexo 1) para a quantificação de fase, juntamente com a equação de Scherrer para obter o tamanho médio de cristalito mostrado na Tabela 4.4. Com isso, foi possível a identificação das

fases de ouro e o cálculo do tamanho médio de cristalito. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 4.3.

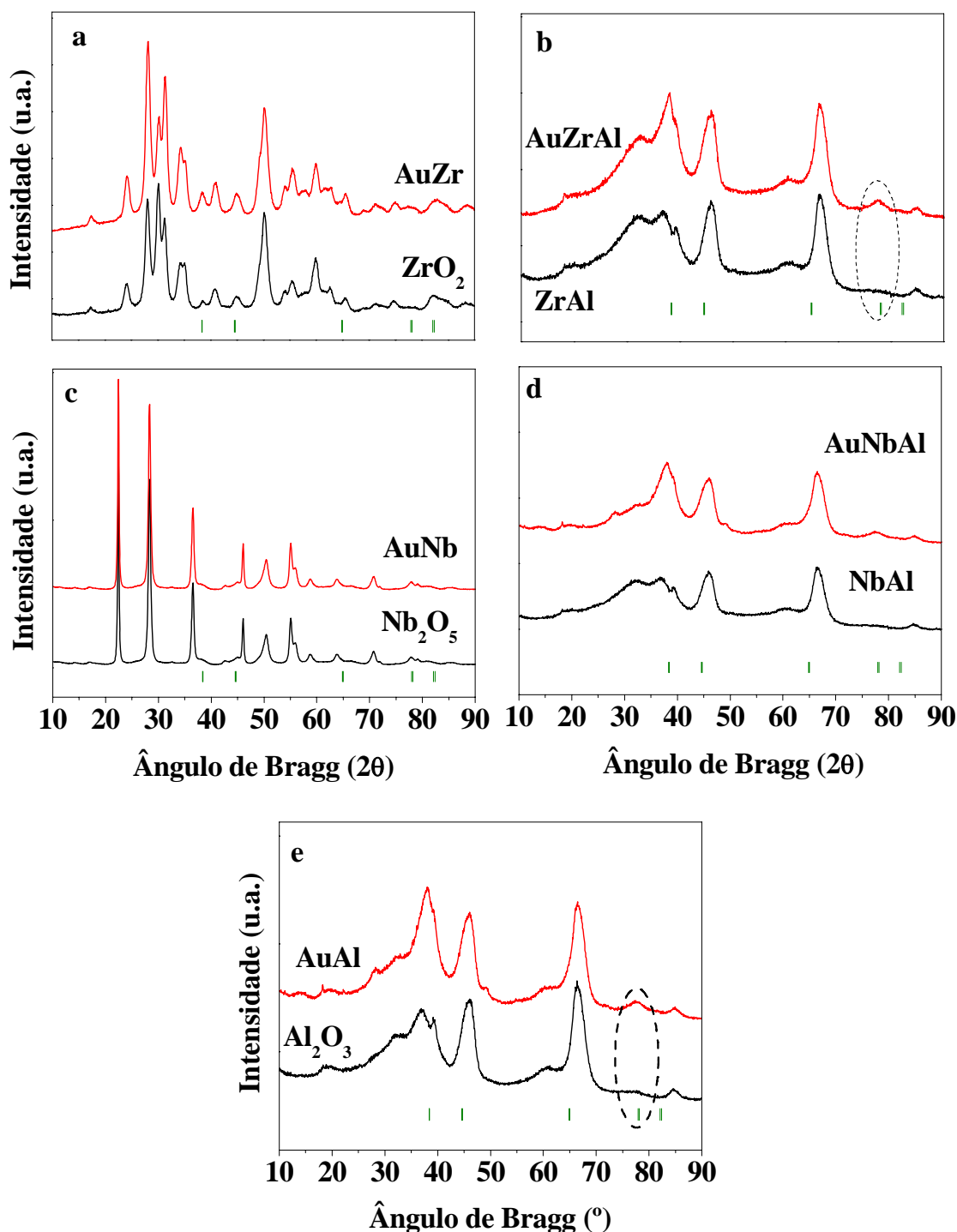


Figura 4.3. Difratogramas de raios X dos catalisadores e seus suportes. | posição de Bragg da fase Au^0 . (Metodologia descrita no item 3.2.9 DRX in situ)

Para as amostras AuAl, AuZrAl e AuNbAl não foi possível fazer uma distinção entre as espécies de ouro, pois o suporte não possui um modelo cristalino bem definido.

Assim para essas amostras realizou-se a quantificação por Rietveld utilizando o perfil do suporte puro como *background* e admitindo a presença apenas da fase Au⁰. Os catalisadores AuAl e AuZrAl apresentaram diâmetro médio de cristal inferior a 5 nm. As amostras AuNb e AuNbAl foram aquelas que apresentaram o maior tamanho de partícula 9,2 e 6,1 nm, respectivamente. Este maior tamanho de partícula da amostra AuNb pode ser relacionado a diferenças no método de preparo. Pois, só foi possível a obtenção do teor desejado promovendo mudanças no método de preparo em relação aos demais catalisadores. Conseqüentemente a deposição de diferentes complexos [AuCl_{4-x}(OH)_x]⁻ (x =1-4).

Para a amostra AuZr foi possível realizar a análise de Rietveld em todas as fases presentes (Figura 4.4a). A quantificação das fases revelou que o suporte é formado por uma mistura das fases monoclinica (77,01%) e cúbica (21,61%). Além disso, foi observada a presença de ouro metálico na proporção de 1,38%. Correlacionado com o obtido por FRX, que mostrou que o teor total de ouro de 2,4%, pode-se concluir que 0,54% corresponde a fase Au₂O₃. Ou seja, de todo ouro inserido na amostra 59% está na forma metálica e 41% na forma óxida Au₂O₃. Em relação a amostra AuNb a quantificação de fases mostrou que a nióbia é composta por duas fases: T (ortorrômbica) e TT (hexagonal) constituída por 68,2 % da fase T e 31,1 % da fase TT. Em relação à análise quantitativa de fases das espécies de ouro, está mostrou a presença de 0,93 % de Au⁰. Mais uma vez, correlacionado o resultado obtido com a análise de FRX pode-se concluir a existência de 0,74% da fase Au₂O₃.

O catalisador referência 2%Pt/Al₂O₃ também teve sua estrutural cristalina investigada por DRX, obtendo perfil somente da γ -alumina.

Tabela 4.4. Tamanho médio dos cristalitos de ouro calculado pela equação de Scherrer

Catalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)
AuAl	3,2 ±0,5
AuZr	5,2 ± 0,5
AuZrAl	2,2 ± 0,5
AuNb	9,1±0,5
AuNbAl	6,1±0,5

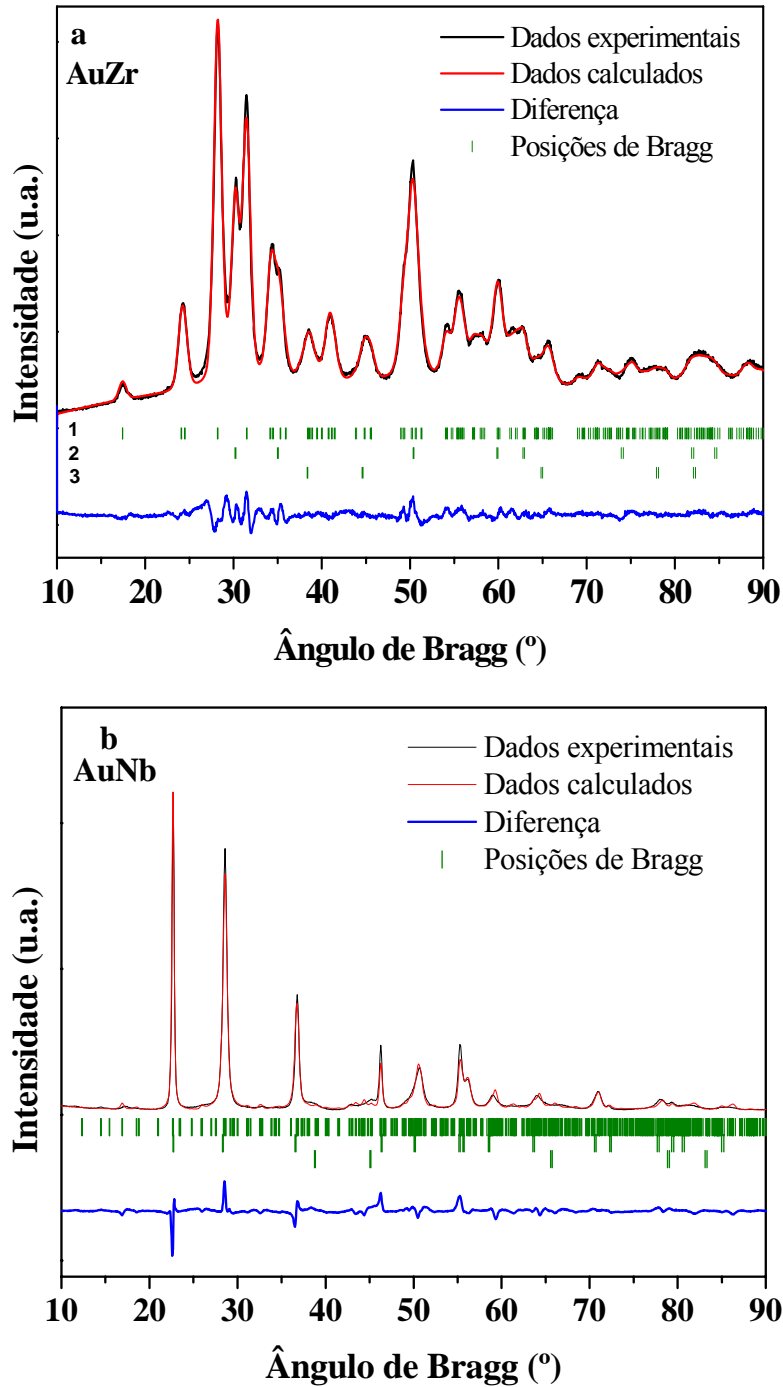


Figura 4.4. Análise de Rietveld dos catalisadores (a) AuZr e (b) AuNb. (1) zircônia monoclínica, (2) zircônia cúbica, (3) ouro metálico (4) nióbia ortorrômbica e (5) nióbia hexagonal

Para validar os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X, foi realizada análise de microscopia de transmissão eletrônica da amostra AuAl. As Figuras

4.5 e 4.6 mostram as micrografias e o histograma de distribuição de partículas, respectivamente. As análises de MET mostraram que as partículas de ouro estão distribuídas homogeneamente na superfície do catalisador com formato hemisférico. A contagem das partículas mostrou uma distribuição de tamanho bimodal em uma estreita faixa, com partículas entre 0,68-6 nm e máximo entre 0,68-1 nm. O tamanho médio de partícula foi calculado como sendo $2,1\pm 0,8$ nm. Este resultado está em boa concordância com os resultados obtidos por DRX, que mostrou diâmetro médio de cristalito de $3,2\pm 0,5$ nm (veja Tabela 4.4). A pequena diferença nos valores obtidos por DRX e MET também foi observada por YAN et al. (2005), AKOLEKAR e BHARGAVA (2005), DOBROSZ *et al* (2005) e LUENGNARUEMICHAJ et al. (2004), mostrando resultados com erros inferiores a 10 %.

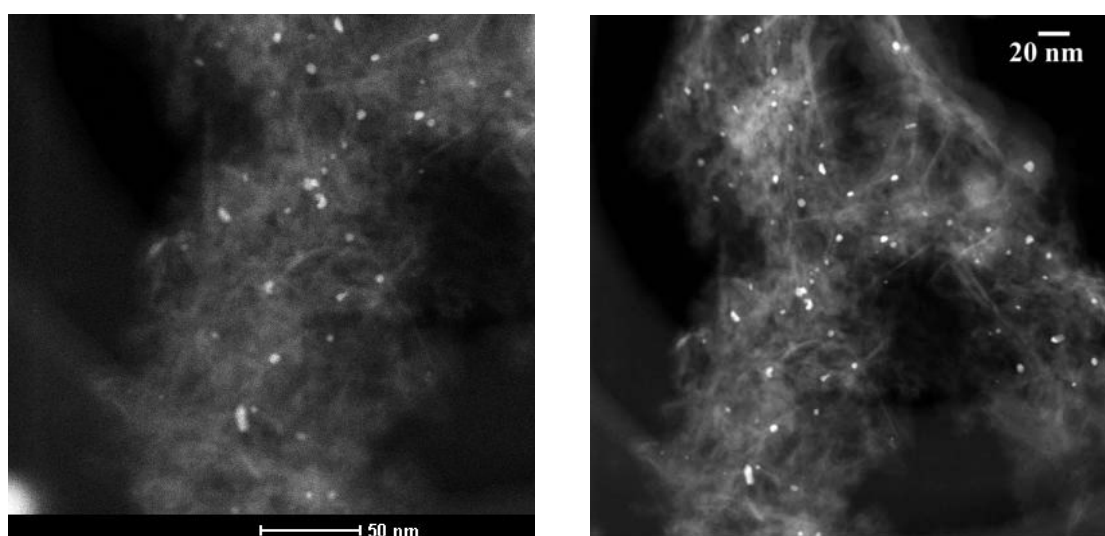


Figura 4.5 Micrografia eletrônica de transmissão para o catalisador AuAl.

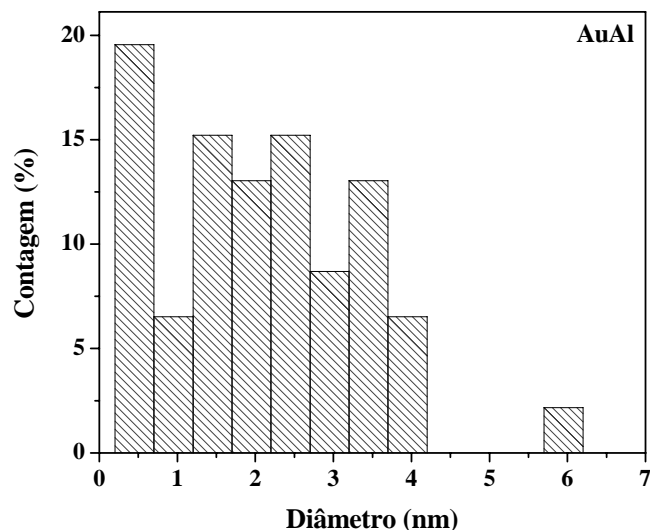


Figura 4.6 Distribuição do tamanho de partícula para o catalisador AuAl.

4.1.3.2 Análises de TPR

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite inferir sobre o grau de oxidação dos elementos redutíveis, constituindo uma ferramenta na identificação das espécies óxidas, força de interação metal/suporte. Os resultados obtidos através dos ensaios de redução a temperatura programada são apresentados na Figura 4.7(a-f).

Com base nos resultados obtidos pela técnica de DRX e da literatura, observam-se três espécies presentes: Au^0 , AuO e Au_2O_3 (WOLF e SCHÜTH, 2002). O catalisador AuAl (Figura 4.7a) mostrou dois picos de redução nas temperaturas de 25°C e 231°C . Na literatura há poucos trabalhos relatando resultados de TPR para catalisadores de ouro. Entretanto, pode-se sugerir que o pico a baixa temperatura é devido a redução das espécies AuO para Au^0 ou a “redução” das espécies metálicas com oxigênio fracamente adsorvido e o segundo pico a alta temperatura pode ser atribuído a redução das espécies Au_2O_3 para Au^0 , já que as espécies Au_2O_3 são mais estáveis que AuO .

Ambos os catalisadores AuZr e AuZrAl apresentaram um pico em torno de 140°C que pode ser atribuído a redução de íons isolados Au^{+3} para Au^+ . LIU et al. (2006) verificaram o crescimento de íons isolados Au^{+3} sobre monocristais de

zircônia, sendo reduzidos a Au^+ na presença de hidrogênio em temperaturas próximas a 130 °C. A temperatura mais baixa de redução da amostra AuZrAl, quando comparada a AuZr, pode ser atribuída a polimerização das partículas de ouro. A maior área específica do catalisador AuZrAl ($208 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) quando comparada a zircônia ($43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) proporciona uma melhor dispersão metálica (menores aglomerados de ouro), conforme visto nos resultados de DRX. O catalisador AuZr também apresentou picos de consumo de hidrogênio: o primeiro a 25°C atribuído a redução das espécies AuO para Au^0 ou a “redução” das espécies metálicas com oxigênio fracamente adsorvido. O segundo pico a 235°C pode ser atribuído a redução conjunta das espécies das espécies Au_2O_3 para Au^0 e Au^+ para Au^0 . Os picos de redução a altas temperaturas (516°C e 605°C) são atribuídos à redução do suporte. Em relação ao catalisador AuZrAl pode se fazer uma análise similar, tendo em vista a grande semelhança entre os perfis de redução dos catalisadores AuZr e AuZrAl.

O catalisador AuNb apresentou um pequeno pico de redução a 50 °C referente a redução das espécies de ouro, atribuído a transformação de Au_2O_3 para Au^0 . Além disso, foram observados dois picos nas temperaturas de 468 °C e 723 °C referente a redução do suporte. CAMPO et al. (2008) estudando o mesmo sistema também não observaram nenhuma redução referente a espécies de ouro somente um pequeno consumo de hidrogênio atribuído à redução do suporte na temperatura entre 500 e 600 °C. Em relação ao catalisador AuNbAl foram observados dois picos de redução. O primeiro a 56 °C pode ser atribuído a redução das espécies AuO para Au^0 , uma vez que este óxido é menos estável que o Au_2O_3 , e o segundo pico a redução das espécies Au_2O_3 para Au^0 .

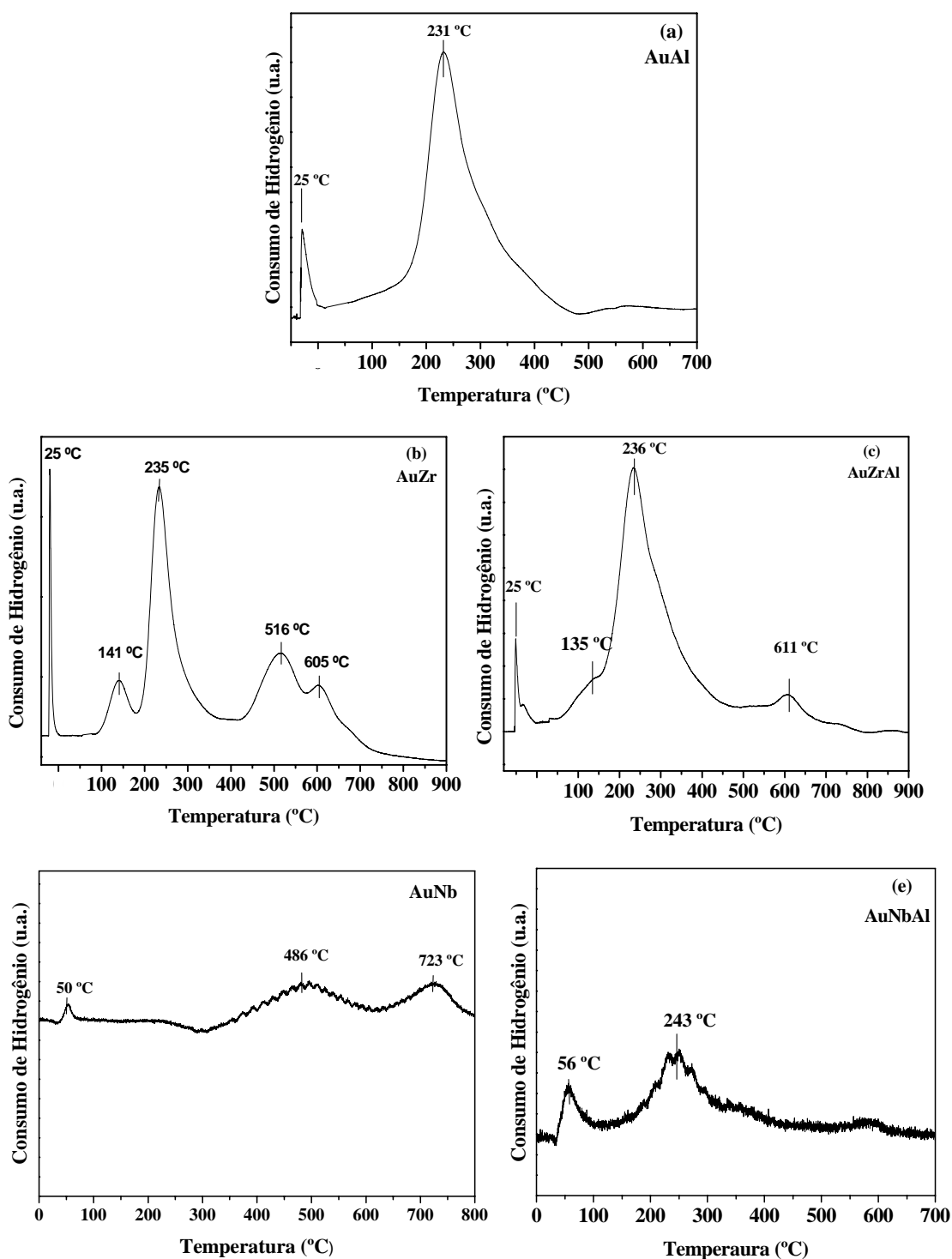


Figura 4.7. Perfis de redução dos catalisadores (a) AuAl, (b) AuZr e (c) AuZrAl, (d) AuNb e (e) AuNbAl

A Tabela 4.5 mostra o consumo de hidrogênio nos ensaios de TPR. O grau de redução foi calculado considerando que todo o ouro inserido na amostra está na forma óxida com estrutura Au_2O_3 . Além disso, foram considerados todos os picos de redução

para o cálculo do consumo teórico, considerando a espécie Au_2O_3 . Este valor não reflete a realidade absoluta, servindo como um indicativo de qual amostra contém a maior proporção de ouro metálico formado durante o processo de calcinação. Como visto nenhum catalisador apresentou grau de redução 100%, reafirmando uma mistura de espécies de ouro metálica e catiônica após a calcinação (DENG et al. 2005). Esses resultados estão condizentes com os dados apresentados na literatura, pois no processo de síntese uma parte do ouro já se encontra na sua forma metálica, tendo como indicação a coloração das amostras vermelho-violeta, característico de partículas de ouro nanométrico no estado de oxidação zero (Au^0). Vale ressaltar que todos os catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl apresentaram um pico próximo a 235°C , indicando que as mesmas possuem partículas com força de interação semelhante.

Tabela 4.5 Resultados da quantificação dos perfis de TPR

Catalisador	Consumo Teórico H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Consumo experimental H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Grau de redução aparente (%)
AuAl	555,2	251,8	45,2
AuZr	624,6	381,2	61,0
AuNb	469,1	29,5	6,1
AuZrAl	579,6	429,7	74,1
AuNbAl	324,3	46,3	7,0
PtAl	789,1	594,2	75,3

4.1.3.3 Análises de XPS

Informações complementares para interpretar os resultados de TPR foram feitas utilizando o espectro de XPS da região Au(4f). A Figura 4.8(a-f) mostra os resultados obtidos para todos os catalisadores. De acordo com a literatura as energias de ligação 87,3-87,8 eV ($4f_{5/2}$) e 83,6-84,5 eV ($4f_{7/2}$) são características de ouro metálico e 89,4-90,4 eV ($4f_{5/2}$) e 86,3-87,7 eV ($4f_{7/2}$) corresponde a ouro catiônico (Au^{+3}). PARK e LEE (1999) estudaram o efeito da temperatura de calcinação no estado de oxidação das partículas de ouro em sistema Au/ Al_2O_3 . Os autores observaram a presença de três espécies, $\text{Au}(\text{OH})_3$, Au_2O_3 e Au^0 , quando os catalisadores foram calcinados em

temperaturas inferiores a 300 °C; acima desta temperatura somente as espécies Au₂O₃ e Au⁰ foram observadas. O aumento da temperatura de calcinação promove a transformação das espécies Au(OH)₃ para Au₂O₃ e AuO para Au⁰, sendo que a completa redução das partículas de ouro é alcançada na temperatura de 400°C (PARK e LEE, 1999, CHANG et al., 2006). A deconvolução do espectro obtido para o catalisador AuAl (Figura 4.8a) mostrou somente a presença das espécies Au⁺³ e Au⁰. A ausência da espécie Au(OH)₃ poderia ser relacionada a autoredução das espécies, devido à radiação do feixe. Uma segunda hipótese para a ausência da espécie Au(OH)₃ pode estar relacionada a temperatura de calcinação, uma vez que PARK e LEE (1999) observaram somente traços deste componente quando calcinaram a temperatura de 300 °C. Em relação a energia de ligação, a pequena mudança de energia do Au(4f_{7/2}) (83,98 eV) quando comparada ao ouro bulk Au(4f_{7/2}) (84,0-84,1 eV), indica mudança na configuração eletrônica das partículas de ouro devido a interação ouro-suporte (ZHANG et al., 2005). HUNG et al. (2006) atribuíram o menor nível de energia devido a uma forte interação ouro-suporte, porém esta hipótese só seria possível em catalisadores suportados sobre óxidos redutíveis. Hipótese mais plausível é discutida por VEITH et al. (2005), que atribuíram esta mudança à transferência de elétrons da alumina para as partículas de ouro metálico, uma vez que estas são mais eletronegativas.

Os demais catalisadores apresentaram espectros com as mesmas espécies de ouro que o catalisador AuAl. Entretanto, os catalisadores AuZrAl e AuNb foram aqueles que apresentaram a maior diferença na energia de ligação do nível 4f_(7/2) quando comparado ao ouro bulk, sugerindo uma maior interação ouro-suporte nestes catalisadores (VEITH et al. 2005).

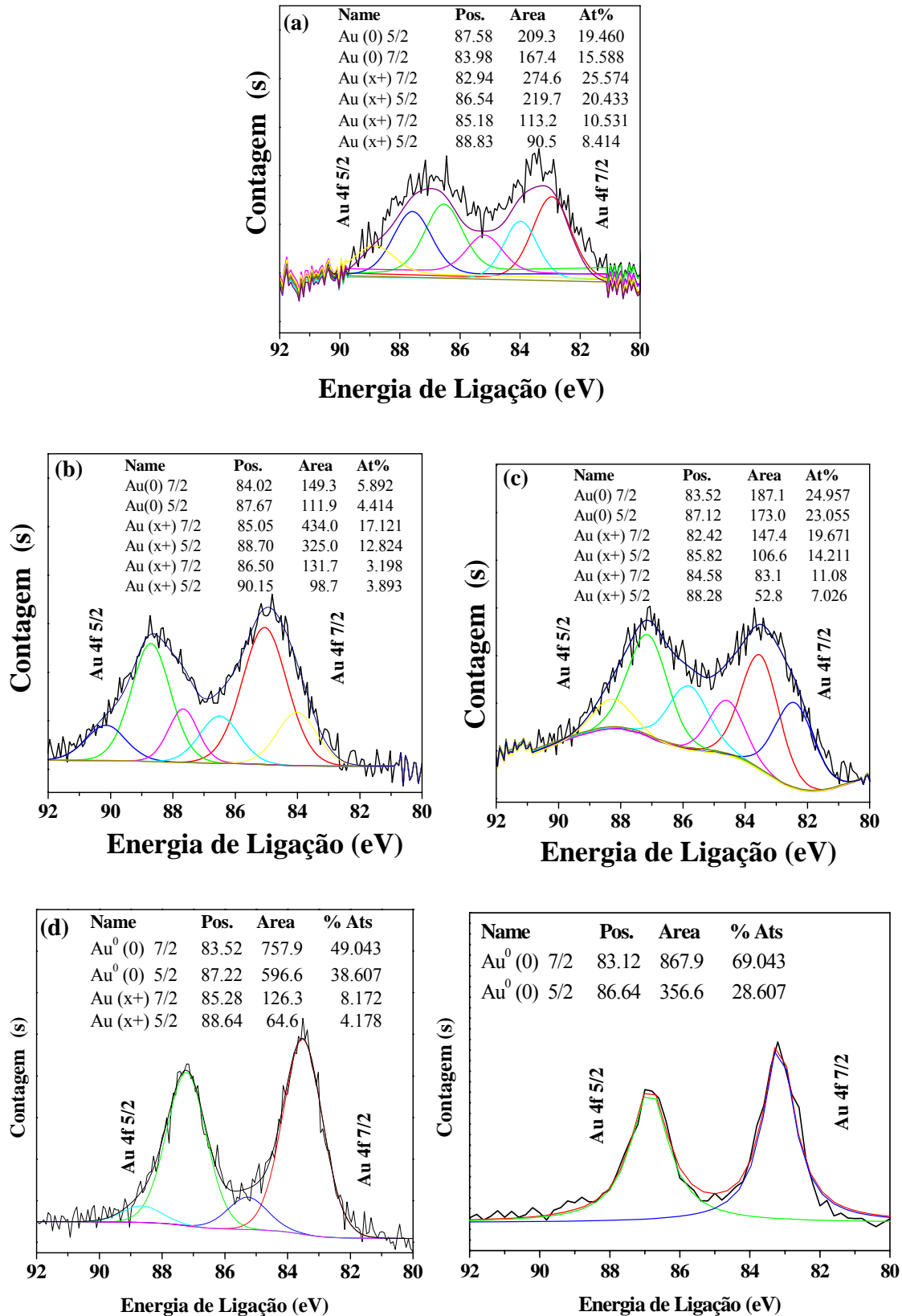


Figura 4.8 Espectros de XPS da região Au(4f) dos catalisadores (a) AuAl, (b) AuZr, (c) AuZrAl, (d) AuNb e (f) AuNbAl.

4.1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES ATIVAS

4.1.4.1 TPD de CO

A técnica de TPD está baseada na dessorção de moléculas sonda com o aumento linear de temperatura. A escolha desta molécula é um dos pontos chaves na análise, pois a mesma deve apresentar características específicas que permitam a caracterização de determinadas funções presentes nos catalisadores. O emprego da dessorção de CO é de grande importância para a caracterização da superfície catalítica, permitindo obter informações não só a respeito da dispersão da fase ativa, mas também da natureza e morfologia dos sítios metálicos, bem como das interações metal-suporte. Em nosso caso, o estudo da interação do CO com os sítios ativos superficiais tem papel fundamental na compreensão da atividade, estabilidade e mecanismo reacional, uma vez que este é o principal reagente. Os resultados obtidos com o TPD-CO para os diferentes catalisadores são mostrados na Figura 4.9, com a quantificação das espécies dessorvidas apresentadas na Tabela 4.6.

Os perfis de dessorção dos catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl se mostraram bastante semelhantes, apresentando dois picos de dessorção de CO₂: o primeiro, em torno de 160°C, atribuído a dessorção das espécies adsorvidas sobre as partículas de ouro e o segundo a alta temperatura (~500°C) atribuído à dessorção das espécies carbonatos adsorvidas no suporte (KONOVA et al., 2004).

No caso do catalisador AuAl, a formação do CO₂ ocorre pela reação de desproporcionamento do monóxido de carbono descrita na Equação 4.1. A deposição concomitante de carbono poderá ser um mecanismo de desativação devido a seu acúmulo na superfície. Para o catalisador AuZr a quantidade de CO₂ dessorvida foi significativamente maior que para o catalisador AuAl, sendo um indicativo de dois diferentes mecanismos de formação. O primeiro pela reação de desproporcionamento e o segundo pelo CO adsorvido sobre a partícula metálica interagindo com o oxigênio do suporte, como mostrado na Equação 4.2. HARUTA et al. (1993) observaram a formação de CO₂ em temperaturas inferiores a 100°C para catalisadores Au/TiO₂, atribuindo a formação do CO₂ pela reação do CO com oxigênio da rede cristalina da titânia. KONOVA et al. (2004), estudando catalisadores Au/ZrO₂, observaram a formação de CO₂ em dois picos, sendo o primeiro a 120°C atribuído reação do CO com o oxigênio

do suporte e outro pico a 300°C atribuído a decomposição de espécies carbonatas da superfície do suporte.

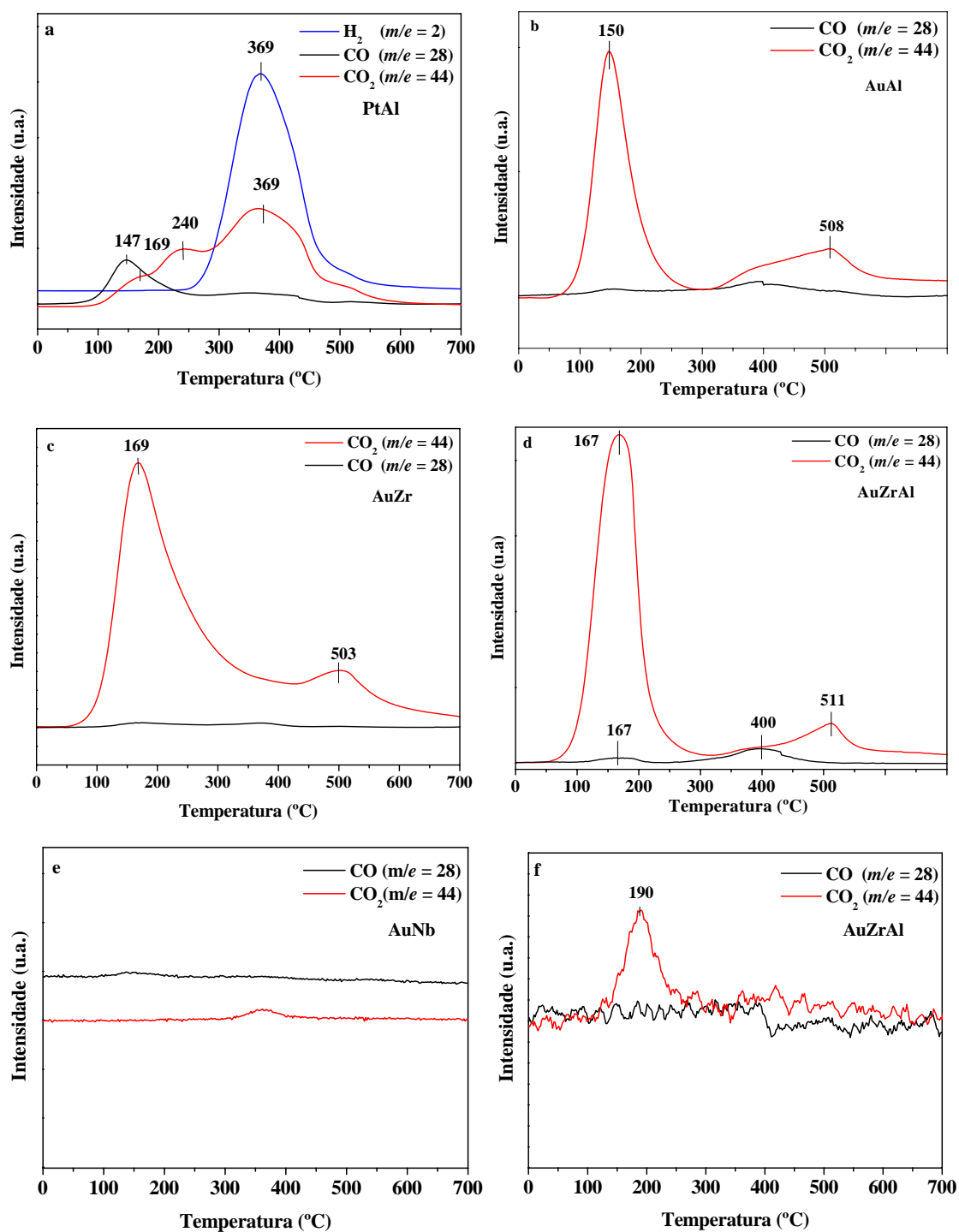
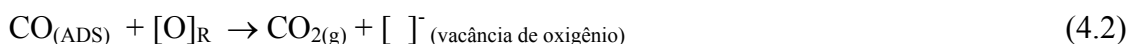


Figura 4.9. Perfis de dessorção de CO dos catalisadores (a) PtAl, (b) AuAl, (c) AuZr, (d) AuZrAl, (e) AuNb e (f) AuNbAl

Em relação ao catalisador AuZrAl, a contribuição da equação 4.2 para a formação de CO₂ é significativamente menor, uma vez que este só possui 10% de ZrO₂, refletindo na quantificação do CO₂ formado, que foi mais próximo do catalisador suportado em alumina que o do catalisador suportado zircônia.



No catalisador a base de platina ocorre dessorção significativa de CO, mostrando sua menor reatividade para a reação de desproporcionamento. Em relação à formação de CO₂ esta ocorre com simultânea formação de H₂ a altas temperaturas (~370°C). ARANDA e SCHMAL (1997) observaram que o CO adsorvido pode levar a formação de espécies formatos que se decompõem a altas temperaturas ou o CO adsorvido sobre a platina pode reagir com as hidroxilas superficiais do suporte. Este mecanismo pode ser descrito como uma reação de deslocamento gás-água, conforme Equação 4.3:



Tabela 4.4. Quantificação das espécies dessorvidas observados na análise de TPD-CO.

<i>Catalisador</i>	<i>CO</i> (mmolCO/g _{cat})	<i>CO₂</i> (mmolCO ₂ /g _{cat})			<i>H₂</i> (mmolH ₂ /g _{cat})
		<i>1° pico</i>	<i>2° pico</i>	<i>3° pico</i>	
AuAl	-	5,19	2,36	-	-
AuZr		22,87	16,05	-	-
AuZrAl		8,85	2,53	-	-
AuNb	-	-	-	-	-
AuNbAl	-	3,65	-	-	-
PtAl	2,20	1,11	1,96	11,24	7,14

Os catalisadores a base de nióbia apresentaram uma baixíssima capacidade para adsorção de CO. O catalisador AuNb não apresentou nenhum pico de dessorção tanto para CO₂ quanto para CO. Enquanto o catalisador AuNbAl um pequeno pico de dessorção de CO₂ foi observado na temperatura de 190 °C.

4.1.4.2 Análise por DRIFTS

Para investigar interação do CO com o catalisador, foi realizada a análise de DRIFTS de CO adsorvido. Os resultados para o catalisador AuAl são mostrados na Figura 4.10. A linha (a) representa o perfil obtido para a amostra reduzida com a mistura 15%H₂/He por 20 min a 250°C, onde nenhuma banda característica pode ser observada, apenas uma região de instabilidade atribuída a espécies de carbono remanescentes. Com a admissão de CO (linha b) ao sistema, as bandas 2172, 2012, 1660 e 1430 cm⁻¹ mostram-se presentes. Em relação à banda localizada em 2172 cm⁻¹, esta pode ser atribuída ao aparecimento de CO adsorvido linearmente sobre as espécies Au¹⁺, conforme discutido por MINICÒ et al. (1997) estudando catalisadores de ouro nanosuportados sobre óxido de ferro. Segundo o autor, a banda em 2012 cm⁻¹ pode ser atribuída a adsorção de CO na forma linear sobre as espécies de ouro metálico (Au⁰). Após a retirada das moléculas fissorvidas (linha c) a banda em 2172 cm⁻¹ desaparece e a banda 2012 cm⁻¹ diminui significativamente sua intensidade, mostrando assim a baixa força de adsorção destes sítios ativos. As bandas em 1660 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ são características da presença de carbonatos e bicarbonatos. Na dessorção a 100°C (linha d) ocorre o desaparecimento das bandas de adsorção de CO, com exceção da banda em 1660 cm⁻¹, e o aparecimento da banda em 2357 cm⁻¹ que é atribuída a formação de CO₂ (BOCUZZI *et al*, 2001). A formação de CO₂ pode ser explicada pela reação de desproporcionamento, através de duas moléculas de CO adsorvidas em sítios vizinhos, conforme descrito na Equação 4.1. Durante o processo de dessorção a 200°C (linha e), a hipótese acima de formação de CO₂ através da reação de desproporcionamento do CO é confirmada uma vez que houve o desaparecimento da banda a 1660 cm⁻¹, correspondente a adsorção de CO, e o aumento da banda a 2357cm⁻¹ correspondente a formação de CO₂.

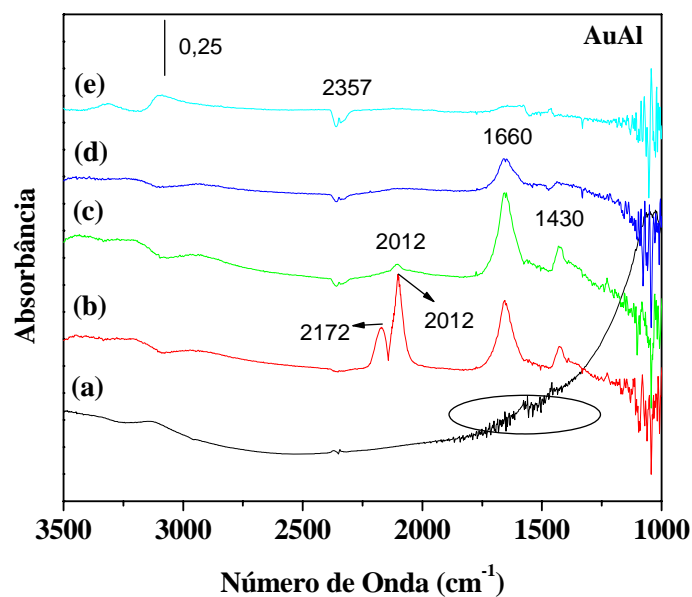


Figura 4.10 Resultados de DRIFTS de CO adsorvido para a amostra AuAl. Linha (a) amostra reduzida, linha (b) quimissorção de CO, linha (c) fluxo de hélio para retirada das espécies fississorvidas e fracamente quimissorvidas, linha (d) dessorção a 100°C e linha (e) dessorção a 200°C.

Os catalisadores AuZr e AuZrAl mostraram um perfil bastante semelhante por DRIFTS de CO adsorvido, podendo ser analisados em conjunto. Os perfis obtidos são apresentados na Figura 4.11 (a-b). A linha (a) representa o perfil obtido para a amostra reduzida com a mistura 15% H_2 /He por 20 min a 250°C. Mais uma vez nenhuma banda característica do Au^0 pôde ser observada, apenas uma região de instabilidade atribuída a espécies de carbono remanescente na faixa de 1300-1650 cm^{-1} . Com a admissão de CO ao sistema (linha b), diversas bandas aparecem na região entre 1300-1700 cm^{-1} , correspondentes a região da formação de diferentes formas de carbonato (monodentado, bidentado) e/ou formatos (SCHUMACHER et al. 2003, 2004). As bandas em 2175 cm^{-1} e 2098 cm^{-1} podem ser atribuídas ao aparecimento de CO adsorvido linearmente sobre as espécies Au^{1+} e CO adsorvido sobre Au^0 , respectivamente (MINICÒ *et al.* 1997, AKOLEKAR e BHARGAVA, 2005), sendo a banda em 1215 cm^{-1} associada à adsorção de CO bidentado sobre o suporte. No processo de retirada das moléculas fissorvidas (linha c) a banda em 2175 cm^{-1} desaparece e a banda em 2098 cm^{-1} diminui significativamente sua intensidade, mostrando assim a baixa força de adsorção sobre estes sítios. Durante o processo de dessorção a 100°C (linha d) ocorre o desaparecimento das bandas de adsorção de CO com o aparecimento da banda 2347 cm^{-1} que é atribuída a formação de

CO₂ (BOCUZZI *et al*, 2001). A dessorção a 200°C (linha e) mostra um acentuado decréscimo das bandas de carbonatos com o aumento da intensidade da banda a 2347 cm⁻¹ atribuída a formação de CO. Logo, além das hipóteses anteriormente citadas para a formação de CO₂ (reação de desproporcionamento e reação do CO adsorvido com o oxigênio da rede da zircônia), uma terceira hipótese pode ocorrer, originando CO₂ pela decomposição térmica das espécies carbonatos da superfície do catalisador. Vale ressaltar que mesmo após 200°C uma grande quantidade de diferentes carbonatos continuaram adsorvidos. Este dado pode ser um indicativo para um possível mecanismo de desativação, uma vez que observou-se na literatura que outros sistemas catalíticos a base de ouro podem desativar pelo contínuo recobrimento da superfície por diferentes formas de carbonatos.

O catalisador AuNb (Figura 4.12c) mostrou dois picos referente a adsorção de CO sobre ouro metálico e catiônico, respectivamente em 2115 e 2171 cm⁻¹. O aumento da temperatura provoca o decréscimo da destas picos. Entretanto, não foi observado formação de CO₂, assim o decréscimo das bandas de CO é devido à sua dessorção e não a formação de CO₂. O espectro também mostra bandas relativa à presença de carbonato na região entre 1000 cm⁻¹ e 1660 cm⁻¹, que decompõem-se com o aumenta da temperatura.

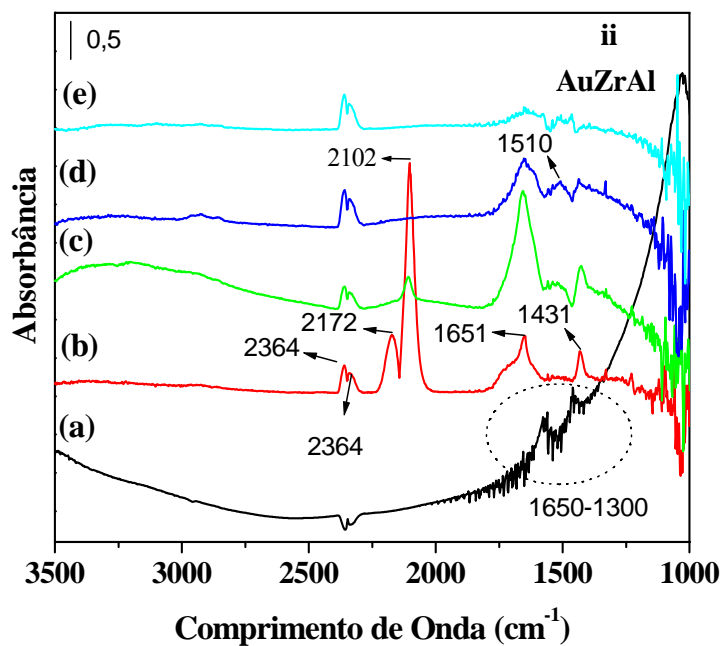
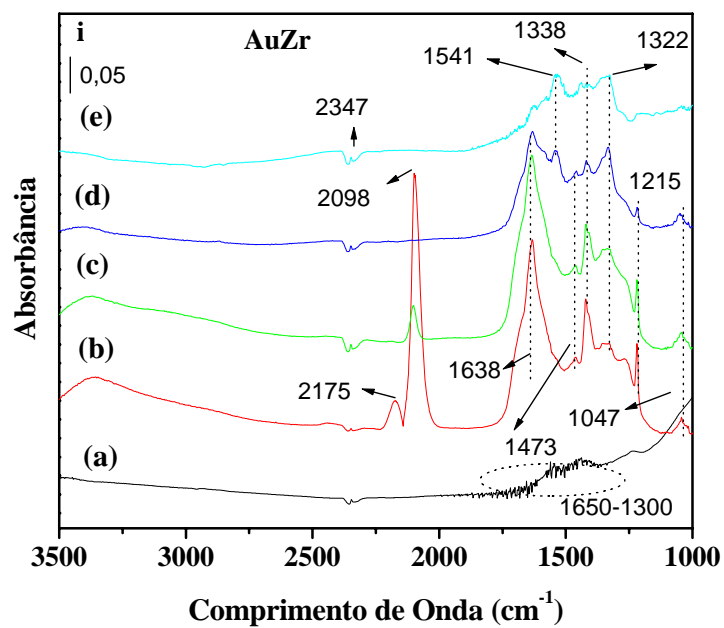


Figura 4.11 Resultados de DRIFTS in situ de CO adsorvido para as amostras (i) AuZr e (ii) AuZrAl. Linha (a) amostra reduzida, linha (b) quimissorção de CO, linha (c) fluxo de hélio para retirada das espécies fisisorvidas e fracamente quimisorvidas, linha (d) dessorção a 100 °C e linha (e) dessorção a 200 °C.

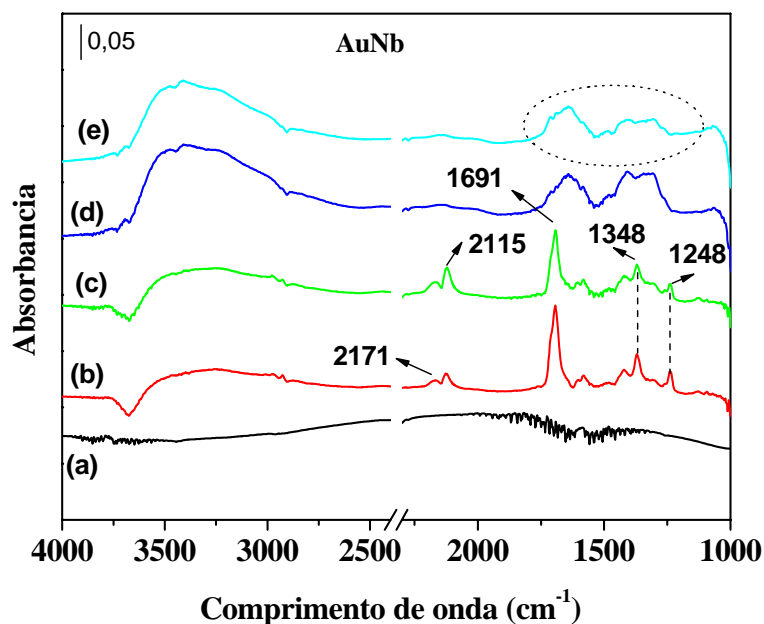


Figura 4.12 Resultados de DRIFTS in situ de CO adsorvido para a mostra AuNb. Linha (a) amostra reduzida, linha (b) quimissorção de CO, linha (c) fluxo de hélio para retirada das espécies fisisorvidas e fracamente quimisorvidas, linha (d) dessorção a 100 °C e linha (e) dessorção a 200 °C.

4.2. TESTES CATALÍTICOS

4.2.1 ATIVIDADE E SELETIVIDADE CATALÍTICA

A avaliação catalítica das amostras foi realizada na faixa de temperatura de 0 °C até se conseguir conversão máxima de CO. Foi avaliado o efeito do pré-tratamento empregado: redução ou oxidação. As discussões foram baseadas na conversão de CO e seletividade para formação de CO₂.

Primeiramente foi investigada a condição de regime cinético através da variação da velocidade espacial. O catalisador AuAl foi utilizado, com os resultados obtidos apresentados na Figura 4.13.

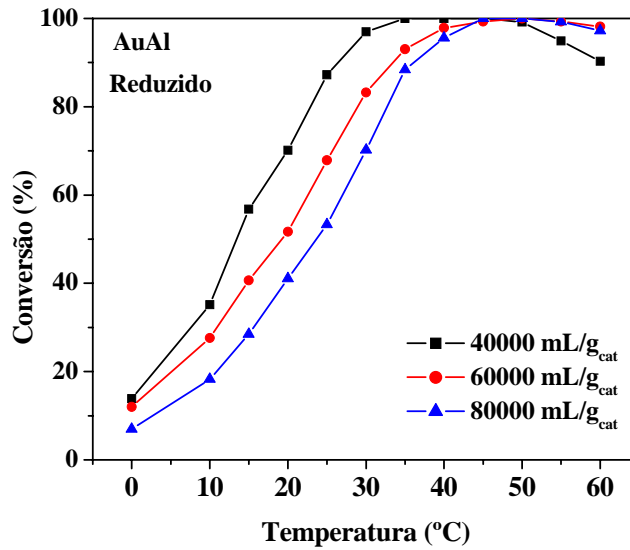


Figura 4.13. Efeito da velocidade espacial na conversão de CO.

Para conversões baixas (<50%), a conversão decresce proporcionalmente a medida que se aumenta a velocidade espacial, mostrando assim que os testes foram realizados na ausência dos fenômenos de transferência de massa externa. Foi escolhido a condição de 60.000 mL/g_{cat}h para a realização dos demais testes catalíticos, pois este valor de velocidade espacial está dentro da faixa discutida na literatura.

Primeiramente foram realizados os testes com as amostras reduzidas. A Figura 4.14(a-f) mostra a influência da temperatura sobre a conversão de CO e O₂ e seletividade para CO₂ para os diferentes catalisadores. A reação SELOX é caracterizada pela adsorção competitiva entre o CO e H₂. O efeito benéfico do aumento da temperatura sobre conversão de CO e seletividade para CO₂ ocorre até o momento no qual inicia-se o decréscimo do grau de cobertura do CO e aumento do grau de cobertura do hidrogênio. Com isso, primeiramente é afetada a seletividade para CO₂, devido ao aumento da conversão de H₂, e posteriormente o H₂ pode deslocar todo o CO adsorvido, diminuindo a conversão de CO drasticamente (MARQUES et al., 2006).

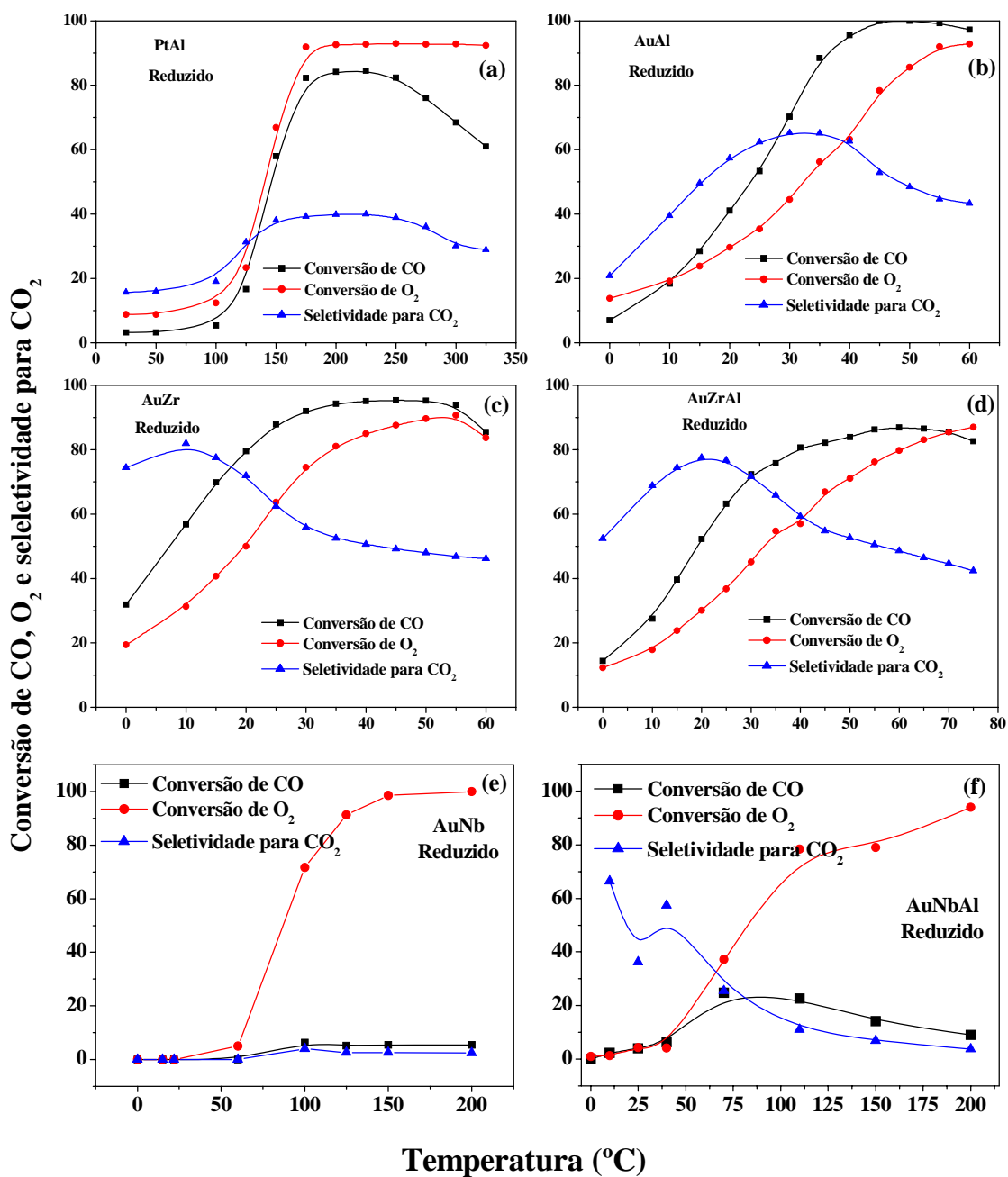


Figura 4.14. Conversão de CO, O₂ e seletividade para CO₂ para os catalisadores (a) PtAl, (b) AuAl, (c) AuZr, (d) AuZrAl, (e) AuNb e (f) AuNbAl. Condições experimentais: pré-tratamento de redução, 1%CO, 1%O₂, 60% H₂ em He, W/F 60000 mL/gcat.

Os catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl mostraram-se eficientes para a reação SELOX, com atividade catalítica a temperatura sub-ambiente. Entretanto, os catalisadores a base de nióbia apresentaram pouca ou nenhuma atividade para conversão de CO. Analisando mais detalhadamente a influência da temperatura, o catalisador

Pt/Al₂O₃ (Figura 4.14a) mostrou-se menos ativo e seletivo que catalisadores de ouro a base de zircônia e alumina, alcançando conversão máxima de CO de 86,2% e seletividade máxima de 43,4%. Com o aumento da temperatura a reação paralela de oxidação do H₂ foi preferencialmente favorecida, evidenciado tanto pela maior conversão do O₂ em relação ao CO, como pelo decréscimo da conversão de CO a partir de 225°C, com a conversão de O₂ permanecendo constante.

MANASILP e GULARI (2002) estudaram catalisadores 2%Pt/Al₂O₃ na mesma condição reacional e também obtiveram conversão máxima de CO em torno de 86% e seletividade de aproximadamente 43%, a temperatura de 170°C, verificando o decréscimo da conversão de CO e seletividade a partir desta temperatura. SOUZA et al. (2007) estudaram o efeito do suporte em catalisadores de Pt, sendo que, catalisadores suportados sobre óxidos redutíveis apresentaram melhor desempenho, obtendo conversão máxima de CO a menores temperaturas. O sistema Pt/Al₂O₃ apresentou conversão completa de CO na temperatura de 140 °C, enquanto que o catalisador Pt/ZrO₂ a 120 °C. A maior atividade dos catalisadores suportados sobre óxidos redutíveis pode ser relacionada a interação metal suporte sob condições redutoras. A interação entre o metal e a ZrO_x cria novos sítios para adsorção de CO na interface metal/suporte aumentando a atividade catalítica para a reação de oxidação seletiva do CO (SOUZA et al., 2007). MARQUES et al. (2006) avaliaram o efeito promotor do estanho nos catalisadores Pt/Al₂O₃, entretanto nenhum aumento foi observado tanto na atividade quanto na seletividade para CO₂.

Para o catalisador AuAl (Figura 4.14b) o aumento da temperatura favorece a conversão de CO, obtendo conversão completa de CO na temperatura de 45°C. Entretanto, com a utilização de temperaturas acima de 50°C a reação de oxidação do hidrogênio ocorre preferencialmente (vista pela conversão de O₂), resultando num decréscimo na conversão de CO. A seletividade para CO₂, tem o mesmo comportamento que a conversão, alcançando um máximo de 65% a 30°C, decrescendo a partir da temperatura de 40°C, indicando o início da reação de oxidação preferencial do hidrogênio frente ao CO. ROSSIGNOL et al. (2005), estudando catalisadores Au/Al₂O₃ preparados pelo método da deposição a laser, observaram o decréscimo da conversão e seletividade a partir da temperatura de 119°C. A conversão máxima obtida foi de 65% e seletividade de ~50%. GRISEL e NIEUWENHUYS (2001) obtiveram resultados semelhantes ao obtido por ROSSIGNOL et al. (2005), estudando catalisadores Au/Al₂O₃ preparados pelo método da deposição/precipitação utilizando

uréia como agente precipitante, na qual o ponto de inflexão da curva da conversão de CO foi obtido na temperatura de 70°C.

A mesma análise pode ser feita para os catalisadores AuZr e AuZrAl (Figura 4.14c-d) em relação ao efeito da temperatura. Nota-se que a conversão máxima alcançada foi de 96% para o catalisador AuZr (temperatura 50°C) e de 89% para o catalisador AuZrAl (temperatura 60°C), com seletividade máxima igual a 96% para o catalisador AuZr (temperatura 10°C) e de 80% para o catalisador AuZrAl (temperatura 20°C). ROSSIGNOL et al. (2005) observaram no sistema Au/ZrO₂, uma conversão máxima de CO de 55% e seletividade de ~40% a 172°C.

O catalisador AuNb (Figura 4.14e) apresentou baixa atividade catalítica para oxidação do CO com conversão máxima de 6,2% a 100 °C. Além disso, o catalisador mostrou baixa seletividade e conversão completa de O₂ a 150 °C. CAMPO et al. (2008) testaram o sistema Au/Nb₂O₅ para a reação de oxidação total do CO, obtendo conversão de 100% na temperatura de 200 °C. Este resultado pode ser atribuído ao diferente método de preparo do catalisador onde foi utilizado utilizam um tratamento com amônia no final da síntese proporcionando a troca dos íons Cl⁻ (veneno para o catalisador) por íons NH₄⁺. Além disso, foi utilizado um excesso de O₂ para favorecer a oxidação. O catalisador AuNbAl (Figura 4.13f) apresentou uma pequena melhora na atividade catalítica obtendo-se conversão máxima de CO de 23% com seletividade para CO₂ de 8 % a 90°C.

Foi feita uma análise comparativa dos catalisadores fixando a conversão em 85%. A amostra AuZr mostrou-se mais ativa, atingindo a conversão a 23 °C com seletividade igual 65,2%. O catalisador AuAl atingiu esta conversão a 33 °C apresentando a mesma de seletividade. O catalisador AuZrAl foi o menos ativo, alcançando conversão de 85% somente a 52 °C, e seletividade de 52 % para CO₂. Esta diferença na atividade pode ser atribuída a diferentes mecanismos de reação. SCHUBERT et al. (2001) afirmaram que catalisadores de ouro aplicados na reação de SELOX, quando preparados sobre suportes que possuem baixa capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) (ex. Al₂O₃, SiO₂ e MgO), apresentam atividade intrínseca menor do que aqueles preparados com suportes com alta OSC (ZrO₂, CeO₂, TiO₂, Fe₂O₃). A atividade dos catalisadores de ouro suportados em materiais com baixa OSC é fortemente dependente da dispersão das partículas de ouro. Segundo a literatura a reação de oxidação do CO ocorre pela adsorção dos reagentes em sítios ativos vizinhos, formados pelas partículas de ouro ou nos defeitos do catalisador. A maior atividade dos

catalisadores suportados em óxidos com alta OSC é atribuída a maior capacidade de prover oxigênio à reação. Assim, a existência de um reservatório de O₂ para a reação via suporte diminui drasticamente a dependência da atividade com o tamanho das partículas de ouro, aumentando a atividade catalítica (HUTCHINGS et al. 2006).

A adsorção de O₂ sobre suportes com alta OSC ocorre provavelmente na forma de um superóxido (O₂⁻) nas vizinhanças das partículas de ouro (LIU et al. 1999). Assim mais um mecanismo alternativo pode ser considerado, onde o O₂ pode se adsorver sobre o suporte, próximo a interface metal-suporte e por um processo de spillover ocorre a migração do oxigênio para a superfície das partículas de ouro ou interface ouro-suporte, reagindo com o CO adsorvido sobre as partículas de ouro (LIU et al. 1999, KONOVA et al. 2004).

A Figura 4.15(a-c) mostra a influência da temperatura sobre a conversão de CO e O₂ e seletividade para CO₂ para os catalisadores a base de ouro, utilizando o procedimento de oxidação como pré-tratamento das amostras. As amostras AuNb e AuNbAl não apresentaram nenhuma modificação na atividade e seletividade catalítica, comparada ao tratamento redutivo. Para o catalisador AuAl (Figura 4.15a) a conversão de CO e seletividade máxima foram iguais a 86% e 77%, respectivamente. O aumento da temperatura provoca o decréscimo da conversão e seletividade para CO₂, conforme discutido anteriormente. O catalisador AuZr (Figura 4.15b) apresentou conversão completa de CO e seletividade máxima igual a 73% enquanto que o catalisador AuZrAl (Figura 4.15c) apresentou conversão máxima de CO igual 82% e seletividade de 52%. Na isoconversão (85%) o catalisador AuZr mostrou-se o mais ativo e seletivo alcançando esta conversão a temperatura de 28°C com seletividade para CO₂ igual a 64%. Os catalisadores AuAl e AuZrAl apresentaram comportamento muito semelhante, atingindo esta conversão a 67°C e seletividade máxima 44% e 40%, respectivamente.

O efeito do pré-tratamento depende do tipo de suporte obtendo-se comportamentos distintos para as diferentes amostras. O catalisador AuAl, o pré-reduzido se mostrou mais eficaz que o pré-oxidado, uma vez que na amostra reduzida conversão de CO foi de 100%. Isto indica que a presença do ouro metálico é importante, conforme discutido por HARUTA e DATÉ (2001). Já o catalisador AuZr, o pré-oxidado é o mais ativo, atingindo-se 100% de conversão de CO, indicando que as partículas de ouro na forma óxida são mais ativas. Entretanto, deve-se fazer uma ressalva, pois há diferentes mecanismos de oxidação do CO. No catalisador AuAl a reação ocorre unicamente pela adsorção dos reagentes sobre as partículas de ouro,

sugerindo que as partículas metálicas de ouro são mais ativas que as partículas óxidas. Em contrapartida, no catalisador AuZr o suporte é parte integrante da fase ativa do catalisador servindo como fonte de oxigênio para a reação. Conseqüentemente o processo de oxidação, pode-se estar favorecendo o aparecimento de mais vacâncias de oxigênio, aumentando a conversão de CO, há portanto participação das espécies de ouro e dos suportes óxidos com mobilidade de oxigênio (SHUBERT et al. 2001).

O catalisador AuZrAl, não apresentou diferenças significativas em termos de conversão máxima de CO. Nesse caso, a menor atividade das partículas de ouro na sua forma óxida pode estar sendo compensada pela ação do suporte.

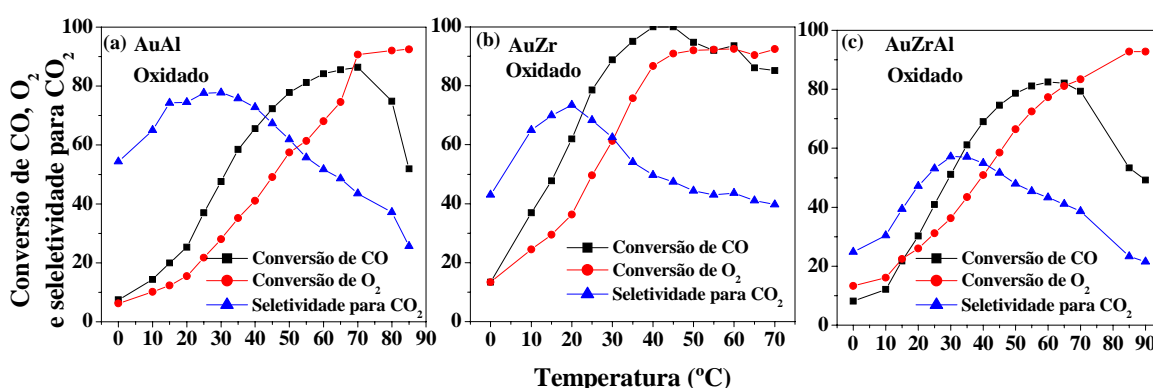


Figura 4.15. Conversão de CO, O₂ e seletividade para CO₂ para os catalisadores AuAl (a), AuZr (b) e AuZrAl (c). Condições experimentais: pré-tratamento de oxidação, 1%CO, 1%O₂, 60% H₂ em He, W/F 60000 mL/gcat.

4.2.2 ESTABILIDADE COM O TEMPO DE REAÇÃO

O fator mais preocupante na utilização de catalisadores de ouro é a estabilidade catalítica com o tempo de reação. Diversos autores relatam uma rápida desativação originada por dois fatores: o primeiro devido à sinterização das partículas de ouro e o segundo pela formação de espécies carbonatadas estáveis na superfície do catalisador, causando primeiramente a perda da interação ouro-suporte e posteriormente a completa cobertura da superfície impedindo a adsorção dos reagentes (GRISEL et al. 2001). A Figura 4.16 (a-c) mostra os resultados obtidos nos testes de estabilidade com o tempo de reação. Para estes testes escolheu-se a metodologia de redução das amostras como pré-tratamento e temperatura igual a 35°C. Todas as três amostras apresentaram resultados excelentes, com perda insignificante de atividade num período de 60 a 80 h. Análises

termogravimétricas foram realizadas dos catalisadores após reação em atmosfera de oxigênio, na qual não foi observada deposição de carbono, indicando assim que estes catalisadores são resistentes ao processo de formação de coque.

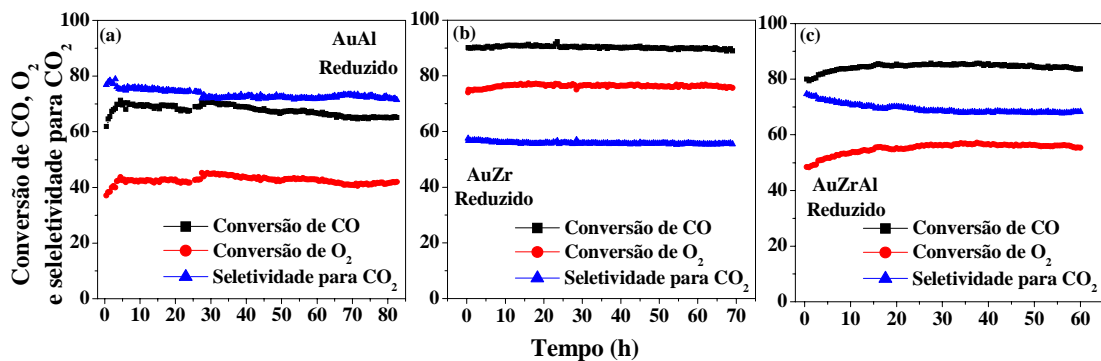


Figura 4.16. Conversão de CO e O₂ e seletividade para CO₂ em função do tempo para os catalisadores AuAl (a), AuZr (b) e AuZrAl (c). Condições experimentais: pré-tratamento de redução, 1%CO, 1%O₂, 60% H₂ em He, W/F 60000 mL/gcat.

4.3. CARACTERIZAÇÕES *IN SITU* DOS CATALISADORES

4.3.1 DRX in situ

O processo de sinterização das partículas durante a reação foi analisado por DRX com os difratogramas sendo mostrados na Figura 4.17. Foi realizado a avaliação do pré-tratamento de oxidação e redução.

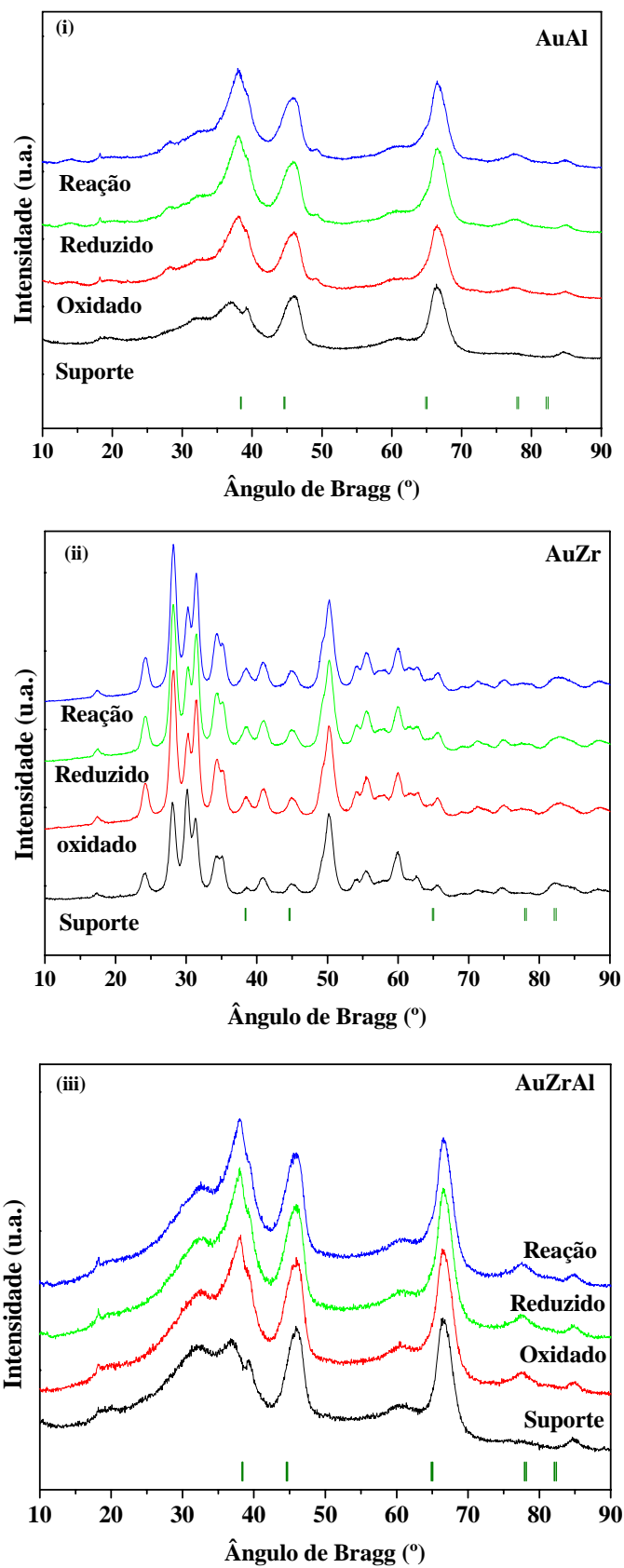


Figura 4.17. DRX in situ das amostras oxidadas, reduzidas, e após 24h de reação. | posição de Bragg do Au⁰.

Em todas as amostras a fase de ouro está nanometricamente dispersa, com tamanho médio de cristal de Au⁰ calculado pela equação de Scherrer, mostrados na Tabela 4.5. Novamente para as amostras AuAl e AuZrAl não foi possível fazer uma distinção entre as espécies de ouro, pois o suporte não possui um modelo cristalino bem definido. Assim para essas amostras realizou-se a quantificação por Rietveld utilizando o perfil do suporte puro como *background* e admitindo a presença apenas da fase Au⁰. Não foram observadas mudanças significativas no tamanho do cristalito de ouro metálico com os diferentes procedimentos utilizados. Para a amostra AuZr após tratamento oxidativo, a quantificação das fases revelou a presença de zircônia monoclinica (79,11%) e cúbica (13,51%) e Au⁰ (1,56%). Como os resultados de FRX mostraram que o teor total de ouro nesta amostra é de 2,4%, pode-se concluir que a fase Au₂O₃ está presente em 0,42%. Quando foi realizado o tratamento de redução e após a reação todo o ouro passou para a fase metálica, tendo tamanho médio de cristal de 4,8 nm. Nenhuma modificação significativa foi observada no tamanho médio de cristalito das três amostras estudadas, mostrando que não ocorre sinterização das partículas de ouro durante a reação nestas condições de análises. SCHUMACHER et al. (2003), estudando catalisadores de ouro suportados sobre titânia, obtiveram resultados semelhantes, observando nenhuma modificação significativa do tamanho de cristal da partícula com o tempo de reação. Esses autores atribuíram a perda de atividade de seus catalisadores a deposição de espécies carbonáceas com o tempo de reação, observadas por DRIFTS in situ.

Tabela 4.5. Tamanho médio dos cristais de ouro calculado pela equação de Scherrer. (Condições 25 °C, fluxo de 100 ml/min utilizando 100 mg de catalisador e carga reacional consistindo 1%Co, 1% O₂, 70%H₂ balanço em He)

<i>Catalisador</i>	Oxidado (nm)	Reduzido (nm)	Reação (nm)
AuAl	3,0±0,5	2,6±0,5	2,8±0,5
AuZr	5,1±0,5	4,9±0,5	4,8±0,5
AuZrAl	2,3±0,5	2,1±0,5	2,1±0,5

4.3.2 DRIFTS in situ

Buscando avaliar as espécies adsorvidas e possíveis mecanismos de desativação, foi realizada a reação de oxidação seletiva in situ utilizando a técnica de DRIFTS.

- Avaliação dos backgrounds

Primeiramente, os *backgrounds* das amostras foram avaliados, sendo que o espectro de DRIFTS foi registrado após vácuo a temperatura ambiente. O espectro do catalisador AuAl (Figura 4.17) apresentou uma banda larga a altas frequências na região dos grupamentos –OH, provavelmente devido a água fisissorvida. A região 1650-1300 cm^{-1} mostrou uma intensa instabilidade com três bandas a 1654, 1639 e 1380 cm^{-1} , que são atribuídas a presença de diferentes espécies de carbonatos/bicarbonatos e água fisissorvida. As demais amostras apresentaram *backgrounds* similares aos seus suportes puros.

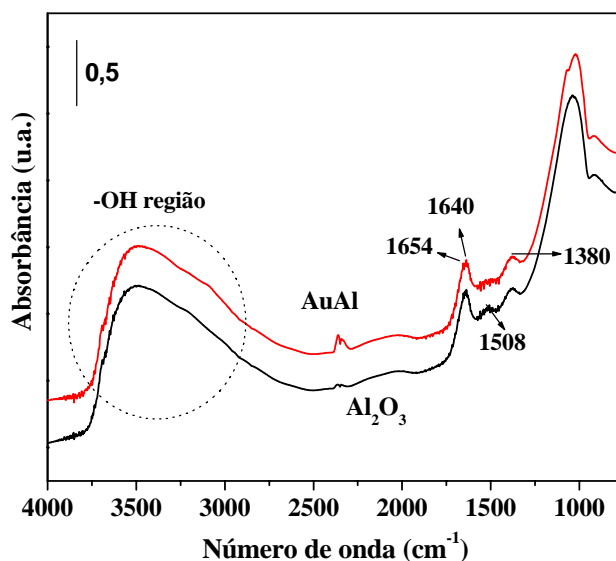


Figura 4.19 Espectros de DRIFTS do *backgrounds* para o catalisador AuAl e seu suporte.

- Avaliação da adsorção de CO+O₂

As espécies adsorvidas formadas ao passar fluxo de CO+O₂ sobre os catalisadores, após tratamento de oxidação e redução, foram avaliadas. Dois métodos foram utilizados na análise: câmara fechada (pré-tratamento oxidativo) e fluxo de gás (tratamento redutivo). Para a amostra AuAl, utilizando o tratamento oxidativo, após a

admissão da mistura CO+O₂ (Figura 4.18a), o espectro exibe dois picos a 2173 cm⁻¹ e 2115 cm⁻¹. O ouro é o único metal que não possui óxidos estáveis (Au₂O₃ é metaestável). Quando catalisadores de ouro são expostos a atmosfera de oxigênio em temperaturas superiores a 300°C o óxido Au₂O₃ é mais estável que a espécie Au⁺. Além disso, o óxido Au₂O₃ é facilmente reduzido em presença de CO a temperatura ambiente, podendo o pico a 2173 cm⁻¹ ser relacionado com a adsorção de CO linear sobre Au⁺, conforme observado também por BOCUZZI et al. (2005). Em relação ao pico de baixa frequência (2115 cm⁻¹) este é tipicamente associado à adsorção de CO linear em Au⁰ (BAILE et al., 1999, LI et al., 2004, NKOSI et al., 1991). Analisando-se o tempo de contato (1, 5, 10, 15 e 30 min) observa-se um pequeno aumento na intensidade da banda em 2115 cm⁻¹, devido à contínua redução das espécies Au⁺³ a Au⁰. Os resultados obtidos para o tratamento redutivo (Figura 4.19b) foram bastante similares aos obtidos para o tratamento oxidativo. Entretanto, pode ser observado o aparecimento de hidroxilas superficiais na região entre 3735 cm⁻¹ e 3669 cm⁻¹, sendo que suas intensidades estão diminuindo com o tempo; no mesmo instante ocorre o aumento das espécies carbonatos/bicarbonatos na região entre 1630 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹ (DANIELLS et al., 2005). O aumento da intensidade das bandas de carbonato/bicarbonato com o tempo de contato pode ser explicada por duas hipóteses: (a) os carbonatos podem ser formados pela reação de duas moléculas adsorvidas de CO em sítios próximos e (b) os carbonatos podem ser formados pela reação do CO₂ (formado pela oxidação) com hidroxilas superficiais do catalisador.

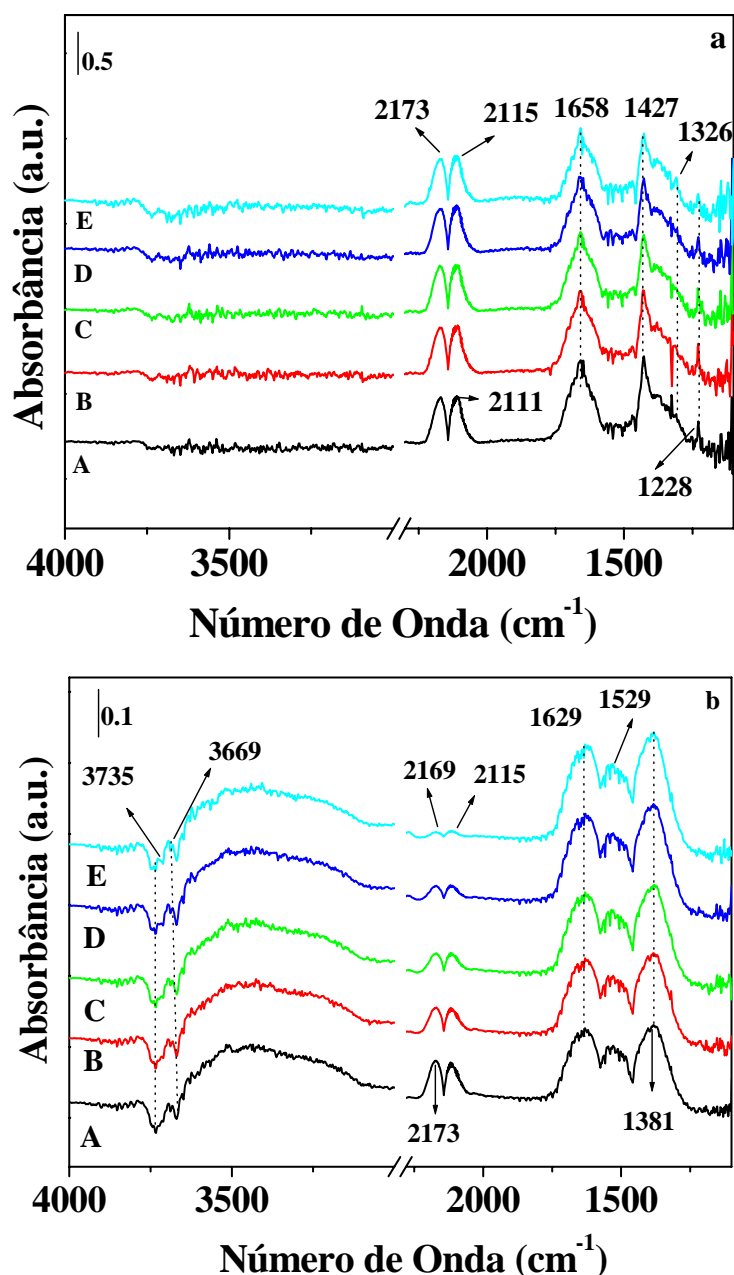


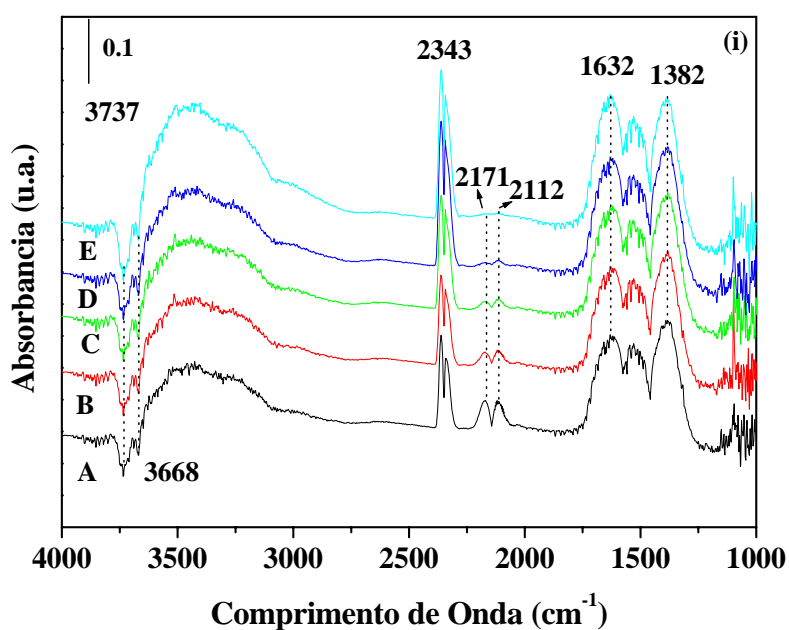
Figura 4.18. Espectros de DRIFTS utilizando a mistura CO+O₂ em função do tempo de contato para o catalisador AuAl: (a) pré-tratamento oxidativo e (b) pré-tratamento redutivo. (A) 1 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 15 min e (E) 30 min. Dados obtidos a temperatura ambiente.

Uma comparação entre as amostras para a adsorção de CO após tratamento oxidativo mostrou que as bandas CO-Au⁺¹ e CO-Au⁰ apresentam uma redução na frequência vibracional na seguinte seqüência: AuAl > AuZrAl > AuZr. Além disso, a intensidade das bandas foi praticamente a mesma para os catalisadores AuAl e AuZrAl, enquanto o catalisador AuZr mostrou uma menor intensidade para a banda CO-Au⁺¹ e maior intensidade para a banda CO-Au⁰. Em relação ao tratamento de redução, os

resultados mostraram um deslocamento contínuo da banda CO-Au⁰ para baixas frequências na seguinte ordem: AuAl > AuZrAl > AuZr, enquanto que o pico referente a adsorção CO-Au⁺¹ manteve-se praticamente na mesma frequência. A amostra AuZr mostrou a maior intensidade para o pico Au⁰-CO e a menor intensidade para a banda Au⁺¹-CO, e comportamento oposto foi verificado para a amostra AuAl. Este comportamento é atribuído à transferência de carga entre as partículas de ouro e o suporte, o qual leva ao aumento da retrodoação de elétrons com enfraquecimento da ligação C-O e aumento da banda correspondente ao estiramento Au-C (LIN et al., 2004).

- Avaliação da adsorção CO+O₂+H₂ na reação de oxidação seletiva do CO

A avaliação das espécies adsorvidas durante a reação de oxidação seletiva do CO foi realizada da temperatura ambiente até 100°C utilizando os mesmos métodos de pré-tratamento descritos anteriormente. A Figura 4.19 (i-iii) mostra a influência do tempo de reação na temperatura de 25 °C para os diferentes catalisadores.



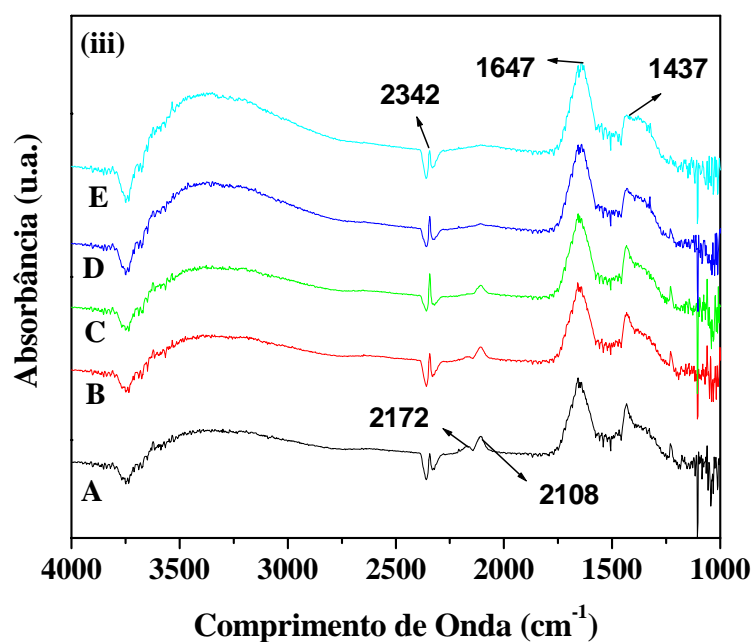
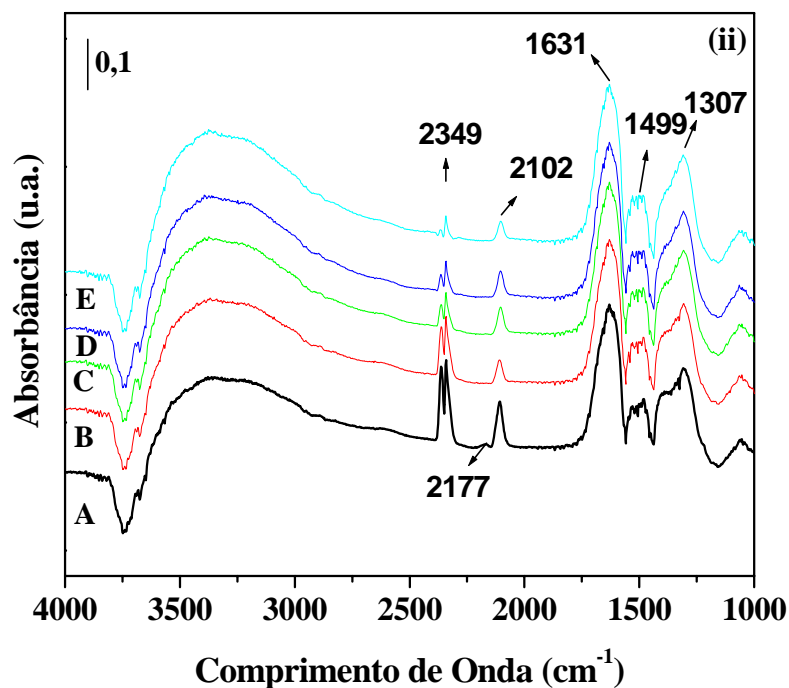


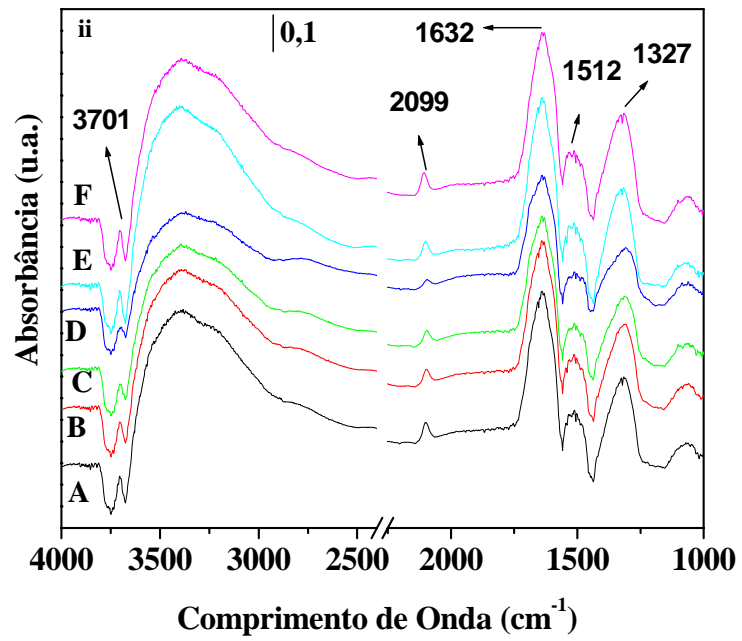
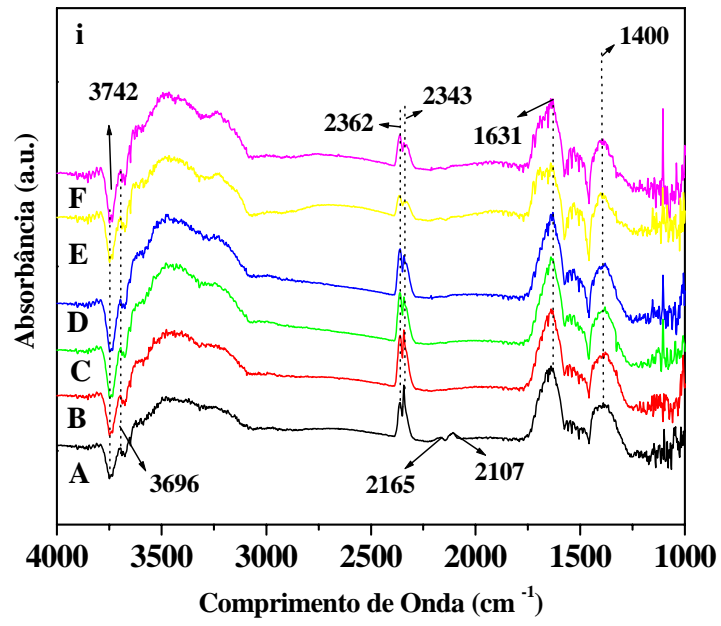
Figura 4.19. Espectros de DRIFTS na reação de oxidação seletiva do CO utilizando o pré-tratamento de redução para os catalisadores AuAl. (i) AuZr, (ii) e AuZrAl (iii). Tempo de reação (A) 1 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 15 min, (E) fluxo de hélio após 15 minutos, utilizando temperatura de 25 °C.

Em relação a posição da banda correspondente a adsorção de CO, no tempo de 1 minuto de adsorção os catalisadores apresentaram um dublete perto de 2100-2170 cm^{-1} . Com o aumento do tempo de reação o catalisador AuAl apresenta uma diminuição da

banda de adsorção de CO (2171 e 2112 cm^{-1}) com um grande aumento na banda relativa a formação de CO_2 (2343 cm^{-1}) e pequeno aumento nas bandas de formação de carbonato (1632-1338 cm^{-1}). Para os catalisadores AuZr e AuZrAl, o aumento do tempo de reação provoca a diminuição ou desaparecimento (para o catalisador AuZrAl) das bandas relativas a adsorção de CO, com baixa produção de CO_2 e um grande aumento das bandas de carbonato, principalmente para o catalisador AuZr. Esse aumento do grau de cobertura das espécies carbonatadas, por um grande período de tempo, pode levar a desativação completa do catalisador, conforme visto por SCHUMACHER et al. (2003).

A avaliação da temperatura de reação é mostrada na Figura 4.20(a-c). Para os três catalisadores os resultados são similares aqueles na ausência de H_2 . Os espectros apresentam picos de CO-Au^{+1} e CO-Au^0 próximos a 2170 cm^{-1} e 2110 cm^{-1} , respectivamente, que desaparecem com o aumento da temperatura. A amostra AuZr mostrou somente um pico característico para adsorção do CO-Au^0 , indicando a fácil redução das espécies Au^{+1} para Au^0 . Entretanto, o pico característico da banda de adsorção do CO-Au^0 não desaparece com o aumento de temperatura, permanecendo praticamente constante durante todo o teste catalítico, sugerindo a maior força de adsorção dos sítios ativos. As outras regiões foram similares ao espectro com ausência de hidrogênio. A utilização do tratamento de redução ou oxidação não altera a posição das bandas de ouro, com modificações somente na região dos carbonatos e da intensidade da banda de CO.

Para todos os catalisadores e métodos utilizados, a oxidação do CO pode ser monitorada pelo aumento da intensidade das bandas de CO_2 (na região 2320 - 2369 cm^{-1}) com a temperatura. Entretanto, acima de 45°C a oxidação do hidrogênio ocorre preferencialmente devido à troca das espécies adsorvidas de CO por H_2 , podendo ser vista pelo aumento dos grupos -OH e da água fisissorvida e decréscimo da intensidade da banda de CO_2 .



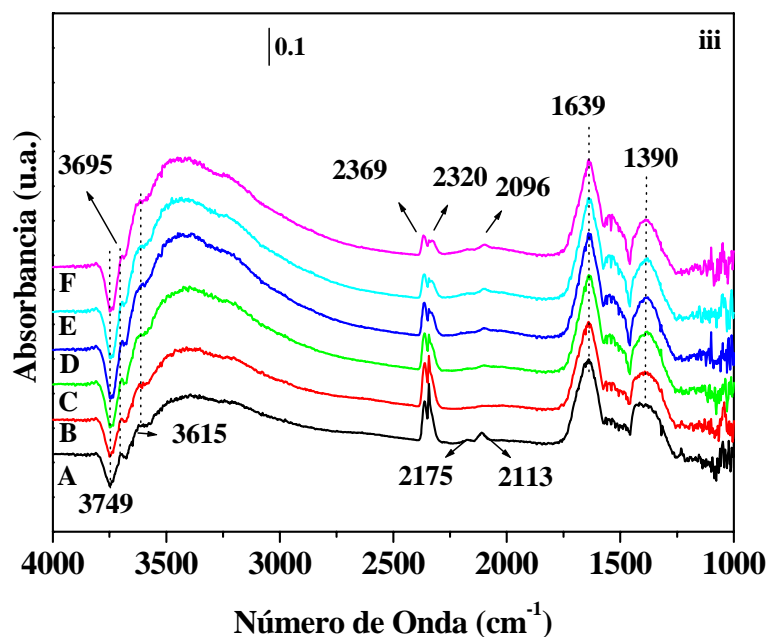


Figura 4.20. Espectros de DRIFTS na reação de oxidação seletiva do CO. utilizando tratamento de oxidação para as amostras (i) AuAl, (ii) AuZr, (iii) AuZrAl. Temperatura de reação (A) 25°C, (B) 35°C, (C) 45°C, (D) 55°C, (E) 80°C, (F) 100°C

4.4. TEMPO DE ESTOCAGEM

O tempo de armazenamento de qualquer produto é peça fundamental para sua comercialização. É fato conhecido que catalisadores de ouro podem sofrer modificações com a exposição contínua à luz, contudo poucos grupos estudaram a influência do tempo de armazenamento nas propriedades catalíticas dos catalisadores a base de ouro. As Figuras 4.21-23 (A-B) mostram a influência do tempo de estocagem na conversão de CO e oxigênio para os catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl, respectivamente. Os gráficos apresentam o desempenho do catalisador recém preparados (2005) e após 2 anos de armazenamento (2007).

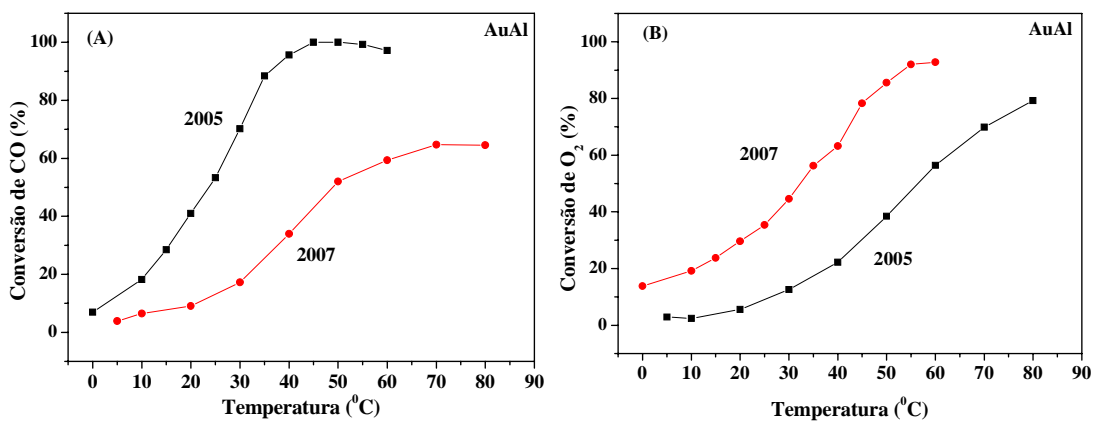


Figura 4.21. Avaliação do tempo de estocagem para o catalisador AuAl. (A) conversão de CO e (B) conversão de O₂

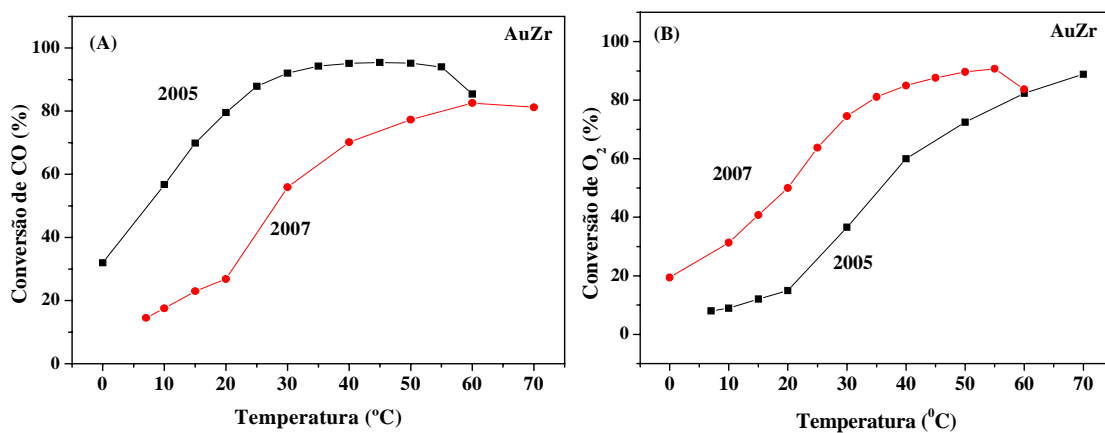


Figura 4.22. Avaliação do tempo de estocagem para o catalisador AuZr. (A) conversão de CO e (B) conversão de O₂

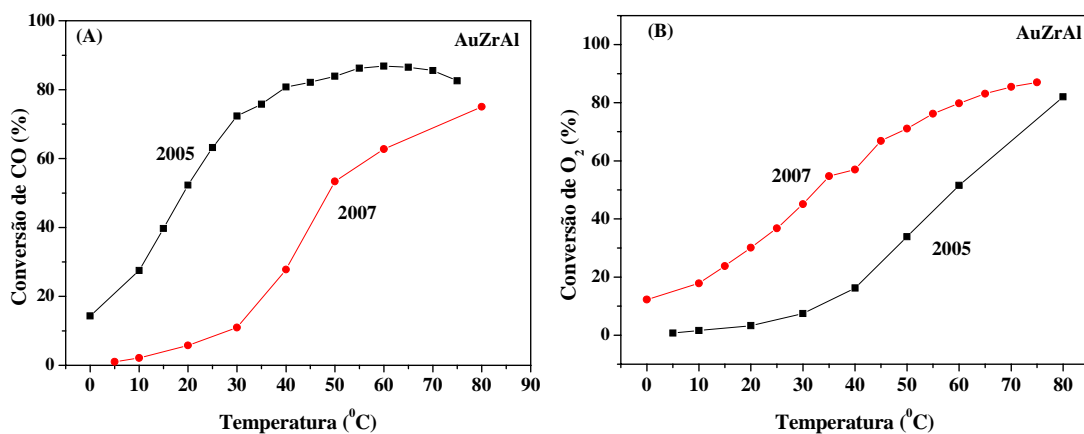


Figura 4.23. Avaliação do tempo de estocagem para o catalisador AuZrAl. (A) conversão de CO e (B) conversão de O₂

Todos os catalisadores foram armazenados ao abrigo da luz de forma idêntica. As amostras foram guardadas em frascos de plásticos (transparentes) recobertos completamente por papel alumínio, colocados dentro de uma caixa de papelão com tampa e dentro de armário com porta fechada. Para todos os catalisadores foi possível observar visualmente a modificação nas partículas de ouro, devido mudanças na coloração dos mesmos. Os catalisadores AuAl e AuZrAl originalmente cinza com um leve tom de rosa se tornaram rosa escuro. Já o catalisador AuZr rosa tornou-se violeta. Estas modificações sugerem a transformação das espécies catiônicas para ouro metálico (LEE et al. 2007).

Os resultados para conversão de CO e oxigênio mostram que todos os catalisadores perderam parte de sua atividade para conversão de CO; além disso, se tornaram menos seletivos, uma vez que é observado um aumento significativo na conversão de oxigênio.

Para se fazer uma comparação entre as amostras a Tabela 4.6 apresenta a temperatura necessária para alcançar conversão de 50% tanto para conversão de CO quanto para oxigênio. O catalisador AuZrAl foi aquele que teve a maior diferença de temperatura (29 °C) para se alcançar a conversão de 50% de CO, seguido de perto pelo catalisador AuAl (25 °C). Entretanto, observando-se a perda absoluta de atividade, o catalisador AuAl apresentou perda de 34% enquanto que a amostra AuZrAl apenas 7,2 %.

MOREUAU e BOND (2006), estudando catalisadores Au/TiO₂, observaram que catalisadores com baixos teores de ouro (<0,2 %), apresentavam perda da atividade durante os três primeiros meses de armazenagem, permanecendo em seguida constante por um período de um ano. Entretanto, este catalisador armazenado, seja ao abrigo da luz ou não, sofrem uma grande perda de atividade: cerca de 34% para os catalisadores armazenados ao abrigo da luz e 77% para os expostos a luz. DATÉ et al. (2002) também estudando catalisadores 1% Au/TiO₂ observaram que nos primeiros dias após o preparo (até 15 dias) ocorre o aumento da atividade catalítica para oxidação do CO. Contudo, a partir deste ponto ocorre uma contínua perda de atividade.

Tabela 4.6. Efeito do tempo de armazenamento na atividade para conversão de CO e oxigênio.

<i>Temperatura (°C)</i>	AuAl		AuZr		AuZrAl	
	2005	2007	2005	2007	2005	2007
T_{50%} (CO)	23	48	8	28	18	47
T_{50%} (O₂)	32	55	20	32	32	59
Perda de atividade *	34,6%		12,9%		7,2%	

* Diferença entre o máximo valor de conversão obtido nos teste de 2005 e 2007

Uma das causas da perda de atividade dos catalisadores com o tempo de armazenagem pode ser atribuída a sinterização das partículas de ouro. A análise de DRX foi utilizada para avaliação deste parâmetro, onde a Figura 4.24 mostra os difratogramas para os catalisadores AuAl e AuZr. O método de Rietveld foi aplicado de forma similar aos resultados anteriormente apresentados, com a equação de Scherrer sendo utilizada para o cálculo do tamanho de cristalito de ouro.

Para o catalisador AuAl o tamanho médio de cristalito fde Au^o foi calculado em $4,93 \pm 0,05$ nm. Enquanto para o catalisador AuZr $5,93 \pm 0,05$ nm. Comparando estes resultados com os obtidos para a amostra recém preparada (ver Tabela 4.4), é observado um crescimento dos cristalitos de ouro de 54% para o catalisador AuAl e de 13% para a amostra AuZr, cristalitos de ouro indicando uma possível aglomeração. Como visto, na literatura a atividade de catalisadores de ouro preparados sobre suportes não redutíveis é altamente dependente do tamanho das partículas de ouro. Os dados aqui encontrados corroboram com esta hipótese, pois conforme pode ser visto na Tabela 4.6, o catalisador AuAl foi aquele onde se observou o maior crescimento dos cristalitos de ouro e também a maior perda de atividade.

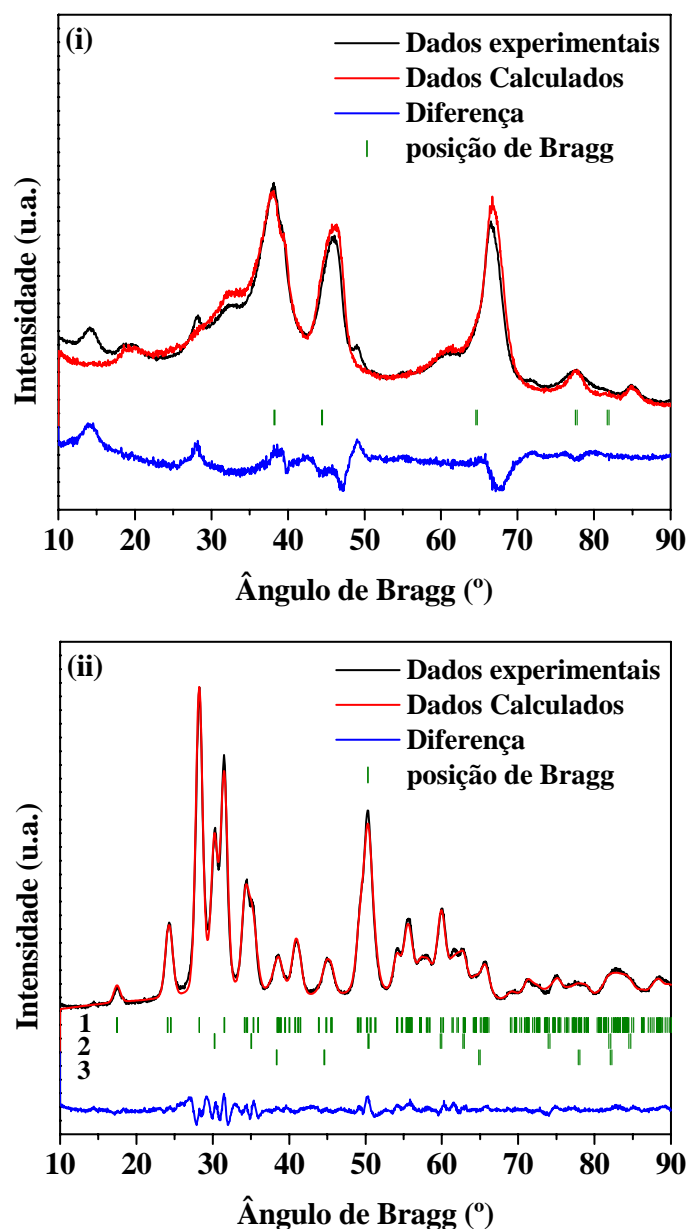


Figura 4.24. DRX das amostras AuAl (i) e AuZr (ii) após dois anos de armazenagem. | posições de Bragg 1 zircônia monoclinica, 2 zircônia cúbica e 3 ouro metálico. Para o catalisador AuAl somente a fase ouro metálico está indicada no gráfico.

BOCUZZI et al. (2001) observaram que o tempo de armazenamento tem maior influência no tamanho das partículas de ouro quando as amostras são tratadas a baixa temperatura ($< 100^{\circ}\text{C}$). DATÉ et al. (2003) observaram que catalisadores Au/TiO₂, mesmo após tratamento térmico a 400 °C e armazenagem ao abrigo da luz, sofrem processo de sinterização. ZANELLA et al. (2005), também estudando catalisadores Au/TiO₂, observaram um crescimento de 2 nm para 5 nm em poucas semanas. Entretanto, os autores não atribuem este crescimento somente a irradiação pela luz, mas

também devido a presença de água na amostra. As amostras termicamente estabilizadas e armazenadas ao abrigo da luz sofreram auto-redução e sinterização das partículas de ouro. Já as amostras armazenadas ao abrigo da luz e em freezer, quando a pressão parcial da água é menor, não apresentaram mudanças significativas no tamanho de partícula. Resultados semelhantes também foram observados por SHUMACHER et al. (2003), recomendando a estocagem dos catalisadores ao abrigo da luz e em freezer.

A perda de atividade pode também ser atribuída a outros fatores como modificações estruturais nas partículas e enfraquecimento da interação ouro/suporte. Análises de DRS foram realizadas com o intuito de verificar possíveis modificações no estado de oxidação das partículas de ouro.

A Figura 4.25(a-c) mostra os resultados obtidos das análises DRS dos catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl. A análise foi realizada nos catalisadores e seu respectivo suporte, fazendo a subtração dos espectros para avaliar somente a contribuição das partículas de ouro. Para todos os catalisadores é vista uma grande modificação no espectro devido ao tempo de armazenamento das amostras, evidenciando modificações no estado de oxidação das partículas de ouro. O catalisador AuAl recém preparado (2005) mostrou bandas de absorção em 225 e 538 nm. Enquanto para o mesmo experimento realizado dois anos depois (2007) observam-se bandas em 233, 271 e 538 nm. Para o catalisador AuZr recém preparado foram observadas duas bandas em 245 nm e 550 nm, enquanto o mesmo envelhecido apresentou bandas em 259 nm e 552 nm. Em relação ao catalisador AuZrAl, o mesmo comportamento foi observado, com uma banda em 223 nm no catalisador novo e em 536 nm no catalisador envelhecido.

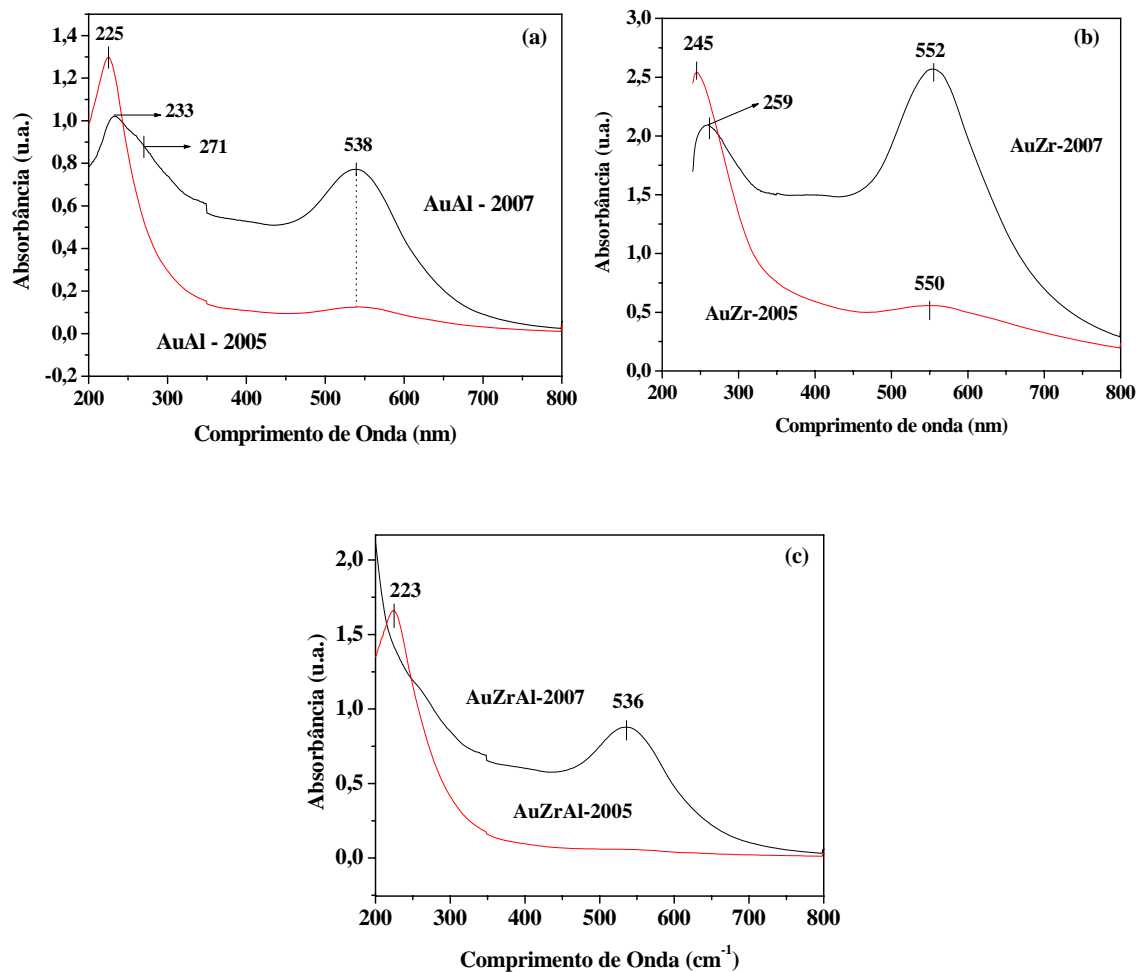


Figura 4.25. Espectros de DRS dos catalisadores mostrando a influência do tempo de estocagem nas partículas de ouro. (a) AuAl, (b) AuZr e (c) AuZrAl.

As bandas de absorção para partículas de ouro podem ser divididas em 3 faixas (TUZOVSKAYA et al. 2007):

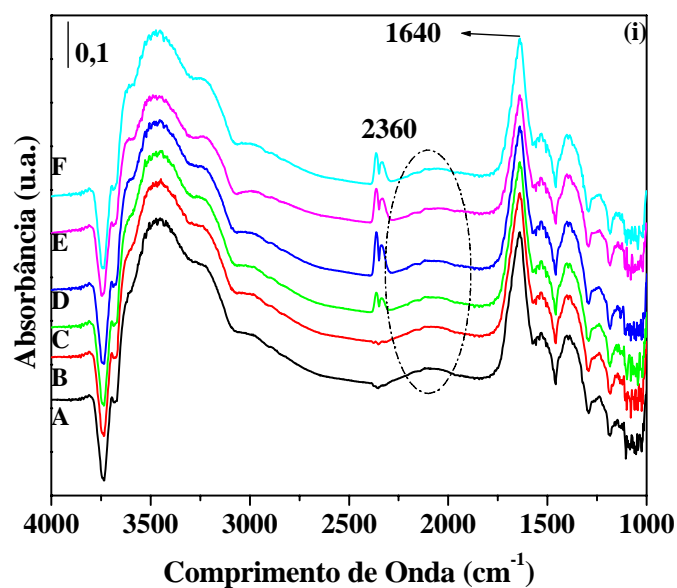
- 1) 200-230 nm: atribuídas a presença de espécies Au⁺³ ou Au⁺;
- 2) 230-270 nm: relacionadas a transferência de cargas da transição Au⁺³ e Au⁺ com os seus ligantes ou devido a transição dos elétrons no orbital molecular de clusters formados com menos de 10 átomos (Au_n com n<10);
- 3) 500-600 nm: descrito como uma oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta a uma excitação ótica, também conhecida como banda *plasmon* das partículas metálicas. Esta banda de absorção é normalmente observada quando o comprimento de onda da luz excede o tamanho da partícula metálica (HUANG et al. 2007).

O catalisador AuAl (Figura 4.21a) recém preparado é composto por uma mistura de partículas catiônicas (Au^{+3} ou Au^+) e metálicas, observadas pelas bandas em 225 nm e 538 nm, respectivamente. Com o tempo de armazenamento foi observado um grande aumento da banda *plasmon* (538 nm), indicando a redução das partículas catiônicas. O aparecimento das bandas em 233 nm e 271 nm são atribuídas provavelmente a pequenos clusters de ouro, conforme sugere as análises de DRX, apresentados anteriormente. A fotocatalise sobre um semiconductor ocorre pela absorção de um fóton com energia igual ou maior ao *gap* do óxido, gerando um par de elétrons-buracos (e^-/h^+). O par e^-/h^+ então age como um doador ou receptor de elétrons para seus vizinhos. Quando catalisadores a base de ouro são excitados por um feixe de luz, os elétrons do *gap* do suporte reduzem as partículas de ouro para formar ouro metálico. A interação das partículas de ouro com o suporte, assim como a formação das partículas de ouro metálico, pode causar modificações na ligação metal/suporte e até ocorrer a migração do ouro da superfície para o bulk do catalisador (LEE et al. 2007).

Para o catalisador AuZrAl foi observado um comportamento semelhante ao catalisador AuAl, onde a amostra nova apresentou somente uma banda a 223 nm, atribuída à presença de ouro catiônico. O mesmo catalisador envelhecido mostrou uma banda 536 nm, sugerindo a completa redução das partículas de ouro. LEE et al. (2007), estudando catalisadores Au/TiO₂ verificaram a influência da luz no comportamento das partículas de ouro. Os autores observaram que após 5 meses de armazenamento em ausência de luz, as amostra se auto-reduziram apresentando a banda *plasmon*. O processo de auto-redução das partículas de ouro, e conseqüente aparecimento da banda *plasmon*, foi intensificado quando as amostras foram armazenadas em presença de luz. HUANG et al. (2007), também estudando catalisadores de ouro suportados sobre titânia, verificaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a banda *plasmon*, observando seu aparecimento a partida da temperatura de 90 °C. A utilização de temperaturas a 190 °C não provocou significativa mudança na intensidade da banda *plasmon*, somente um ligeiro aumento do comprimento de onda. TUZOVSKAYA et al. (2007) observaram que a utilização de hidrogênio provoca a diminuição da temperatura de aparecimento da banda *plasmon* para 50 °C, já que o ouro é mais facilmente reduzido com o H₂ que com ar, não sofrendo mais modificação de intensidade a partir de 200°C. Entretanto, não foi observada mudança significativa no comprimento de onda.

Para o catalisador AuZr (2005) (Figura 4.21b) foi verificada a presença de uma pequena banda *plasmon* a 550 nm e outra em 245 nm relativa à transição de cargas das espécies Au^{+3} ou Au^+ ou presença de pequenos clusters. Com o passar do tempo de estocagem se observou o aparecimento da banda 259 nm, atribuída à presença de pequenos clusters de ouro e o a intensificação da banda *plasmon* mudando ligeiramente sua posição para valores mais altos de frequência (553 nm). Essa mudança de frequência tanto na banda de menor valor, mas principalmente na banda de *plasmon*, indica a aglomeração e crescimento das partículas de ouro conforme visto por TUZOVSKAYA et al. (2007).

Para verificar como os reagentes estavam interagindo com os catalisadores após o tempo de armazenagem, a reação de oxidação seletiva do CO foi realizada utilizando a técnica de DRIFTS, com os resultados apresentados na Figura 4.26 (i-ii).



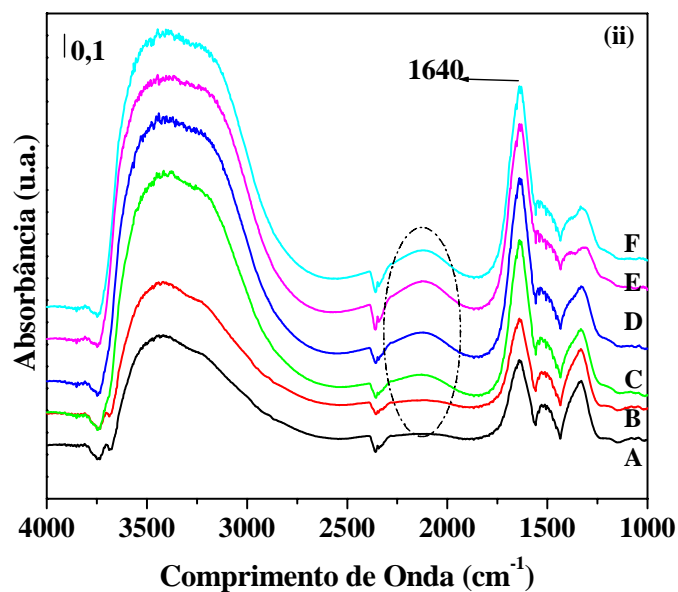


Figura 4.26. Espectros de DRIFTS na reação de oxidação seletiva do CO: amostras (i) AuAl envelhecida, (ii) AuZr envelhecida. Temperatura de reação (A) 35°C, (B) 45°C, (C) 55°C, (D) 65°C, (E) 80°C, (F) 100°C

Correlacionando os dados catalíticos com os resultados de DRIFTS observa-se perfeita concordância. Os resultados de DRIFTS para os dois catalisadores são similares. Primeiramente avaliando a adsorção de CO, tanto o catalisador AuAl (Figura 4.26i), quanto o catalisador AuZr (Figura 4.26ii) não apresentaram a banda de adsorção do CO sobre o ouro metálico ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) nem da banda de adsorção do CO sobre ouro catiônico ($\sim 2170\text{ cm}^{-1}$), indicando a perda de reatividade dos catalisadores, conforme visto pelos resultados de atividade catalítica.

Em relação a seletividade para formação de CO_2 foi visto que os catalisadores com o tempo de armazenamento tornaram-se menos seletivos, observado pelo grande aumento da conversão de O_2 e decréscimo da conversão de CO. Este fato pode ser visto acompanhando a formação de água durante a reação. Uma grande banda entre $2800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ representa vibração de grupos OH de molécula de água interagindo com hidroxilas da superfície do suporte. Além desta banda foi observado um pico a 1640 cm^{-1} sendo típico da vibração de moléculas de água não dissociadas (LI et al., 2008). O aumento da temperatura de reação provoca o aumento das bandas relativas a água e o aparecimento (intensificação) de uma banda próxima $1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. Sugere-se que a banda $1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ pode ser devido à interação do hidrogênio com as partículas de ouro, sendo o sítio ativo para a formação das moléculas de água. Para explicar esta

hipótese, a reação SELOX é caracterizada pela adsorção competitiva entre o CO e H₂. O efeito benéfico do aumento da temperatura sobre conversão de CO e seletividade para CO₂ ocorre até o momento no qual inicia-se o decréscimo do grau de cobertura do CO e aumento do grau de cobertura do hidrogênio. Como visto, não foi observado nenhum pico de adsorção de CO sobre partículas de ouro, indicando a fraca interação desta molécula com o catalisador. O aumento da temperatura provoca a substituição do CO fracamente adsorvido por moléculas de H₂, aumentando drasticamente o seu grau de cobertura e conseqüente formação de água.

Os espectros também mostram que ambas as amostras apresentaram picos intensos na região dos carbonatos e bicarbonatos (1200-1630 cm⁻¹), com o catalisador AuAl, apresentando pico a 2360 cm⁻¹ atribuído ao aparecimento de CO₂, formado provavelmente pela decomposição de carbonatos/bicarbonatos.

4.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CO₂ NA CORRENTE REACIONAL

4.5.1 REPRODUTIBILIDADE

A mistura gasosa proveniente do reator de shift contém de 20-25% de CO₂ (AVGOUROPOULOS e IOANNIDES, 2003; SNYTNIKOV *et al.*, 2003; GOERKE *et al.*, 2004). Faz-se necessária a avaliação da presença de CO₂ na corrente reacional. Como mostrado no item anterior, todos os catalisadores desativaram com o tempo de estocagem. Com isso, foi realizada uma nova síntese dos catalisadores AuAl, AuZr e AuZrAl. Os catalisadores contendo nióbio não foram sintetizados novamente, pois mostraram atividade catalítica insignificante.

A Figura 4.27(a-b) mostra os resultados obtidos para a conversão de CO e O₂ para o catalisador AuAl. Todos os procedimentos de síntese dos catalisadores foram realizados com a máxima cautela tentando reproduzir os passos do preparo. Comparando a curva de atividade do catalisador AuAl preparado na primeira síntese (Ver Figura 4.14a) com o preparado na segunda síntese (Figura 4.27a) percebe-se claramente a diferença de atividade. Isso mostra a dificuldade do preparo de catalisadores de ouro, principalmente no que diz respeito à reprodutibilidade do método. Pequenas modificações nos parâmetros de síntese levam a catalisadores com grandes diferenças de atividade.

LI et al. (2006) fizeram um estudo sistemático da reprodutibilidade dos catalisadores Au/TiO₂, identificando alguns fatores que afetam drasticamente a atividade final do catalisador. A concentração da base utilizada no ajuste do pH deve ser baixa o suficiente para favorecer o melhor ajuste do pH, evitando pontos com alta concentração de álcalis. A concentração da solução de ouro, secagem do catalisador e o pH de síntese.

O pH da síntese possui um papel importantíssimo no processo agindo como principal fator na hidrólise do ânion cloroáurico, determinando o complexo de ouro a ser depositado, como mostrado na revisão bibliográfica. LIN e CHEN et al. (2005), estudando catalisadores Au/Fe₂O₃, verificaram que a utilização na síntese de pH = 9 resulta em catalisadores com conversão de ~95% na temperatura de 20 °C, enquanto catalisadores preparados com pH = 10,5 possuem atividade inicial a 20 °C de ~25%. Resultados semelhantes também foram observados por LI et al. (2006).

Outro fator não avaliado no trabalho de LI et al. (2006) que também possui grande relevância é o efeito da luz durante a síntese. A foto-redução não controlada das partículas de ouro durante o processo de deposição torna a síntese de difícil reprodutibilidade.

Conclui-se então que, embora os catalisadores tenham sido sintetizados nas mesmas condições, pequenos alterações que fogem ao nosso controle, como controle de qualidade e tempo de prateleira dos reagentes, oscilações de pH, temperatura, volume da solução devido evaporação e exposição a luz, são capazes de promover grandes modificações na atividade catalítica do catalisador final.

4.5.2 INFLUÊNCIA DO CO₂ NA CORRENTE REACIONAL

A influência do CO₂ na corrente reacional foi pesquisada, com os resultados para conversão de CO e seletividade para CO₂ apresentados na Figura 4.27, para o catalisador AuAl. Observa-se um grande decréscimo da atividade catalítica a baixa temperatura, sendo que a conversão de CO praticamente igualou o mesmo patamar a altas temperaturas (~50 °C). Com a seletividade para formação de CO₂, não apresentando grandes modificações. O catalisador AuZrAl (Figura 4.28) mostrou resultados similares aos obtidos pelo catalisador AuAl. O principal efeito do CO₂ é que este compete com o CO pelos sítios ativos, e além disso é precursor de subprodutos carbonatados (principal causa de desativação dos catalisadores de ouro) que bloqueiam

os sítios ativos na interface metal/suporte causando uma rápida queda da atividade (SCHUBERT et al. 2004).

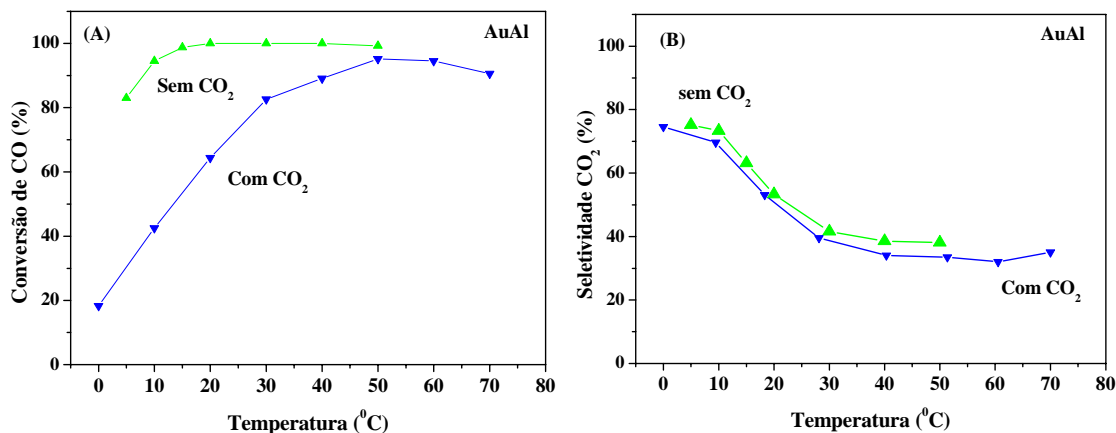


Figura 4.27. Avaliação da presença de CO₂ na corrente de alimentação para o catalisador AuAl. (A) conversão de CO e (B) seletividade para CO₂

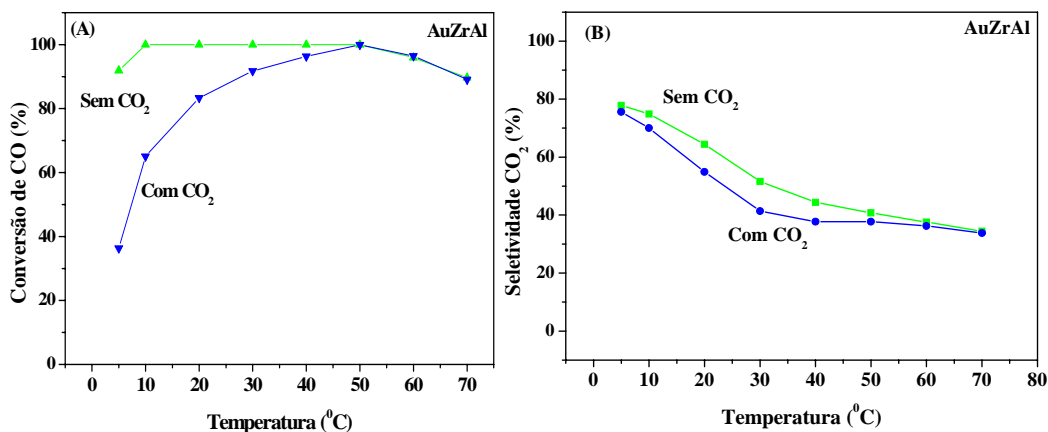


Figura 4.28. Avaliação da presença de CO₂ na corrente de alimentação para o catalisador AuZrAl. (A) conversão de CO e (B) seletividade para CO₂

Para o catalisador AuZr (Figura 4.29) a presença de CO₂ não acarretou mudanças significativas na atividade para oxidação do CO, nem na seletividade para formação de CO₂. A maior perda de atividade do catalisador AuAl provavelmente é devido ao mecanismo reacional. É descrito na literatura que catalisadores de ouro suportados em óxidos não redutíveis são altamente dependentes do tamanho das partículas de ouro, com a reação ocorrendo através da adsorção do CO e O₂ nos sítios ativos de ouro. A presença de mais um componente, no caso o CO₂, competindo pelos

sítios diminui o grau de cobertura destes reagentes (CO e O₂), conseqüentemente decrescendo a conversão de CO. Entretanto, para o catalisador AuZr, o suporte é parte ativa do catalisador, diminuindo esta dependência da atividade do catalisador em relação as partículas de ouro, e assim presença de CO₂ não afeta tão profundamente a atividade catalítica, quando comparada ao efeito sobre o catalisador AuAl.

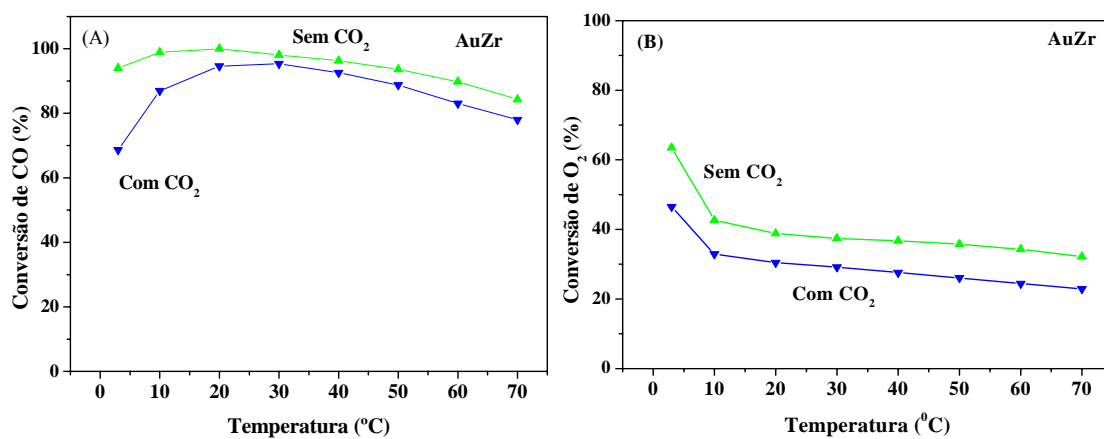


Figura 4.29. Avaliação da presença de CO₂ na corrente de alimentação para o catalisador AuZr. (A) conversão de CO e (B) seletividade para CO₂

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A preparação de catalisadores nanométricos de ouro suportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando o método da deposição/precipitação, permite obter catalisadores com diâmetro de cristalito inferior a 10 nm, o que possibilita uma alta atividade catalítica na reação de oxidação seletiva do CO, quando utilizados os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, este método mostra-se extremamente sensível a pequenas alterações das condições de síntese, tornando-se de difícil reprodução.

Para o catalisador suportado sobre nióbia a obtenção do teor de ouro desejado, calculado levando em consideração que 75% do ouro em solução será depositado, só é possível com a utilização do pH de síntese próximo ao ponto isoelétrico do suporte. Contudo, esta modificação no pH origina complexos de ouro na superfície do catalisador inertes para a reação de SELOX.

As amostras recém preparadas, com exceção da amostra suportada sobre nióbia pura, estão predominantemente na forma óxida, provavelmente como Au_2O_3 . Além disso, a dispersão dos óxidos de zircônio e nióbio sobre a alumina favorece a dispersão metálica devido ao aumento substancial da área superficial.

A determinação do tamanho de cristalito utilizando a técnica de DRX in situ mostrou-se eficaz, conseguindo caracterizar partículas com tamanhos inferiores a 3 nm, assim como seu estado de oxidação.

As análises de TPD de CO e DRIFTS de CO mostram a alta reatividade dos catalisadores para esta molécula. Para o catalisador AuAl a formação de CO_2 ocorre pela reação de desproporcionamento e para os demais catalisadores ainda há a reação envolvendo as vacâncias de oxigênio do suporte. A dispersão da zircônia sobre a alumina promove o aparecimento de fortes sítios ativos, como observado pela técnica de DRIFTS.

A influência do pré-tratamento é fortemente dependente do tipo de suporte utilizado. Para suportes não ativos (óxidos não redutíveis) o pré-tratamento de redução mostrou-se o mais adequado, enquanto para catalisadores com suportes ativos (óxidos

redutíveis) o processo de oxidação é o mais eficiente. A análise comparativa dos catalisadores na isoconversão mostrou que o catalisador AuZr é o mais ativo e seletivo nos dois pré-tratamentos utilizados.

Em relação ao estado de oxidação mais ativo das partículas de ouro, os resultados catalíticos indicam que o ouro metálico é mais ativo que o ouro catiônico quando se utiliza suporte não ativo. Para os suportes redutíveis caracterizações adicionais devem ser realizadas. Nos testes de longa duração as amostras AuAl, AuZr e AuZrAl apresentaram alta atividade para oxidação do CO e seletividade para formação do CO₂, sem perda de atividade por um período de 24 horas de reação.

As técnicas de DRIFTS e DRX in situ foram utilizadas para caracterizar as espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador juntamente com as propriedades da partícula de ouro. O pré-tratamento das amostras com H₂ ou O₂ a 250°C por 30 min é suficiente para a ativação da superfície de ouro. Quando o O₂ é utilizado como pré-tratamento ocorre a auto redução das partículas de ouro. Em relação a adsorção do CO nos diferentes catalisadores, esta pode ocorrer sobre as espécies de ouro Au⁺ e Au⁰, sendo que o tratamento com H₂ ou O₂ resulta em diferenças significativas na intensidade e frequência para a banda de adsorção do CO. As espécies carbonatadas superficiais estão presentes em todas as amostras na forma de carbonatos/bicarbonatos. O acúmulo destas espécies pode afetar a reatividade do catalisador, causando a sua desativação.

O armazenamento das amostras, mesmo ao abrigo da luz, causa perda significativa da atividade catalítica, principalmente para o catalisador AuAl. Técnicas de caracterização mostraram a fotoredução das partículas de ouro. Além disso, foram observados o crescimento do cristalito e a perda da capacidade de adsorção de CO com o tempo de estocagem.

A presença de CO₂ na corrente reacional provoca o decréscimo da atividade para conversão de CO, devido à adsorção competitiva desta molécula com o CO pelos sítios ativos de ouro.

5.2 SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se propor:

- Um estudo sistemático para o desenvolvimento de metodologia de preparo dos catalisadores de ouro que seja reprodutiva, visando identificar todas as variáveis

importantes do processo. E também um estudo mais aprofundado das condições de armazenamento das amostras.

- A avaliação da influência de diferentes pressões parciais de O_2 , CO_2 e H_2O na corrente reacional acompanhado a reação utilizando as técnicas de DRIFTS e XPS in situ, que possibilitaria o conhecimento das espécies adsorvidas, bem como avaliação do estado de oxidação das partículas de ouro. Complementando estes experimentos, análises de DRX e DRS in situ, seria de grande valia para a avaliação das transformações de fases e sinterização das partículas.

- Caracterização dos catalisadores utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução, para o entendimento da forma das partículas ouro sobre o suporte. Uma vez que este parâmetro é de fundamental importância para a atividade catalítica.

- A avaliação verificando o efeito da temperatura sobre a atividade para oxidação de CO e seletividade para CO_2 e ainda o efeito destes componentes nos testes de longa duração.

- O desenvolvimento de um mecanismo reacional em presença de CO_2 e H_2O na corrente reacional.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aldabó R., “Célula Combustível a Hidrogênio”, São Paulo, 1ed, Artliber, 2004.

Akolekar D. B., Bhargava S. K., “Investigations on gold nanoparticles in mesoporous and microspores materials”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol 236, pp. 77-86, 2005.

Aranda D.A.G. e Schmal M., “Ligand and geometric effects on Pt/Nb₂O₅ and Pt-Sn/Nb₂O₅ catalysts”, Journal of Catalysis, vol. 171, pp.398-405, 1997.

Armor J.N., “The multiple roles for catalysis in the production of H₂”, *Applied Catalysis A: General* vol. 176, pp. 159-176, 1999.

Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H. K., Batista J., Hocevar S., “CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, Catalysis Letter, vol. 73, No. 1, pp. 33-40, 2001.

Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou C., Batista J., Hocevar S. e Matralis H. K., “A comparative study of Pt/ α -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, Catalysis Today, vol. 75 pp. 157-167, 2002.

Avgouropoulos G. e Ioannides T., “Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method”, Applied Catalysis A: General, vol. 244, pp.155-167, 2003.

Bamwenda G. R., Tsubota S., Nakamura T. e Haruta M., “The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation”, Catalysis Letters, vol. 44, pp. 83-87, 1997.

Bethke G. K. e Kung H.H., “Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/ γ -Al₂O₃ catalysts”, Applied Catalysis A: General, vol. 194–195, pp. 43–53, 2000.

Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Lu P., Akita T. Ichikawa S. e Haruta M., “Au/TiO₂ nanosized samples: a catalytic, TEM and FTIR study of the effect of calcinations temperature on the CO oxidation”, Journal of Catalysis, vol. 202, pp. 256-257, 2001.

Bond G.C., “Gold: a relatively new catalyst”, Catalysis Today, vol. 72, pp. 5–9, 2002.

Bond G. C. e Thompson D. T. “Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide”, Gold Bulletin vol. 33, pp. 41-51, 2000.

Braga V.S., Garcia F.A.C., Dias J.A., Dias S.C.L., “Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidatio”, Journal of Catalysis, vol. 247, pp. 68-77, 2007.

Campo B.C., Ivanova S., Gigola C., Corinne Petit C., Volpe M.A., “Crotonaldehyde hydrogenation on supported gold catalysts”, Catalysis Today, vol. 133, pp. 661-666, 2008.

Chandradass J., Yoon J. H., Bae D-S, “Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate–nitrate process, “Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate–nitrate process”, Materials Science and Engineering, vol. 473, pp. 360-364, 2008.

Chang L.H, Sasirekha N., Yu-Wen Chen, Y-W., Wang W-Y, “Preferential Oxidation of CO in H₂ Stream over Au/MnO₂-CeO₂ Catalysts” Industrial and Engineering Chemistry Research vol. 45, pp. 4927-4935, 2006.

Choudhary T. V., Sivadinarayana C., Chusuei C. C., Datye A. K., Fackler J. P., Goodman Jr. D. W., "CO Oxidation on Supported Nano-Au Catalysts Synthesized from a $[Au_6(PPH_3)_6](BF_4)_2$ Complex", *Journal of Catalysis*, vol. 207, pp. 247-255, 2002.

Costello C. K., Kung M. C., Oh H.-S., Wang Y., Kung H.H. "Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ - Al_2O_3 " *Applied Catalysis A: General*, vol. 232, pp.159-168, 2002.

Corti C.W., Holliday R. J., Thompson D.T., "Commercial aspects of gold catalysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 291, pp. 253-261, 2005.

Daniells S.T., Overweg A.R., Makke M. e Moulijn J.A., "The mechanism of low-temperature Co oxidation with Au/ Fe_2O_3 catalysts: a combined Mössbauer, FT-IR, and TAP reactor study", *Journal of Catalysis*, vol. 230, 52-65, 2005.

Daté m., Ichihashi Y., Yamashita T., Chiorino A., Boccuzzi F., Haruta M., "performance of Au/ TiO_2 catalyst under ambient conditions", *Catalysis Today*, vol. 72, pp. 89–94, 2002.

Delannoy L., El Hassan N., Musi A., Le To N.N., Krafft J-M, Louis C., "Preparation of Supported Gold Nanoparticles by a Modified Incipient Wetness Impregnation Method", *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 110, pp. 22471-22478, 2006.

Deng W., Jesus J., Saltsburg H. e Flytzani-Stephanopoulos M., "Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions", *Applied Catalysis A: General*, vol. 291, pp 126–135, 2005.

Dobrosz I., Jiratova K., Pitchon V., Rynkowshi J., "Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction", *Journal of molecular Catalysis A*, vol. 234, pp. 187-197, 2005.

Gluhoi A. C., Vreeburg H. S., Bakker J. W. e Nieuwenhuys B. E., "Activation of CO, O₂ and H₂ on gold-based catalysts", *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 145–150

Goerke O., Pfeifer P. e Schubert K., "Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors", Applied Catalysis A: General, vol. 263 pp.11–18, 2004.

Grisel R. J. H. e Nieuwenhuys B. E., "Selective Oxidation of CO, over supported Au Catalysts", Journal of Catalysis, vol. 199, pp. 48–59, 2001.

Grisel R.J.H., Weststrate C.J., Goossens A., Crajé M.W.J., van der Kraan A.M. e Nieuwenhuys B.E., "Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment", Catalysis Today, vol. 72, pp. 123–132, 2002.

Grunwaldt J-D, Kiener C., Wögerbauer C., Baiker A., "Preparation of supported gold catalysts for low-temperature Co oxidation via "size-controlled" gold colloids", Journal of catalysis, vol. 181, pp. 223-232, 1999.

Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 80th edition, 2000, CRC press.

Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S., "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon-monoxide", Journal of Catalysis, vol. 115, pp. 301-309, 1989.

Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M. J., Delmon B., "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄", Journal of Catalysis, vol. 144 pp. 175-192, 1993

Haruta M., "Size and support-dependency in the catalysis of gold", Catalysis Today, vol. 36, pp. 153-166, 1997.

Haruta M. e Date M., "Advances in the catalysis of Au nanoparticles", Applied Catalysis A: General, vol. 222 pp. 427–437, 2001.

Haruta M. "Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature Co oxidation", Jorunal of New Materials for Electrochemical Systems, vol. 7, pp.163-172, 2004.

Hodgea N.A., Kiely C.J., Whymanb R., Siddiqui M.R.H., Hutchings G.J., Pankhurst Q.A., Wagner F.E., Rajaram R.R. e Golunski S.E., "Microstructural comparison of calcined and uncalcined gold/iron-oxide catalysts for low-temperature CO oxidation", *Catalysis Today*, vol. 72 pp. 133-144, 2002.

Huang J., Dai W-L, Li H., Fan K., "Au/TiO₂ as high efficient catalyst for the selective oxidative cyclization of butanediol to γ -nutyrolactone", *Journal of Catalysis*, vol. 252 pp. 69-76, 2007.

Hutchings G. J., Hall M. S., Carley A. F., Landon P., Solsona B. E., C. Kiely J., Herzing A., Makkee M., Moulijn J. A., Overweg A., Fierro-Gonzalez J. C., Guzman J., Gates B.C., "Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold", *Journal of Catalysis*, vol. 242 pp. 71-81, 2006.

Jung K. T., Bell A. T., "The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia", *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 163, pp. 27-42, 2000.

Jung C. R., Han J., Nam S. W., Lim T.-H., Hong S.-A., Lee H.-I., "Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcinations temperature", *Catalysis today*, vol. 93-95, pp. 183-190, 2004.

Kahlich M. J., Gasteiger H. A. e Behm R. J., "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃" *Journal of Catalysis*, vol. 182, pp. 430-440, 1999.

Kanade K.G., Baeg J.O., Apte S.K., Prakash T.L., Kale B.B., "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method", *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 723-729, 2008.

Khoudiakov M., Gupta M. C e Deevi S., "Au/Fe₂O₃ nonocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation technique", *Applied Catalysis A: Genral*, vol 29, pp. 15-161, 2005.

Kobayashi T., Haruta M., Tsubota S., Sano H., Delmon B., "Thin-films of supported gold catalysts for CO detection", Sensors and Actuators B-Chemical, vol.1, pp-222-225, 1990.

Konova P., Naydenov A., Venkov Cv., Mehandjiev D., Andreeva D. e Tabakova T., "Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 213, pp. 235–240, 2004a.

Konova P., Naydenov A., Tabakova T. e Mehandjiev D., "Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation", Catalysis Communications, vol. 5, pp. 537-542, 2004b.

Kung H.H., Kung M.C. e Costello. C.K., "Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation", Journal of Catalysis, vol. 216 pp. 425–432, 2003.

Ivanova S., Petit C., Pitchon V., "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support", Applied Catalysis A: General, vol. 267 pp. 191-201, 2004.

Lee S-J e Gavriilidis A., "Supported catalysts for low-temperature CO oxidation prepared by impregnation", Journal of catalysis, vol. 206, pp. 305-313, 2002.

Lee W-S., Wan B-Z., Kuo C-N., Lee W-C., Cnehg S., "Maintaining catalytic activity of Au/TiO₂ during the storage at room temperature", Catalysis Communications, vol. 8, pp. 1604-1608, 2007.

Li W-C., Comotti M., Schüth F., "Highly reproducible syntheses of active Au/TiO₂ catalysts for CO oxidation by deposition-precipitation or impregnation", Journal of Catalysis, vol. 237, pp. 190-196, 2006.

Li J., Chen J., Song W., Liu J. Shen W., "Influence of zirconia phase on the catalytic performance of Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water-gas shift reaction", Applied Catalysis A: General, vol. 334 pp. 321-329, 2008.

Lin H-Y., Chen Y-W., "Low-Temperature CO Oxidation on Au/Fe_xO_y Catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research* vol. 44, pp. 4569-4576-4935, 2005.

Lin S., Vannice M.A., "Gold dispersed on TiO₂ and SiO₂ - adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions", *Catalysis Letters*, vol. 10, pp. 47-62, 1991.

Liu Z.P., Wang C-M, Fan K-N., "Coordination-Number Dependence of Reactivity in an Imidoiron(III) Complex", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45 pp. 6865-6868, 2006.

Luengnaruemitchaia A., Osuwana S. e Gularib E., "Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 429-435, 2004.

Marques P., Ribeiro N. F. P., Schmal M, Aranda D. A G. e Souza M. M. V.: "Selective CO oxidation in the presence of H₂ over Pt and Pt-Sn catalysts supported on niobia" *Journal of Powers Sources*, vol. 158, pp. 504-508, 2006.

Manasilp A. e Gulari E., "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, pp. 17-25, 2002.

Mendes F.M.T., Perez C.A., Soares R.R., Noronha F.B e Schmal M., "Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts", *Catalysis Today*, vol. 78, pp. 449-458, 2003.

Minicò S., Crisafulli C., Visco A.M. e Galvagno S., "FT-IR study of Au/Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperature", *Catalysis Letters*, vol. 47, pp. 273-276, 1997.

Moreau F., Bond G. C., "Influence of the surface area of the support on the activity of gold catalysts for CO oxidation", *Catalysis Today*, vol. 122, pp. 215-222, 2000.

Nkosi B., Adams M. D, Coville N. J., Hutchings G. J., “Hydrochlorination of acetylene using carbon-supported gold catalysts: A study of catalyst reactivation”, *Journal of Catalysis*, vol. 128, pp. 378-386, 1991

Noronha F. B., Aranda D. A. G., Ordine A. P. e Schmal M., “The promoting effect of Nb_2O_5 addition to Pd/Al_2O_3 catalysts on propane oxidation”, *Catalysis Today*, vol. 57, pp. 275-282, 2000.

Oh H-S, Yang K. J., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Hung H. H. e Kung M.C., “Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 210, pp. 375-386, 2002.

Oh S. H. e Sinkevitch R. M., “Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by selective Catalytic Oxidation”, *Journal of Catalysis*, vol. 142, pp. 254-262, 1993.

Okumura M., Nakamura S.-I., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., “Deposition of gold nanoparticles on silica by CVD of gold acetylacetonate”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 118, pp. 277-284, 1998.

Panzer G., Modafferi V., Candamano S., Donato A., Frusteri F. e Antonucci P. L., “CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application”, *Journal of Power Sources*, vol. 135, pp.177-183, 2004

Park E.D., Lee J.S., „Effects of pretreatmens conditios on CO oxadation over supported Au catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 186, pp. 1-11, 1999.

Park J. W., Jeong J. H., Yoon W. L., Rhee Y. W., “Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over $Cu-Ce/\gamma-Al_2O_3$ catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 132, pp. 18-28, 2004

Pettersson L. J. e Westerholm R., "State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, pp. 243-264, 2001.

Ratnasamy P., Srinivas D., Satyanarayana C. V. V., Manikandan P., Kumaram R. S. S., Sachin M., Shetti V., "Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformats over the CuO-CeO₂-ZrO₂ sytem", Journal of Catalysis, vol. 221, pp. 455-466, 2004.

Rifkin J., "A economia do Hidrogênio", São Paulo, 1 ed. M. Books, 2003.

Roh H-S., Potdar H.S., Jun K-W., Han S. Y. e Kim J-W., "Low temperature selective CO oxidation in excess of H₂ over Pt/CeAZrO₂ catalysts", Catalysis Letters, vol. 93, Nos. 3-4, pp. 203-207, 2004.

Rossignol C., Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V. e Rousset J.-L., "Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂", Journal of Catalysis, vol. 230, pp. 476-483, 2005.

Schubert M. M., Plzak V., Garche J. e Behm R. J., "Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas", Catalysis Letters, vol. 76, Nos. 3-4, pp. 143-150, 2001a.

Schubert M. M., HAckenber S., van Veen A. C., Muhler M., Plzak V e Behm J., " Co oxidation over supported gold catalysts – "inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction", Journal of Catalysis, vol, 197, pp. 133-122, 2001b.

Schubert M. M., Venugopal A., Kahlich M. J., Plzak V. e Behm R. J., "Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃", Journal of Catalysis, vol. 222, pp. 32-40, 2004.

Schumacher B., Plzak V., Kinne M. e Behm R. J., “Highly active Au/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability”, *Catalysis Letters*, vol. 89, pp. 109-114, 2003.

Schumacher B., denkwitz Y., Plzak V., Kinne M. e Behm R. J., “Kinetics, mechanism, and influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst”, *Journal of Catalysis*, vol. 224, pp. 449-462, 2004.

Snytnikov P.V., Sobyenin V.A., Belyaev V.D., Tsyrunnikov P.G., Shitova N.B. e Shlyapin D.A., “Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 239 pp. 149–156, 2003.

Soares J. M. C., Bowker M., “Low temperature CO oxidation on supported and unsupported gold compounds”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 291, pp.136-144, 2005.

Son I. H. e Lane A. M., “Promotion of Pt/γ -Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of CO in H₂”, *Catalysis Letters*, vol. 76, No. 3–4, pp. 151-154, 2001.

Son I. H., Shamsuzzoha M., Lane A. M., “Promotion of Pt/γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells”, *Journal of Catalysis*, vol. 210, pp. 460–465, 2002.

Song C., “Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century”, *Catalysis Today*, Vol. 77, pp. 17–49, 2002.

Souza M. M. V. M., “Reforma do Metano com dióxido de carbono sobre catalisadores Pt/ZrO₂/Al₂O₃”, *Tese de doutorado*, 2001. PEQ/COPPE/UFRJ.

Tabakova T., Idakiev V., Andreeva D., Mitov I., “Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃-ZnO, Au/Fe₂O₃-ZrO₂ catalysts for the WGS reaction”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, pp. 91–97, 2000.

Tanaka H., Ito S-I., Kameoka S., Tomishige K. e Kunimori K., “Promoting and effect of potassium in selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream on Rh catalysts”, *Catalysis Communications*, vol. 4, pp. 1–4, 2003

Tanaka H., Ito S., Kameoka S., Tomishige K. e Kunimori K., “Catalytic performance of K-promoted Rh/USY catalysts in preferential oxidation of CO in rich hydrogen”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, pp. 255–263, 2003.

Tanaka K.-I., Moro-okab Y., Ishigurea K., Yajimaa T., Okabe Y., Kato Y., Hamanoa H., Sekiyaa S.-Ic, Tanakaa H., Matsumotoc Y., Koinumad H., Hee H., Zhange C., Fenge Q., “A new catalyst for selective oxidation of CO in H₂: Part 1, activation by depositing a large amount of FeOx on Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂ catalysts”, *Catalysis Letters*, vol. 92, Nos. 3–4, pp115-121, 2004.

Tsang, S.C., Claridge J.B., Green M.L.H., “Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas”, *Catalysis Today*, vol. 23, pp. 3-15, 1995.

Tuzovskaya I., Bogdanchikova N., Simakov A., Gurin V., Pestryakov A., Avalos M., Farias M.H., “Strucutre and electronic states of gold species in mordenites”, *Chemical physics*, vol. 338, pp., 23-32, 2007.

Veith G.M., Lupini A. R., Pennycook S. J, Ownby G. W., Dudney N.J., “Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering”, *Journal of Catalysis*, vol. 231 pp. 151-158, 2005.

Wootsch A., Descorme C. e Duprez D., “Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 259-266, 2004.

Wörner A., Friendrich C. e Tamme R., “Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 245 pp. 1-14, 2003.

Wolf A. e Schüth F., “A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts”, *Applied catalysis A: general*, vol. 226, pp. 1-13, 2002.

Xin Zhang X. , Hai Wang H., Xu B-Q, “Remarkable Nanosize Effect of Zirconia in Au/ZrO₂ Catalyst for CO Oxidation”, *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 109, pp. 9678-9683, 2005.

Yan. W.F, Chen B., Mahurin S.M., Hagaman E.W., Dai S., Overbury S.H., “ Surface Sol-Gel Modification of Mesoporous Silica Materials with TiO₂ for the Assembly of Ultrasmall Gold Nanoparticles”, *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 104, pp. 2793-2796, 2004.

Yan W., Petkov V., Mahurin S. M., Overbury S. H. e Dai S., “Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15”, *Catalysis Communications*, vol. 6, pp. 404-408, 2005.

Zanella R., Giorgio S., Henry C. R., Louis C., “Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂”, *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 106, pp. 7634-7642, 2002.

ANEXO I

Dados cristalográficos e parâmetros internos utilizados no programa fullprof usado no método de Rietveld. Neste exemplo é mostrado os dados para o cálculo de um difratograma teórico de ouro metálico.

Au metalico

! Files => DAT-file: , PCR-file: D:\Nielsen\Doutorado\Tese\Aucif

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

2 7 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1

!

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 0 0 0 0 0 0

!

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1

1.540530 1.544310 0.5000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

1 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 1.0000 0.020000 150.0000 0.000 0.000

!

0 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

! Background coefficients/codes for Pattern# 1

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

!-----

Au metalico

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

1 0 0 0.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0.000 0 0 0

!

!

```

F M 3 M          <--Space group symbol
!Atom Typ   X     Y     Z   Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
Au          0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02083 0 0 0 0
           0.00   0.00   0.00   0.00   0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale     Shape1   Bov   Str1   Str2   Str3   Strain-Model
0.10000E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
           0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   U       V       W       X       Y       GauSiz LorSiz Size-Model
0.004133 -0.007618 0.006255 0.018961 0.000000 0.000000 0.000000 0
           0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   a       b       c       alpha  beta   gamma  #Cell Info
4.065000 4.065000 4.065000 90.000000 90.000000 90.000000
           0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
           0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
           0.000 0.000 1

```