



NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDOS MISTOS
DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Rodrigo Brackmann

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro

Abril de 2016

NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDOS MISTOS
DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Rodrigo Brackmann

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Prof. Fabio Souza Toniolo, D. Sc.

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Prof^ª. Fátima Maria Zanon Zotin, D. Sc.

Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2016

Brackmann, Rodrigo

Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO/ Rodrigo Brackmann. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXV, 253 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 232-244.

1. Óxidos mistos à base de céria. 2. Catalisadores de ouro. 3. Redução de NO por CO. I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

Theodore Roosevelt

*A Deus por ter me concedido o bem mais precioso, a **vida**.*
Aos meus pais Selmiro e Teresinha Brackmann
*por todo amor e carinho dedicados durante toda a minha **vida**.*
*Ao Rodrigo por trilhar a caminhada da **vida** ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus pelo dom da vida e por guiar os meus caminhos, dando-me saúde para que eu chegasse até aqui. Quero agradecer aos meus pais Selmiro Brackmann e Teresinha Mueller Brackmann pelo amor concedido durante toda a minha vida, por acreditarem nas minhas escolhas e por me apoiarem. Eu os amo muito. Obrigado ao Rodrigo por trilhar esta caminhada ao meu lado durante todos estes anos.

Aos meus orientadores Martin Schmal e Fabio Souza Toniolo por estes anos de parceria. Obrigado pelas discussões de ideias, pelas palavras de ânimo nos períodos mais difíceis, pela confiança no meu trabalho e pelos ensinamentos repassados. Professor Schmal, obrigado por acreditar em mim lá no início do mestrado, por me incentivar a seguir na vida acadêmica e por sempre se preocupar com quem está a sua volta. Professor Fabio, obrigado pelo aceite em me orientar no doutorado, pelos conselhos, pelas discussões e pelas conversas.

Agradeço a todas as pessoas especiais que entraram na minha vida e que acompanharam de perto a realização deste trabalho, como meu "filho paranaense" Maurício, Edilson, Guidolin, Roque, Monique, Marcelo, João, Jacy e todos os amigos de São João de Meriti. Obrigado à Vânia e ao Jorge, que sempre torceram por mim e me apoiaram em todos os momentos. Agradeço também aos amigos de longa data Douglas Rodrigo, Ana Marceli, Luana Sarzi e Leopoldo Heitor por comprovarem que a amizade verdadeira resiste ao tempo e à distância.

Aos "Pequeanos" (Rodrigo, Brunão, Naty garotona, Rê, Fer, Thi, Lhama e Bernardão) pelos anos de amizade e pelos nossos agradáveis encontros na Lapa (no nosso querido Cantinho do Senado). Aos amigos que o NUCAT me proporcionou: Ivone, Flávia, Peter, Débora, Lucas, Leandro, Carlos "fera", as Priscil(1)as (Nogueira, Magalhães e Mululo), Thaylane, Alessandra, Leon, Rayssa, Ana Paola, Liniker, Martinha e Maria Clara. Um obrigado muito especial à Naty, que esteve ao meu lado nos últimos tempos, sempre me incentivando a seguir em frente. Obrigado, mineirinha.

Agradeço a todos os funcionários e pesquisadores do NUCAT que se envolveram neste trabalho: Bebezão, Sidnei, Ayr, Célio, Marta, Leila, Anacleto, Rodrigo e Júnior. Quero agradecer especialmente à Dora, ao Macarrão e ao Carlos

André. À Dora por ser a mãe da família NUCAT, preocupando-se diariamente com todos a sua volta, pelas conversas, risadas, chocolates e os deliciosos cafés da manhã. Ao Macarrão por sempre estar disposto a solucionar todos os problemas, por não descansar até encontrar uma solução para tudo e principalmente por tornar o ambiente de trabalho tão agradável. Ao Carlos André pelas discussões de resultados, pelo incentivo, pela troca de ideias e experiências, meu muito obrigado.

Agradeço à MSc. Carla Woyanes pelas análises de MET no Núcleo de Microscopia da COPPE/UFRJ. Aos professores e pesquisadores Odivaldo Cambraia Alves e Edivaldo dos Santos Filho do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela realização das análises de EPR e espectroscopia Mössbauer e pelo auxílio nas discussões dos resultados. Ao professor Angelo Marcio de Souza, do Instituto de Física da UFRJ, pelas análises de magnetização. Meu obrigado ao professor Gustavo Marchetti da Universidad Nacional de La Plata (UNLP), na Argentina, pelas análises de espectroscopia Mössbauer e ajuda nas discussões. Agradeço também à Priscilla Magalhães, Alexandre Gaspar, Renata dos Santos e Elaine Vasconcelos pela realização das análises de ATG no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Agradeço à FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço, por fim, a todos que, de alguma forma, me apoiaram nesta caminhada.

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

NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDOS MISTOS
DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Rodrigo Brackmann

Abril/2016

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

Óxidos mistos (soluções sólidas) de cério e ferro ($Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,2$) foram sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas (300 e 500 °C). Os óxidos foram amplamente caracterizados com o objetivo de se compreender os efeitos da inserção de Fe na estrutura do CeO_2 . A incorporação de Fe alterou a redutibilidade do CeO_2 , reduziu o tamanho de cristalito e aumentou a concentração de vacâncias de oxigênio. Conseqüentemente, a dopagem teve efeito sobre o desempenho dos catalisadores na reação de oxi-redução entre NO e CO. Como a solução sólida $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ apresentou as propriedades mais interessantes, esta foi escolhida para a etapa de deposição de partículas de ouro pelo método coloidal. As nanopartículas de ouro afetaram a redutibilidade da solução sólida e provocaram uma redução nas conversões de NO e CO. Testes de adsorção de NO e CO à temperatura ambiente, análises de dessorção à temperatura programada e medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizados e permitiram a proposição de rotas reacionais entre NO e CO em diferentes temperaturas para os catalisadores sintetizados. Verificou-se que a concentração de vacâncias de oxigênio na rede do óxido determina as conversões de NO e CO e a seletividade a N_2 .

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

GOLD NANOPARTICLES SUPPORTED ON CERIUM-IRON MIXED OXIDES
FOR THE REDUCTION OF NO BY CO

Rodrigo Brackmann

April/2016

Advisors: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

Cerium-iron mixed oxides (solid solutions) ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.2$) were synthesized by the Pechini method and calcined in a two-step procedure (300 and 500 °C). The oxides were extensively characterized to evidence the effects of Fe insertion into the CeO_2 structure. Iron incorporation changed the CeO_2 reducibility, reduced the crystallite size and increased the concentration of oxygen vacancies. Consequently, doping had effect on the performance of the catalysts in the redox reaction between NO and CO. As the $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution showed the most interesting properties, it was chosen for the deposition of gold particles by the colloidal method. The gold nanoparticles affected the reducibility of the solid solution and decreased the NO and CO conversions. NO and CO adsorption tests at room temperature, infrared spectroscopy measurements and temperature programmed desorption analyzes were carried out and allowed the proposition of reaction routes between NO and CO at different temperatures for the synthesized catalysts. It was found that the concentration of oxygen vacancies in the oxide lattice determines the NO and CO conversions and the selectivity to N_2 .

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
Capítulo 2.....	4
Revisão bibliográfica.....	4
2.1 A problemática dos NO _x	4
2.1.1 Compostos NO _x e seus efeitos nocivos.....	4
2.1.2 Reações de abatimento de NO _x	7
2.2 Óxidos mistos à base de céria.....	10
2.2.1 Propriedades de óxidos mistos à base de CeO ₂	10
2.2.2 Métodos de preparação de óxidos mistos à base de CeO ₂	17
2.2.3 Aplicações de óxidos mistos à base de CeO ₂ na redução catalítica seletiva de NO por CO.....	19
2.2.4 Catalisadores suportados de ouro nanoestruturado e suas aplicações no abatimento de NO _x	22
2.3 Aspectos mecanísticos da reação de redução catalítica seletiva de NO por CO...34	
2.4 Objetivos do trabalho de doutorado.....	42
Capítulo 3.....	44
Metodologia experimental.....	44
3.1 Síntese dos catalisadores.....	44
3.1.1 Síntese dos óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	44
3.1.2 Síntese do catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ}	46
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	49
3.2.1 Análise termogravimétrica simultânea (ATG).....	49
3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	50
3.2.3 Difratomia de raios X (DRX).....	50
3.2.4 Caracterização Textural.....	53
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	54
3.2.7 Espectroscopia Raman.....	55
3.2.8 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS UV-Vis).....	55

3.2.9 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR).....	56
3.2.10 Medidas de magnetização.....	57
3.2.11 Espectroscopia Mössbauer.....	57
3.2.12 Redução à temperatura programada (TPR).....	62
3.2.13 Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC).....	63
3.2.14 Adsorção e dessorção de NO e CO.....	64
3.2.15 Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	65
3.3 Avaliação catalítica.....	66
3.3.1 Unidade de testes catalíticos.....	66
3.3.2 Sistema de análise.....	67
3.3.3 Cálculos de conversão e seletividade.....	71
Capítulo 4.....	73
Resultados e discussão.....	73
4.1 Síntese dos catalisadores.....	73
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	74
4.2.1 Termogravimetria e composição química.....	74
4.2.2 Propriedades texturais e morfologia.....	78
4.2.3 Microestrutura.....	85
4.2.4 Ambiente químico do Fe.....	112
4.2.5 Medidas de redutibilidade.....	134
4.3 Avaliação catalítica.....	154
4.4 Investigação do mecanismo reacional da redução de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ promovidos e não promovido com nanopartículas de ouro.....	170
4.4.1 Proposição de rota para a reação entre NO e CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	171
4.4.2 Proposição de rota para a reação entre NO e CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em diferentes temperaturas.....	202
Capítulo 5.....	228
Conclusões e sugestões.....	228
5.1 Conclusões.....	228
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	230
Referências Bibliográficas.....	232
Apêndice A.....	245

Cromatogramas.....	245
Apêndice B.....	246
Refinamento de Rietveld do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.....	246
Apêndice C	248
Imagens do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ obtidas por HRTEM.....	248
Apêndice D	250
Perfil de TPR do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ com H_2 puro.....	250
Apêndice E	251
Desempenho catalítico dos catalisadores $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ na reação de redução de NO por CO.....	251
Apêndice F	252
Espectros de DRIFT para a adsorção de NO sobre os catalisadores $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	252
Apêndice G	253
Espectros de DRIFT para a adsorção de CO sobre os catalisadores $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	253

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** - Comparação de um dia de céu claro (à direita) e um dia em que uma densa camada de *smog* fotoquímico cobre o Estádio Nacional de Pequim, na China (à esquerda). Créditos da fotografia: KIM KYUNG-HOON/JASON LEE/REUTERS. Fonte: THE HIGHER LEARNING, 2015.....6
- Figura 2.2** - Contribuições relativas das fontes emissoras de NO_x antropogênico. Adaptado de SCHNELLE E BROWN (2002).....7
- Figura 2.3** - Estrutura ideal cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*) do CeO₂, onde as esferas brancas simbolizam os cátions Ce⁺⁴ e as vermelhas, os ânions O⁻². Fonte: SUN E XUE (2013).....11
- Figura 2.4** - Imagens de STM da superfície CeO₂ (111) obtida após ciclos de sputtering e calcinação a 900 °C por (a) 1 min, (b) 5 min, com as representações correspondentes dos defeitos observados. Condições de análise: -3 V (amostra em relação à ponta), 0,3 nA, 300 °C. Adaptado de ESCH *et al.* (2005).....13
- Figura 2.5** - Representação esquemática de: (a) uma vacância de oxigênio (V_o), (b) Ce⁺⁴ intersticial (Ce_i) em uma superfície de CeO₂. Os átomos de Ce circulados representam as posições em que os cátions Ce⁺⁴ foram substituídos por espécies M⁺³. Fonte: TROVARELLI (2002).....15
- Figura 2.6** - Representação esquemática de um TWC, que utiliza CeO₂ como material de estocagem de oxigênio, e as transferências de oxigênio durante as operações em regime de "queima pobre" e de "queima rica". Adaptado de LEPAGE (2009).....20
- Figura 2.7** - Razão entre o número de átomos de perímetro (interface ouro/suporte) (esferas vermelhas), ou átomos de quina e borda (esferas azuis), e o número total de átomos da partícula de ouro em função do seu diâmetro. Adaptado de MAVRIKAKIS *et al.* (2000).....25
- Figura 2.8** - Representação de partículas de ouro depositadas sobre TiO₂ através de métodos (a) convencionais (impregnação), (b) não-convencionais. Fonte: HARUTA (2008).....26
- Figura 2.9** - Mecanismo proposto para a síntese do catalisador Au/ZnO pelo método coloidal. Adaptado de WU *et al.* (2011).....28
- Figura 2.10** - (a) Atividade do catalisador em condições oxidantes. Composição do gás: CO (1%), O₂ (0,9%), CO₂ (10%), C₃H₈ (350 ppm), C₃H₆ (350 ppm), NO (1000 ppm),

SO ₂ (15 ppm), H ₂ O (2%) em balanço de N ₂ , (b) Atividade do catalisador em condições redutoras. Composição do gás: Idem (a), porém com O ₂ (0,6%); GHSV = 60000 h ⁻¹ . Adaptado de MELLOR <i>et al.</i> (2002).....	30
Figura 2.11 - Mecanismo reacional proposto para a redução de NO sobre CeO ₂ e Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ a 500 °C. Fonte: DATURI <i>et al.</i> (2001).....	40
Figura 2.12 - Rota catalítica para a redução catalítica seletiva de NO por CO sobre o catalisador Au/Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	43
Figura 3.1 – Esquema reacional da síntese das resinas poliméricas precursoras dos óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} pelo método de Pechini. Adaptado de MELO (2007).....	45
Figura 3.2 – Procedimento de calcinação das resinas poliméricas com duas rampas de aquecimento para a obtenção dos óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	46
Figura 3.3 – Caminho reacional proposto para a síntese de hidrosol de nanopartículas metálicas de ouro através da utilização de THPC como agente redutor e estabilizante. Fonte: HUESO <i>et al.</i> (2013).....	48
Figura 3.4 – Processo de decaimento do ⁵⁷ Co a ⁵⁷ Fe e emissão de radiação γ de aproximadamente 14,4 keV, utilizada na espectroscopia Mössbauer. Fonte: NIEMANTSVERDRIET (2007).....	58
Figura 3.5 – Efeito Doppler aplicado à espectroscopia Mössbauer. Adaptado de NIEMANTSVERDRIET (2007).....	59
Figura 3.6 – Efeito das principais interações hiperfinas sobre os espectros Mössbauer do Fe: (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento quadrupolar, (c) desdobramento magnético. Adaptado de NIEMANTSVERDRIET (2007).....	61
Figura 3.7 – Programação de temperatura do forno durante as análises cromatográficas.....	68
Figura 3.8 – Analisador de gases TESTO modelo 350 XL equipado com células eletroquímicas capazes de determinar as concentrações de NO, NO ₂ , CO e O ₂ . Fonte: CONTROL ANALYTICS, INC., 2016.....	69
Figura 3.9 – Unidade de testes catalíticos e sistema de análise de gases composto por cromatógrafo a gás Agilent modelo 7820A e analisador de gases TESTO modelo 350 XL instalado no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.....	70
Figura 4.1 – Óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas. Da esquerda para a direita, x = 0; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20.....	73

Figura 4.2 – (a)-(g) Perfis de perda de massa (em preto) dos precursores poliméricos dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e perfis de DTA (em azul), que representam a diferença de temperatura entre o catalisador e a amostra de referência, (h) Perfil de DTG do precursor polimérico do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$75

Figura 4.3 – (a)-(g) Isotermas de adsorção (●) e dessorção (▲) de N_2 a -196 °C para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, (h) distribuição BJH de volume de poros.....80

Figura 4.4 – Imagens de MEV dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini: (a) CeO_2 ($x = 0$) - ampliação de 2000 vezes, (b) CeO_2 - ampliação de 50000 vezes, (c) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ ($x = 0,2$) - ampliação de 2000 vezes, (d) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ - ampliação de 50000 vezes.....83

Figura 4.5 – Imagens de MEV-EDS do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ sintetizado pelo método de Pechini.....84

Figura 4.6 – Difratomogramas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas (300 e 500 °C). As linhas verticais tracejadas indicam as posições dos picos de difração do CeO_2 (JCPDS34-0394).....86

Figura 4.7 – Difratomogramas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ refinados pelo método de Rietveld. Legenda: círculos vermelhos: valores observados, linhas pretas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro), traços verticais verdes: posições de Bragg do CeO_2 (JCPDS34-0394).....89

Figura 4.8 – Dependência do parâmetro de rede a dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com o teor de Fe adicionado. A linha tracejada representa o ajuste linear dado pela equação $y = 5,4136 - 0,0846*x$ ($R^2 = 0,967$).....93

Figura 4.9 – Dependência do parâmetro de rede da célula unitária do CeO_2 com o teor de Fe dopado. Comparação dos dados experimentais observados neste trabalho com os modelos de KIM (1989) e de HONG E VIRKAR (1995).....97

Figura 4.10 – Espectros Raman dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 e a 500 °C com destaque para a região das bandas F_{2g} e O_v99

Figura 4.11 – Razão entre as intensidades das bandas O_v e F_{2g} medidas nos espectros Raman dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em função do teor de Fe inserido na estrutura. A linha tracejada azul indica o ajuste linear aos dados experimentais dado pela equação $y = 0,02713 - 0,95252*x$ ($R^2 = 0,99253$), e as barras em vermelho sobre os pontos experimentais representam o erro calculado.....102

- Figura 4.12** – Imagem de HRTEM do CeO_2 sintetizado pelo método de Pechini, calcinado a 300 e a 500 °C e reduzido a 350 °C. Um cristalito é destacado em vermelho. A barra de escala em vermelho representa o tamanho de 5 nm.....104
- Figura 4.13** – Imagem de HRTEM do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado pelo método de Pechini, calcinado a 300 e a 500 °C e reduzido a 350 °C. Um cristalito é destacado em vermelho. A barra de escala em vermelho representa o tamanho de 5 nm.....105
- Figura 4.14** – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e mapas de EDS com a distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (HRSTEM). As barras de escala em todas as imagens representam o tamanho de 2 μm106
- Figura 4.15** – Imagem de HAADF do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e os mapas de EDS com a distribuição dos elementos cério, ferro, oxigênio e ouro. Imagens obtidas em modo varredura (HRSTEM). As barras de escala em todas as imagens representam o tamanho de 40 nm.....107
- Figura 4.16** – Imagens de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtidas em modo varredura (HRSTEM). Barra de escala em (a) representa 5 nm, e em (b), 2 nm.....108
- Figura 4.17** – Distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro suportadas no óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ pelo método coloidal, calcinadas a 400 °C por 1 hora em atmosfera oxidante e reduzidas a 350 °C por 1 hora. A aproximação do histograma por uma função gaussiana é mostrada pela curva em vermelho, em que \bar{X} representa o tamanho médio de partícula e S, o desvio padrão amostral.....109
- Figura 4.18** – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e a transformada de Fourier (FFT) de uma região da nanopartícula de ouro com a indicação dos planos difratados. Eixo de zona [001].....110
- Figura 4.19** – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e a transformada de Fourier (FFT) de uma região do suporte com a indicação dos planos difratados. Eixo de zona [011].....111
- Figura 4.20** – Espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas. A linha vermelha sobre os dados experimentais (pontos pretos) é o espectro de DRS

calculado; as linhas em azul, verde e rosa representam as curvas deconvoluídas a partir do espectro calculado.....	113
Figura 4.21 – Gráfico de $(F(R).hv)^2$ versus hv (método gráfico para a estimação da <i>band gap</i> dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$).....	116
Figura 4.22 – Diminuição da energia de <i>band gap</i> causada pela presença do dopante Fe^{3+} na estrutura do CeO_2 . Adaptado de YUE E ZHANG (2009).....	117
Figura 4.23 – Espectros de EPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ medidos à temperatura ambiente.....	118
Figura 4.24 – Espectro de EPR do óxido CeO_2 ($x = 0$) na região em torno de $g_A = 1,96$	119
Figura 4.25 – Espectros de EPR dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,01$ e $0,03$) determinados à temperatura ambiente.....	120
Figura 4.26 – Diferentes tipos de vacâncias de oxigênio presentes em óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($\bullet = Ce^{+4}$, $\bullet = Ce^{+3}$, $\square =$ vacâncias de oxigênio). Adaptado de CAI <i>et al.</i> (2010).....	121
Figura 4.27 – Curvas M-H medidas à temperatura ambiente para o CeO_2 e para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 e a 500 °C.....	122
Figura 4.28 – Componentes paramagnéticas (a) e ferromagnéticas (b) das curvas M-H obtidas para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	123
Figura 4.29 – Representação da formação de vacâncias de oxigênio em CeO_2 . Adaptado de SKORODUMOVA <i>et al.</i> (2002).....	125
Figura 4.30 – Representação de um <i>bound magnetic polaron</i> (BMP) em óxidos em que espécies Fe^{+3} são diluídas. Adaptado de VERMA <i>et al.</i> (2012).....	127
Figura 4.31 – Exemplo de sobreposição de BMPs. Adaptado de COEY <i>et al.</i> (2005).....	128
Figura 4.32 – Mecanismo de super troca ($Fe^{+3}-O^{-2}-Fe^{+3}$). Fonte: VERMA <i>et al.</i> (2012).....	130
Figura 4.33 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,05$; $0,1$; $0,15$ e $0,2$). A linha vermelha é o ajuste matemático dos dados experimentais e as linhas em azul e em verde representam, respectivamente, as contribuições associadas aos sítios $Fe^{+3}(A)$ e $Fe^{+3}(B)$	131
Figura 4.34 – Perfis de TPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas.	

Condições de redução: $T_{\text{final}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de catalisador = 150 mg, vazão da mistura 10% $\text{H}_2/\text{He} = 30 \text{ mL}/\text{min}$	136
Figura 4.35 – Perfis de concentração de H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e CO_2 ($m/z = 44$) durante análise de TPR do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtidos por espectrometria de massas. Condições de redução: $T_{\text{final}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de catalisador = 150 mg, vazão de mistura de 10% $\text{H}_2/\text{He} = 60 \text{ mL}/\text{min}$	139
Figura 4.36 – Perfis de TPR do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (linha azul) e do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (linha preta). As temperaturas dos picos de redução estão indicadas nos perfis. Condições de redução: $T_{\text{final}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de catalisador = 150 mg, vazão da mistura 10% $\text{H}_2/\text{He} = 30 \text{ mL}/\text{min}$	141
Figura 4.37 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$: (a) $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reoxidada à temperatura ambiente após redução a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $224 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A linha vermelha é o ajuste matemático dos dados experimentais e as linhas em azul e em verde representam, respectivamente, as contribuições associadas aos sítios Fe^{+3} isolados e espécies Fe^{+3} em <i>clusters</i>	144
Figura 4.38 – Relação entre o desdobramento quadrupolar (Δ) e o deslocamento isomérico (δ) para diferentes estados de oxidação do Fe. Adaptado de NIEMANTSVERDRIET (2007).....	147
Figura 4.39 – Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ em função do teor de Fe^{+3} inserido na estrutura. A linha tracejada vermelha indica o ajuste linear aos dados experimentais dado pela equação $y = 226 + 782 \cdot x$ ($R^2 = 0,99012$).....	153
Figura 4.40 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = $60.000 \text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	155
Figura 4.41 – Conversão de CO em função da temperatura de reação para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Condições	

reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	155
Figura 4.42 – Seletividade a N ₂ em função da temperatura de reação para os óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} . Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	156
Figura 4.43 – Estabilidade do catalisador CeO ₂ em termos de conversão de CO e seletividade a N ₂ em testes de longa duração. Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: T = 350 °C, composição da carga: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h).....	160
Figura 4.44 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os catalisadores Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} e Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} . Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	161
Figura 4.45 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os catalisadores Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} e Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} . Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	161
Figura 4.46 – Seletividade a N ₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} e Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} . Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	162
Figura 4.47 – Estabilidade do catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} em termos de conversão de CO e seletividade a N ₂ em testes de longa duração. Pré-tratamento em H ₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: T = 350 °C, composição da carga: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h).....	162
Figura 4.48 – Influência das condições de redução do catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} sobre as conversões de (a) NO e (b) CO. Condições de redução: 50 mL/min de H ₂ puro a (i) 125 °C (1 hora) (■), (ii) 350 °C (1 hora) (●), (iii) 500 °C (5 horas) (▲). Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} .h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....	164
Figura 4.49 – Redispersão de partículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e európio através do procedimento de redução em atmosfera de H ₂ . Adaptado de HERNÁNDEZ <i>et al.</i> (2010).....	166

Figura 4.50 – Estabilidade do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} reduzido a 125 °C por 1 hora em H₂ puro (50 mL/min) em termos das conversões de NO e de CO durante a elevação e a diminuição da temperatura de reação. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.....167

Figura 4.51 – Concentração dos gases (NO, CO, NO₂ e O₂) determinada pelo analisador de gases TESTO 350XL em função do tempo durante o experimento de adsorção simultânea de NO e CO presentes na mistura reacional sobre os catalisadores previamente reduzidos em 50 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora: (a) reator vazio, (b) CeO₂, (c) Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, (d) Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, (e) Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h). As linhas tracejadas verticais representam o instante em que o reator foi aberto à mistura reacional.....172

Figura 4.52 – Perfis de adsorção de NO sobre os catalisadores Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} e Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} obtidos por espectrometria de massas à temperatura ambiente. Pré-tratamento das amostras em 60 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições da adsorção: 60 mL/min de mistura 1%NO/He. As linhas tracejadas indicam o momento da mudança da válvula de *bypass* para reator.....176

Figura 4.53 – Rota proposta para a adsorção de NO sobre óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} à temperatura ambiente (● = Ce⁺⁴, ○ = Fe⁺³, Fe⁺² e/ou Ce⁺³, □ = vacâncias de oxigênio). Adaptado de DATURI *et al.* (2001) e CAI *et al.* (2010).....179

Figura 4.54 – Óxido de cério (CeO₂): (a) estrutura fluorita, (b) plano (111), (c) plano (110), (d) plano (100). Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio, e as cinzas, átomos de cério. Fonte: KUMAR *et al.* (2014).....182

Figura 4.55 – Perfis de adsorção de CO sobre os catalisadores Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} e Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} à temperatura ambiente obtidos por espectrometria de massas. Pré-tratamento das amostras em 60 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições da adsorção: 60 mL/min de mistura 5%CO/He. As linhas tracejadas indicam o momento da mudança da válvula de *bypass* para reator.....183

Figura 4.56 – Espectros de DRIFT adquiridos em 5 e 15 minutos em fluxo reacional para os catalisadores previamente reduzidos em H₂ puro a 350 °C por 1 hora: (a) CeO₂, (b) Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, (c) Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, (d) Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total dos gases: 45 mL/min, proporção NO:CO:He = 1:1:118.....187

Figura 4.57 – Diferentes configurações das espécies nitritos/nitratos identificadas nos espectros de IV dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$: (a) nitrito bidentado quelato, (b) nitrato bidentado quelato, (c) nitrato bidentado em ponte, (d) nitrato monodentado. M representa um metal.....189

Figura 4.58 - Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de NO. Destaque para o orbital π antiligante semi-preenchido. Fonte: CHEMWIKI.....191

Figura 4.59 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente ($\bullet = Ce^{+4}$, \circ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , \square = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos)...200

Figura 4.60 – Perfis de TPD de NO para os catalisadores: (a) CeO_2 , (b) $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-\delta}$, (c) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$, (d) $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$, (e) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, (f) $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. Pré-tratamento em 60 mL/min de H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Procedimento de adsorção: 60 mL/min de mistura 1%NO/He durante 1 hora à temperatura ambiente. TPD sob vazão de 60 mL/min de He da temperatura ambiente a 500 °C (20 °C/min), permanecendo na temperatura final por 1 hora.....203

Figura 4.61 – Perfis de TPD de CO para os catalisadores: (a) CeO_2 , (b) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$, (c) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, (d) $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, (e) TPHe para o catalisador $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. Pré-tratamento em 60 mL/min de H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Procedimento de adsorção: 60 mL/min de mistura 5%CO/He durante 1 hora à temperatura ambiente. TPD sob vazão de 60 mL/min de He da temperatura ambiente a 500 °C (20 °C/min), permanecendo na temperatura final por 1 hora.....207

Figura 4.62 – Espectros de DRIFT dos catalisadores previamente reduzidos em H_2 a 350 °C adquiridos após 15 minutos em fluxo reacional (45 mL/min, proporção NO:CO:He = 1:1:118) nas temperaturas de 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 °C: (a) CeO_2 , (b) $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$, (c) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, (d) $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$212

Figura 4.63 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ nas temperaturas de 150 e 200 °C ($\bullet = Ce^{+4}$, \circ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , \square = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).....221

Figura 4.64 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ nas temperaturas de 250 e 300 °C ($\bullet = Ce^{+4}$, \circ

(círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , \square = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).....	223
Figura 4.65 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ nas temperaturas de 300 e 350 °C (\bullet = Ce^{+4} , \circ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , \square = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).....	224
Figura 4.66 – Rota catalítica considerada a ideal para a redução catalítica seletiva de NO por CO sobre o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	225
Figura 4.67 – Comparação entre um catalisador à base de ouro nanoestruturado suportado em óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ considerado "ideal" para reações redox (a) e um catalisador em que as nanopartículas de ouro bloqueiam as vacâncias de oxigênio do suporte (efeito de preenchimento).....	226
Figura A.1 - Cromatograma típico da carga reacional.....	245
Figura A.2 - Cromatograma para conversões de NO e CO relativamente baixas.....	245
Figura A.3 - Cromatograma para conversões de NO e CO relativamente altas.....	245
Figura D.1 - Perfil de TPR do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ adquirido por espectrometria de massas (sinal monitorado $m/z = 18$ referente à liberação de H_2O). Condições de redução: $T_{\text{final}} = 350$ °C (1 hora), taxa de aquecimento = 10 °C/min, massa de catalisador = 75 mg, vazão de H_2 puro = 50 mL/min.....	250
Figura F.1 – Espectros de DRIFT da adsorção de NO adquiridos em 1, 15 e 30 minutos em câmara fechada para os catalisadores previamente reduzidos em H_2 puro 350 °C por 1 hora: (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total de 40 mL/min de mistura 1%NO/He.....	252
Figura G.1 – Espectros de DRIFT da adsorção de CO adquiridos em 1, 15 e 30 minutos em câmara fechada para os catalisadores previamente reduzidos em H_2 puro 350 °C por 1 hora: (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total de 40 mL/min de mistura 5%CO/He.....	253

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	45
Tabela 3.2 – Reagentes utilizados na deposição das AuNPs sobre o óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	49
Tabela 3.3 – Sinais monitorados durante as análises de adsorção e dessorção de NO e CO sobre os catalisadores por espectrometria de massas.....	65
Tabela 3.4 – Tempos de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.....	68
Tabela 4.1 – Dados de perda de massa e temperatura durante os experimentos de ATG dos precursores poliméricos dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini.....	76
Tabela 4.2 – Composição química dos catalisadores calcinados.....	77
Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ determinadas por fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$	81
Tabela 4.4 – Concentração relativa dos elementos Ce e Fe na superfície da partícula do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ determinada por MEV-EDS.....	84
Tabela 4.5 – Tamanhos de cristalito dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ calculados com base no plano (111) do CeO_2	87
Tabela 4.6 – Informações cristalográficas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.....	92
Tabela 4.7 – Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	92
Tabela 4.8 – Informações cristalográficas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.....	93
Tabela 4.9 – Valores dos raios iônicos dos cátions e ânions presentes na estrutura fluorita do CeO_2 dopado com Fe em função da valência e do número de coordenação (NC) (SHANNON, 1976).....	96
Tabela 4.10 – Informações relativas às principais bandas identificadas nos espectros Raman dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	100
Tabela 4.11 – Valores experimentais e calculados (Equação (4.11)) do deslocamento da banda F_{2g} após a dopagem com Fe.....	101

Tabela 4.12 – Dados quantitativos calculados a partir dos espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	114
Tabela 4.13 – <i>Band gap</i> dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ calculados pelo método gráfico a partir dos espectros de DRS UV-Vis.....	117
Tabela 4.14 – Valores de <i>g</i> identificados nos espectros de EPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	118
Tabela 4.15 – Parâmetros magnéticos estimados a partir das curvas M-H para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	124
Tabela 4.16 – Dados reportados na literatura: parâmetros magnéticos determinados à temperatura ambiente para CeO_2 e óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ preparados por diferentes métodos de síntese.....	129
Tabela 4.17 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,2$).....	132
Tabela 4.18 – Picos de redução dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	137
Tabela 4.19 – Parâmetros dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	145
Tabela 4.20 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ após redução por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$	146
Tabela 4.21 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o óxido misto $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ não reduzido (a), reduzido por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e reoxidado em ar à temperatura ambiente após redução a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (c).....	149
Tabela 4.22 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ não reduzido (a), reduzido por 1 hora a $224\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e reduzido por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Os catalisadores reduzidos foram medidos na própria atmosfera de H_2 sem contato com ar.....	150
Tabela 4.23 – Valores de OSC determinados para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e para o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.....	151
Tabela 4.24 – Resultados de atividade catalítica dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em diferentes temperaturas. Pré-tratamento em H_2 puro a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Condições	

reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm ³ /(g _{cat} ·h).....	157
Tabela 4.25 – Quantificação das espécies consumidas e produzidas durante a adsorção de NO à temperatura ambiente sobre os óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} e o catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} , usando espectrometria de massas.....	177
Tabela 4.26 – Quantificação de CO adsorvido à temperatura ambiente sobre os óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} e o catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} , usando espectrometria de massas.....	183
Tabela 4.27 – Quantificação das espécies dessorvidas durante o TPD de NO sobre os óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} e o catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ}	204
Tabela 4.28 – Quantificação de CO dessorvido durante o experimento de TPD para os óxidos mistos Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ} e o catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ}	208
Tabela E.1 – Resultados de desempenho catalítico, em função da temperatura, do óxido misto Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} reduzido a 350 °C por 1 hora e do catalisador Au/Ce _{0,8} Fe _{0,2} O _{2-δ} reduzido em diferentes condições de temperatura. Todos os procedimentos de redução foram realizados com 50 mL/min de H ₂ puro e massa de catalisador de 75 mg diluída em 375 mg de sílica gel inerte.....	251

Capítulo 1

Introdução

A poluição ambiental é um problema muito sério, que existe desde os primórdios da civilização, mas que se intensificou em meados do século XVIII com a Revolução Industrial, quando a queima do carvão mineral começou a despejar toneladas de poluentes na atmosfera das cidades europeias. Atualmente, os efeitos da poluição podem ser sentidos em quase todos os lugares do mundo. São Paulo, Tóquio, Nova Iorque e Cidade do México configuram entre as cidades mais poluídas.

A poluição atmosférica tem origem predominantemente na queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral e derivados do petróleo (gasolina e diesel). Estas fontes antropogênicas emitem grandes quantidades de CO, CO₂, NO_x, hidrocarbonetos não queimados e fuligem para o ambiente, que causam sérios prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x), em particular, englobam o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O). Estas espécies são extremamente nocivas, pois tomam parte em reações de destruição da camada de ozônio estratosférica, contribuem para o efeito estufa e configuram, juntamente com os SO_x, como os grandes vilões da chuva ácida, responsável por danos às florestas e plantações, aos rios e lagos e a monumentos de calcário. Além disso, os NO_x causam uma série de problemas respiratórios graves, como asma, bronquite crônica e infecções nos pulmões.

A Conferência de Estocolmo (Conferência das Nações Unidas sobre o Homem e o Meio Ambiente), realizada em junho de 1972 em Estocolmo, Suécia, foi a primeira atitude mundial em tentar organizar as relações entre o Homem e o Meio Ambiente. Nesta época, a comunidade científica já detectava graves problemas futuros decorrentes da poluição atmosférica provocada pela atividade industrial. A resposta do Brasil às resoluções, indicações e pressões decorrentes desta conferência foi a criação da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que se destinava a estabelecer a Política Nacional do Meio Ambiente, detalhando e especificando seus fins e mecanismos.

A Lei nº 6.938/1981 atribui diversas competências ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que vem estabelecendo, por meio de resoluções, as normas para o controle da emissão de poluentes do ar por fontes fixas e móveis (JUNIOR, 2007). Com os padrões de exigência da qualidade do ar tornando-se cada vez mais restritivos, novas tecnologias tiveram que ser desenvolvidas para adequar as emissões a esses padrões.

Os processos catalíticos têm sido, até o momento, as soluções mais eficientes para os problemas ambientais devido a sua elevada eficiência para a remoção de produtos indesejáveis, como os poluentes atmosféricos dos gases de exaustão automotivos (GRANGER E PARVULESCU, 2011). A redução da emissão destes compostos está inserida no conceito de Catálise Ambiental, que designa o desenvolvimento de tecnologias catalíticas aplicadas à redução das emissões de compostos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (CENTI *et al.*, 2002). A pesquisa no campo de abatimento de NO_x tem crescido significativamente nas últimas décadas. A tendência geral contempla o desenvolvimento de novos materiais complexos para atender às rigorosas regulamentações ambientais (ROY *et al.*, 2009).

No caso específico das emissões automotivas, tem-se, nos dias atuais, os chamados catalisadores de três vias (*Three-Way Catalysts, TWCs*), que são extremamente eficientes para a remoção de NO e CO em condições próximas às estequiométricas e em temperaturas relativamente elevadas (acima de 300 °C). No entanto, estima-se que de 50 a 80% dos hidrocarbonetos totais não queimados sejam emitidos no período compreendido entre a partida do automóvel e o momento em que o catalisador atinge esta temperatura (300 °C) (FARRAUTO E HECK, 1999). Ademais, as baixas temperaturas na superfície do catalisador durante a partida a frio resultam em reações químicas muito lentas entre NO e CO, que acarretam a redução incompleta do NO a N₂O, gás do efeito estufa (ILIEVA *et al.*, 2015).

Neste sentido, diversos catalisadores têm sido propostos para o abatimento de espécies NO_x, mas uma classe de compostos que merece destaque são os óxidos mistos à base de céria (CeO₂), em função de suas excelentes propriedades redox. Destaca-se que quando os íons Ce⁺⁴ são parcialmente substituídos por cátions de tamanhos e/ou valências diferentes, como o Fe⁺³, as propriedades do CeO₂ podem ser completamente modificadas. A literatura reporta que a dopagem afeta a concentração de defeitos

estruturais, a capacidade de armazenamento de oxigênio e, conseqüentemente, o desempenho do catalisador em reações de oxi-redução.

No que tange ao abatimento de CO, catalisadores contendo nanopartículas de ouro vêm sendo amplamente estudados desde a década de 1980 principalmente na reação de oxidação de CO em temperaturas relativamente baixas; os resultados têm sido promissores. Nos últimos anos, o ouro também tem sido considerado como potencial candidato para a redução de compostos NO_x. Entretanto, apenas partículas com tamanho inferior a 5 nm possuem atividade catalítica considerável, o que torna a síntese de catalisadores de ouro ativos um enorme desafio.

Os autores do livro "*Gold: Science and Applications*" (CORTI E HOLLIDAY, 2009) propõem um sistema inovador para a minimização de emissões de veículos automotivos, que consiste na utilização de um catalisador TWC (*Three-Way Catalyst*) convencional e um catalisador à base de ouro, de forma que, em temperaturas relativamente baixas (logo após a partida do veículo), os gases efluentes da reação sejam admitidos no catalisador de ouro e, à medida que os gases são aquecidos, estes são desviados para o TWC. Como consequência desse arranjo catalítico, altas conversões de NO e CO poderiam ser alcançadas em todas as faixas de temperatura a que os catalisadores automotivos fossem submetidos.

Inserido neste contexto, o objetivo geral da presente tese de doutorado é sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores nanoestruturados de ouro suportados em óxidos mistos de cério e ferro (óxidos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}, em que x é a fração de Fe dopado) na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO em temperaturas mais baixas do que as empregadas normalmente para esta reação (acima de 300 °C).

O presente documento está estruturado em cinco capítulos. Após esta introdução, o capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica referente à problemática dos NO_x, óxidos mistos à base de céria, catalisadores nanoestruturados suportados de ouro e aspectos mecanísticos da reação de redução de NO por CO. No capítulo 3 (Metodologia experimental), são descritos os métodos de preparação dos catalisadores, as caracterizações físico-químicas realizadas e as condições experimentais empregadas na avaliação catalítica (reação de redução de NO por CO). Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4, ao passo que o capítulo 5 finaliza a tese, com a apresentação das principais conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 A problemática dos NO_x

2.1.1 Compostos NO_x e seus efeitos nocivos

Os óxidos de nitrogênio normalmente encontrados na atmosfera são o óxido o óxido nítrico (NO), o óxido nitroso (N₂O), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e, em menores concentrações, o NO₃ e o N₂O₅. Os óxidos de nitrogênio considerados os mais sérios em termos de poluição atmosférica são o NO e o NO₂, que costumam ser agrupados e denotados coletivamente por um termo genérico NO_x (ROY *et al.*, 2009, MANAHAN, 2004). Alguns autores ainda incluem o N₂O nesta nomenclatura.

O N₂O, conhecido como gás hilariante e usado como anestésico, está presente em concentrações em torno de 300 ppb na atmosfera não poluída, o que o configura como o óxido de nitrogênio mais abundante da atmosfera (HARRISON, 2001). O N₂O é produzido naturalmente por processos microbiológicos. Trata-se de um gás pouco reativo e não toma parte significativa nas reações da baixa atmosfera. Apesar da sua baixa concentração, o N₂O é um gás extremamente influente para o efeito estufa em virtude do seu longo tempo de residência na atmosfera (em torno de 120 anos) e da sua elevada capacidade relativa de absorção de energia por molécula. Seu potencial para o aquecimento global é cerca de 300 vezes superior ao do CO₂ (SEINFELD E PANDIS, 1997).

O NO, incolor e inodoro, e o NO₂, de cor marrom-avermelhado, são gases emitidos por fontes naturais, como raios e processos biológicos, ou por atividades antropogênicas, que são muito mais sérias devido às maiores concentrações regionais de NO₂ geradas, que podem causar severa deterioração da qualidade do ar (MANAHAN, 2004). Em relação aos efeitos dos NO_x sobre a saúde humana, o NO₂ é um gás muito tóxico que causa ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas, podendo reagir com todas as partes do corpo expostas ao ar como pele e mucosas, provocando lesões celulares (CÓNSUL *et al.*, 2004). O NO é muito menos tóxico em relação ao NO₂, no entanto esse gás ataca a hemoglobina do sangue e reduz a eficiência do transporte de oxigênio.

VIEIRA *et al.* (2012) investigaram o efeito da exposição de crianças de 6 a 10 anos de uma zona urbana pouco favorecida da cidade de São Paulo aos gases NO₂ e O₃ oriundos de processos de combustão sobre a sua saúde. Os resultados do estudo indicaram que 67,2%, 26,6% e 32,8% das crianças reportaram já terem sofrido, em algum momento, de pieira, asma e pneumonia, respectivamente. Os autores concluíram que a exposição a concentrações mais elevadas de NO₂ e O₃ está associada com o aumento do risco de asma e pneumonia em crianças.

No que tange aos problemas ambientais, os NO_x são responsáveis pela destruição da camada de ozônio na estratosfera (que possui função de proteção, pois é capaz de absorver fortemente a radiação ultravioleta prejudicial, atuando como uma blindagem da radiação nociva) e pela formação de ozônio na troposfera (região da atmosfera em que este gás é considerado extremamente tóxico). Os NO_x ainda participam de uma série de outras reações atmosféricas (MANAHAN, 2004).

Os NO_x também são responsáveis pela chuva ácida, que pode perturbar os ecossistemas e causar a morte biológica de rios e lagos (ROY *et al.*, 2009). Alguns dos problemas causados pela chuva ácida compreendem a redução da produtividade de florestas e colheitas, corrosão de metais e dissolução das superfícies de calcário de construções e monumentos (MANAHAN, 2004).

Os NO_x, principalmente o NO₂, são espécies-chave envolvidas na poluição do ar e na formação do chamado *smog* fotoquímico, que é um termo utilizado para designar a poluição do ar especialmente em áreas urbanas devido às emissões veiculares e industriais. Em uma atmosfera que contém NO_x, hidrocarbonetos reativos e oxigênio, reações iniciadas fotoquimicamente dão origem ao *smog* fotoquímico. A Figura 2.1 apresenta fotografias que comparam um dia de céu claro e um dia com *smog* no Estádio Nacional de Pequim, na China, que é um país conhecido pelos seus elevados índices de poluição.

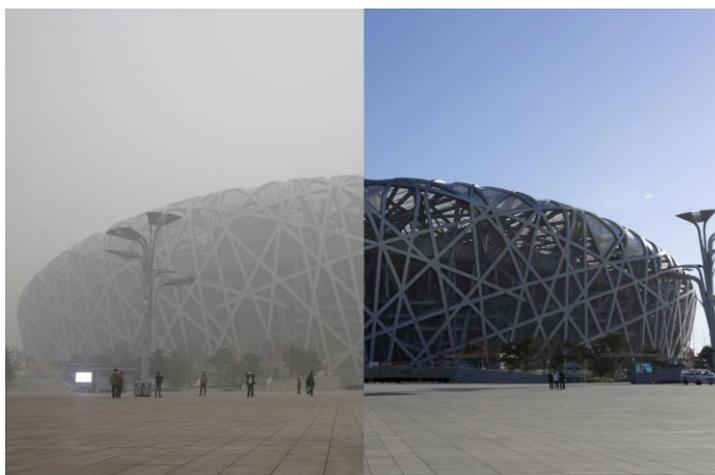


Figura 2.1 - Comparação de um dia de céu claro (à direita) e um dia em que uma densa camada de *smog* fotoquímico cobre o Estádio Nacional de Pequim, na China (à esquerda). Créditos da fotografia: KIM KYUNG-HOON/JASON LEE/REUTERS. Fonte: THE HIGHER LEARNING, 2015.

No que diz respeito às fontes de NO_x , estes podem ser classificados como naturais ou antropogênicos. Os NO_x de origem natural são oriundos de relâmpagos, de atividade vulcânica, de queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais), de processos biológicos e, em menor extensão, da oxidação atmosférica de NH_3 (CÓNSUL *et al.*, 2004). As fontes emissoras de NO_x antropogênicos podem ser categorizadas, por sua vez, como móveis ou estacionárias (ROY *et al.*, 2009). A maior fonte de NO_x é a combustão de combustíveis fósseis nos motores de veículos ou o coque em plantas de geração de energia (GÓMEZ-GARCÍA E KIENNEMANN, 2005). As estimativas das quantidades de NO_x que adentram a atmosfera variam extensivamente, mas geralmente se concentram na faixa de poucas dezenas até 100 milhões de toneladas por ano, sendo que os processos antropogênicos são responsáveis pela emissão de cerca de 20 milhões de toneladas por ano. Similar quantidade é emitida do solo pela ação de microorganismos em fertilizantes nitrogenados (MANAHAN, 2004).

A Figura 2.2 apresenta as fontes antropogênicas emissoras de NO_x e suas contribuições relativas. A enorme quantidade de NO_x gerada em plantas de geração de energia através da queima do carvão e a pronunciada contribuição dos veículos são evidentes (GÓMEZ-GARCÍA E KIENNEMANN, 2005).

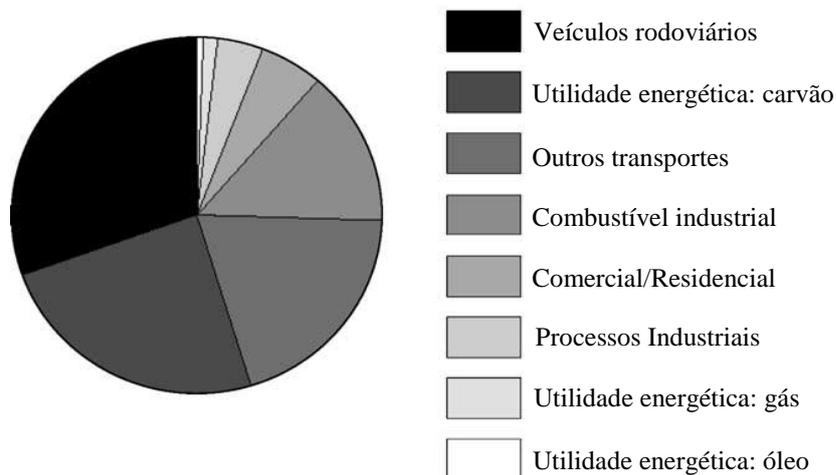


Figura 2.2 - Contribuições relativas das fontes emissoras de NO_x antropogênico. Adaptado de SCHNELLE E BROWN (2002).

Os países têm proposto normas de controle de emissões de NO_x em função dos riscos que estes compostos oferecem à saúde humana e ao meio ambiente. As legislações diferem quanto ao tipo e ao nível de regulamento empregado de nação para nação (ROY *et al.*, 2009). No que tange à legislação brasileira, o controle da poluição do ar é regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº3 de 28 de junho de 1990.

Esta resolução estabelece os padrões de partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, SO₂, CO, O₃ e NO₂. Para o NO₂, os limites máximos estabelecidos foram de 100 µg/m³ de ar (média anual) e de 320 µg/m³ de ar (média horária), concentrações estas que, se forem ultrapassadas, afetam drasticamente a saúde humana. Estes valores são conhecidos como padrões primários. Já os padrões secundários, que são definidos como as concentrações abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população e do ambiente em geral, foram definidos, para o NO₂, como 100 µg/m³ de ar (média anual) e 190 µg/m³ de ar (média horária) (BRASIL-CONAMA 03/1990).

2.1.2 Reações de abatimento de NO_x

A pesquisa referente aos métodos de abatimento de NO_x é extensa, destacando-se os processos de estocagem e redução de NO_x, a decomposição de NO e a redução catalítica seletiva (RCS) (ROY *et al.*, 2009). Até o momento, os processos catalíticos

têm sido provavelmente as soluções mais eficientes para os problemas ambientais devido a sua elevada atividade e seletividade à remoção de produtos indesejáveis, como os poluentes atmosféricos dos gases de exaustão automotivos (GRANGER E PARVULESCU, 2011). A pesquisa no campo de abatimento de NO_x , em particular, tem crescido significativamente nas últimas décadas. A tendência geral contempla o desenvolvimento de novos materiais complexos para atender às rigorosas regulamentações ambientais (ROY *et al.*, 2009).

A técnica de armazenamento e redução de NO_x foi desenvolvida para a indústria de automóveis nos anos 1990. O método consiste de duas etapas. Durante o estágio de "queima pobre" (excesso de oxigênio na atmosfera), o NO_x é aprisionado no adsorvente na forma de nitratos, à medida que em condições de "queima rica" (excesso de combustível), os HCs, o H_2 e o CO reagem com os nitratos adsorvidos, resultando na formação de N_2 , CO_2 e H_2O . Os materiais comumente utilizados como adsorventes são metais alcalinos ou alcalino-terrosos e metais nobres como Pt e Pd dispersos sobre um suporte, como por exemplo, o catalisador Pt-Ba/ Al_2O_3 (ROY *et al.*, 2009).

A decomposição direta de NO a N_2 e O_2 é um dos métodos mais atrativos de abatimento de NO_x por ser uma reação termodinamicamente favorável e por não necessitar de qualquer agente redutor (ROY *et al.*, 2009, HONG *et al.*, 2011 (a)). Na prática, no entanto, a decomposição do NO sobre metais, óxidos ou zeólitas apresenta uma série de dificuldades. Trata-se de um fenômeno que ocorre em temperaturas elevadas, e a dissociação da molécula oxida a superfície metálica, o que impede a continuação do processo, que requer, conseqüentemente, um agente redutor para capturar em sua estrutura o oxigênio dissociado. Do ponto de vista da catálise de sistemas de exaustão, não é suficiente apenas dissociar o NO , é necessário também que ocorra a oxidação de outros poluentes como CO e hidrocarbonetos, por isso a redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x por CO , H_2 , hidrocarbonetos (HCs) e NH_3 é mais atrativa em relação à decomposição de NO_x (ROY *et al.*, 2009).

O H_2 pode atuar como redutor de NO em catalisadores automotivos, por exemplo, pois está presente nos gases de exaustão. De fato, o H_2 reduz os compostos NO_x em temperaturas menores em comparação ao CO , por este motivo sua utilização pode ser uma boa opção para a remoção de NO_x dos gases de exaustão de motores a diesel ou de "queima pobre" (HAMADA E HANEDA, 2012). Os principais produtos desta reação são N_2 e H_2O , porém produtos indesejáveis como N_2O e amônia (NH_3)

também são formados (ROY *et al.*, 2009). A maior parte dos catalisadores empregados na RCS de NO_x por H₂ emprega metais do grupo da Pt como componente ativo (Pt e Pd geralmente apresentam boa atividade para esta reação) (HAMADA E HANEDA, 2012).

A eliminação de NO_x em condições oxidantes, como em processos de combustão em caldeiras e fornos, geralmente é realizada por meio de um sistema de RCS à base de catalisadores V₂O₅-WO₃/TiO₂ ou V₂O₅-MoO₃/TiO₂, que emprega NH₃ como agente redutor (CÓNSUL *et al.*, 2004). Estes catalisadores são operados na faixa de 200-400 °C (BERA *et al.*, 1999). As vantagens da utilização da NH₃ como agente redutor são as elevadas seletividades para as reações com NO na presença de O₂ e o efeito promotor do oxigênio na cinética da reação de NO com NH₃ (ROY *et al.*, 2009). Trata-se, no entanto, de um processo com vários inconvenientes, como o alto custo, os danos ambientais devido à emissão do excesso do gás redutor, a toxicidade e o transporte de amônia e a corrosão do equipamento de armazenamento (CHAFIK *et al.*, 1998).

O abatimento de NO_x através da RCS por hidrocarbonetos (HCs) tem atraído a atenção devido à habilidade dos HCs em remover os óxidos de nitrogênio de gases de exaustão ricos em oxigênio, como é o caso de gases oriundos de motores a diesel (SHIMIZU *et al.*, 1998). IWAMOTO E HAMADA (1991) classificaram os agentes redutores em dois grupos: os agentes redutores seletivos (C₂H₄, C₃H₈, C₄H₈ e C₃H₆) e os não seletivos (H₂, CO, CH₄ e C₂H₆). Segundo os autores, a presença de oxigênio é essencial para que a reação proceda quando se utilizam os agentes seletivos, por outro lado, a adição de O₂ inibe a conversão de NO a N₂ quando se empregam os agentes não seletivos. Catalisadores à base de Pt e Ag têm sido amplamente empregados nestas reações (CÓNSUL *et al.*, 2004, SHIMIZU *et al.*, 2000, LEE *et al.*, 2008).

A reação de abatimento de NO por CO (reação 2.1) é particularmente interessante uma vez que ambos os compostos são emitidos por veículos, por exemplo. Trata-se, portanto, de uma reação primária em catalisadores automotivos (TWCs) (ROY *et al.*, 2009).



A molécula de NO precisa ser dissociada para ser convertida a N₂. NO, quando dissociativamente quimissorvido, produz N₂, ao passo que, se for molecularmente adsorvido, leva à formação de N₂O. Dessa forma, a redução de NO por CO precisa ser uma reação sítio-específica em que CO deve ser molecularmente adsorvido, enquanto NO deve adsover de forma dissociativa. Por esse motivo, um catalisador adequado deve ser formulado de modo a possuir sítios para a adsorção de CO e sítios para a dissociação de NO (ROY *et al.*, 2009).

A RCS de NO por CO é um processo mais atrativo do ponto de vista prático do que a redução de NO por H₂, por exemplo, uma vez que CO geralmente está presente nos gases de exaustão de veículos e pode ser mais facilmente produzido em relação ao H₂ pela operação do motor (HAMADA E HANEDA, 2012). Neste trabalho, o interesse maior está no desenvolvimento de catalisadores para o abatimento de emissões veiculares ao invés de emissões industriais. Desse modo, optou-se pela investigação da reação de redução de NO por CO. Uma ampla revisão bibliográfica referente aos catalisadores normalmente empregados e ao mecanismo reacional é apresentada e discutida nas seções seguintes.

2.2 Óxidos mistos à base de céria

2.2.1 Propriedades de óxidos mistos à base de CeO₂

O elemento químico cério (Ce) (Z=58) é um metal de transição interna com configuração eletrônica [Xe]4f¹5d¹6s². Pertence ao grupo dos lantanídeos e, conseqüentemente, ao grupo das terras raras. O cério se caracteriza por possuir dois estados de oxidação (Ce⁺³ e Ce⁺⁴), sendo o estado trivalente o mais estável, embora o estado tetravalente também seja estável, principalmente pelo fato de sua configuração eletrônica se assemelhar a de um gás nobre ([Xe]4f⁰) (MARTINS *et al.*, 2007).

Dentre os compostos de Ce⁺⁴, o dióxido de cério (CeO₂), também conhecido como céria, é o mais estável devido a sua estrutura do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*). Trata-se de uma estrutura cúbica de face centrada em que cada cátion Ce⁺⁴ é coordenado a oito ânions oxigênio (número de coordenação 8) e cada ânion O⁻², por sua vez, coordena-se tetraedricamente a quatro cátions Ce⁺⁴ (TROVARELLI, 2002). Tal estrutura confere a este óxido maior estabilidade em relação ao sesquióxido (Ce₂O₃)

com cério trivalente e estrutura hexagonal (MARTINS *et al.*, 2007). A Figura 2.3 apresenta a estrutura fluorita do CeO₂.

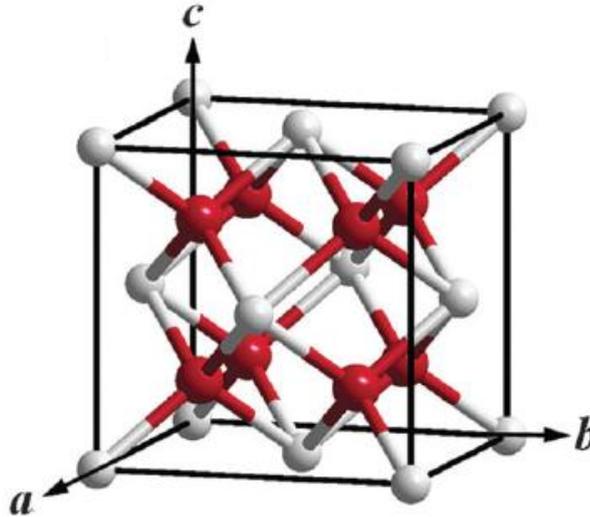
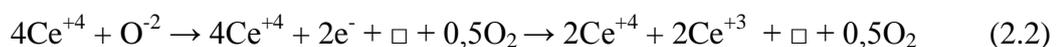


Figura 2.3 - Estrutura ideal cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) do CeO₂, onde as esferas brancas simbolizam os cátions Ce⁺⁴ e as vermelhas, os ânions O⁻². Fonte: SUN E XUE (2013).

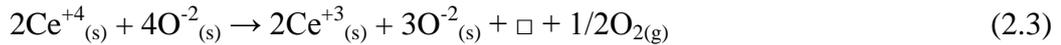
O CeO₂ pode apresentar defeitos em sua estrutura, que podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Entende-se como intrínsecos, os defeitos relacionados à desordem térmica do material ou que podem ser criados pela reação entre o sólido e a atmosfera circundante (processos redox). Defeitos extrínsecos, por sua vez, são gerados pela presença de impurezas ou pela introdução de dopantes na estrutura do material (TROVARELLI, 2002).

Sob o foco dos defeitos intrínsecos originados pela interação do CeO₂ com o ambiente, observa-se que, em atmosferas redutoras, formam-se óxidos não-estequiométricos de composição geral CeO_{2-x} em que $0 < x < 0,5$ (RAO E MISHRA, 2003). Nestas condições, o CeO₂ libera oxigênio da rede e, para que a estrutura não perca a eletroneutralidade, os dois elétrons do ânion O⁻² são transferidos para dois cátions Ce⁺⁴, que passam do estado de oxidação tetravalente para o estado trivalente de acordo com a seguinte reação (TROVARELLI, 2002):



em que \square representa uma posição vazia (sítio de vacância aniônica) originada pela remoção do O^{-2} da rede, e e^{-} simboliza os elétrons envolvidos.

A presença das vacâncias de oxigênio não é restrita apenas à superfície, mas pode se estender ao *bulk* de catalisadores à base de CeO_2 . De acordo com DATURI *et al.* (2001), o processo de redução de óxidos mistos Ce-Zr, por exemplo, pode ser representado pelas seguintes equações:



em que \square representa uma vacância de oxigênio sem elétrons; $\square e$, uma vacância com um elétron (centro F^+); $\square ee$, uma vacância com dois elétrons (centro F); (s) representa espécies superficiais e (sb) , espécies próximas à superfície (subsuperficiais).

A eliminação de um átomo de O da superfície produz uma vacância ou um centro $F^+_{(s)}$ e a redução de um cátion Ce^{+4} a Ce^{+3} . A Equação (2.5) representa a migração de um átomo de oxigênio subsuperficial para a superfície, levando à formação de um centro F subsuperficial cujos elétrons são estabilizados pela formação de espécies Ce^{+3} , conforme mostrado na Equação (2.6). O processo inverso leva à reoxidação da amostra.

ESCH *et al.* (2005) investigaram a superfície (111) do CeO_2 por meio de análises de microscopia de tunelamento por varredura (STM) após ciclos de *sputtering* e calcinação a 900 °C, que levam à formação de vacâncias de oxigênio. Este método é capaz de controlar o grau de redução da amostra. As imagens obtidas por STM são apresentadas na Figura 2.4.

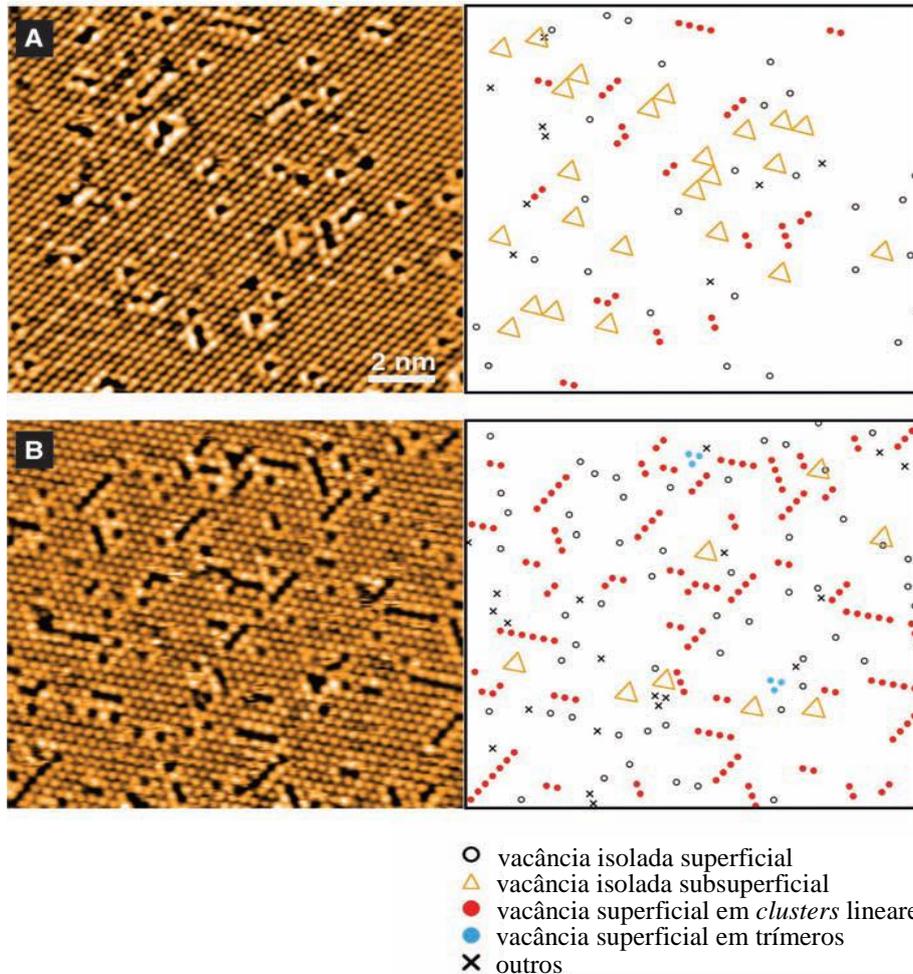


Figura 2.4 - Imagens de STM da superfície CeO₂ (111) obtida após ciclos de sputtering e calcinação a 900 °C por (a) 1 min, (b) 5 min, com as representações correspondentes dos defeitos observados. Condições de análise: -3 V (amostra em relação à ponta), 0,3 nA, 300 °C. Adaptado de ESCH *et al.* (2005).

De acordo com os resultados obtidos, os autores observaram que, em uma superfície pouco reduzida (Figura 2.4(a)), vacâncias isoladas superficiais e subsuperficiais predominam. Após uma redução mais efetiva (Figura 2.4(b)), 92% dos *clusters* de vacâncias estão organizadas de forma linear, configurando as espécies dominantes de vacâncias na superfície, seguidas dos trímeros de vacâncias organizados na forma de triângulos. Estes resultados são extremamente interessantes, pois apresentam a configuração que as vacâncias de oxigênio assumem em diferentes graus de redução de uma superfície de CeO₂.

O CeO₂ pode ser reduzido em temperaturas elevadas e baixas pressões de oxigênio para formar óxidos não-estequiométricos deficientes de oxigênio que, após

serem resfriados, se organizam em superestruturas altamente ordenadas, muitas vezes com estequiometrias complexas (TROVARELLI, 2002).

A estrutura extremamente aberta do grupo espacial fluorita tolera um alto nível de desordem atômica, que pode ser introduzida por redução ou por dopagem. Na redução, tanto vacâncias quanto elétrons estão envolvidos, dando origem a uma expressiva contribuição eletrônica para a condutividade, ao passo que, quando um soluto aliovalente (M^{+2}/M^{+3}) é dissolvido na estrutura do CeO_2 , a rede cristalina precisa compensar o excesso de carga negativa, o que pode ser realizado, em princípio, por três mecanismos classificados como:

- (i) compensação por vacâncias;
- (ii) compensação por dopante intersticial;
- (iii) compensação por cério intersticial.

O mecanismo de compensação por vacâncias é aquele em que vacâncias de oxigênio são criadas pelo balanço de cargas quando dois cátions Ce^{+4} são substituídos por dois cátions M^{+3} . No mecanismo de compensação por dopante intersticial, três cátions Ce^{+4} são substituídos por três cátions M^{+3} , e a neutralidade é alcançada pela locação de um cátion adicional M^{+3} nos sítios intersticiais da rede do CeO_2 . Por fim, no mecanismo de compensação por cério intersticial, cátions Ce^{+3} ou Ce^{+4} é que são locados nos sítios intersticiais após a inserção dos cátions M^{+3} (TROVARELLI, 2002). A Figura 2.5 compara os mecanismos (i) e (iii).

MINERVINI *et al.* (1999) propuseram, apoiados em cálculos teóricos, que o mecanismo de compensação por vacâncias é energeticamente favorável em soluções sólidas formadas pela introdução de cátions trivalentes à rede do CeO_2 , porém, para o caso de cátions trivalentes com raios iônicos relativamente pequenos, o que é o caso de Ga^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} e Fe^{+3} , o mecanismo de compensação por dopante intersticial passa a ser favorecido em relação à formação de vacâncias.

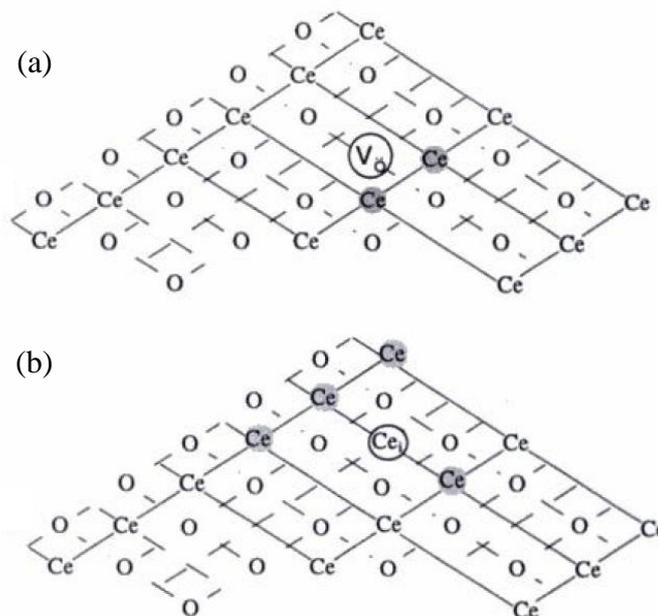


Figura 2.5 - Representação esquemática de: (a) uma vacância de oxigênio (V_o), (b) Ce^{+4} intersticial (Ce_i) em uma superfície de CeO_2 . Os átomos de Ce circutados representam as posições em que os cátions Ce^{+4} foram substituídos por espécies M^{+3} .
Fonte: TROVARELLI (2002).

O CeO_2 é reconhecido como um material chave em catalisadores automotivos (TWCs) por possuir a capacidade de absorver e liberar oxigênio de sua rede cristalina conforme as variações na composição dos gases de exaustão, através da reação (2.2), podendo alternar os estados de oxidação do cério entre tri e tetravalente. Dessa forma, a céria, sendo rápida e continuamente sujeita a ciclos de redução e oxidação, alterna sua composição entre CeO_2 e CeO_{2-x} (ANEGGI *et al.*, 2006).

Esta função é chamada de capacidade de estocagem ou armazenamento de oxigênio (*Oxygen Storage Capacity*, OSC), sendo comumente referida como comportamento redox. A sinterização do CeO_2 , no entanto, diminui a sua OSC e, por este motivo, torna-se necessário estabilizar a sua estrutura para evitar que isso ocorra quando o material for utilizado em temperaturas elevadas, o que pode ser feito por meio da incorporação de diferentes cátions à estrutura do CeO_2 , que, além de proferir estabilidade térmica, pode aumentar a concentração de defeitos estruturais extrínsecos (vacâncias de oxigênio), o que produz um material com OSC ainda maior. WANG *et al.* (2011), por exemplo, reportaram que a incorporação de Fe na estrutura do óxido misto $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ resultou em um aumento na sua estabilidade térmica.

A mistura dos efeitos descritos acima pode ser obtida pela dopagem do CeO₂ com elementos terras raras com estados de oxidação variáveis. A incorporação de térbio (Tb⁺³) ou de praseodímio (Pr⁺³) ao CeO₂, por exemplo, aumenta a dessorção de oxigênio em temperaturas relativamente baixas e cria vacâncias de oxigênio. O primeiro efeito se deve à menor energia de ligação do oxigênio na rede nos óxidos mistos e o segundo está relacionado à presença de espécies catiônicas trivalentes (TROVARELLI, 2002).

Neste sentido, muitos esforços têm sido despendidos com o intuito de se sintetizar óxidos mistos à base de CeO₂ com melhor desempenho OSC e melhor resistência térmica através da dopagem com diferentes cátions como Zr, Zn, Eu, Cu e Fe (LAGUNA *et al.*, 2011). A modificação da céria é uma questão-chave no desenvolvimento de catalisadores eficientes para o tratamento de gases de exaustão veiculares (WANG *et al.*, 2011) uma vez que o desempenho insatisfatório do CeO₂ não dopado em temperaturas relativamente baixas não atende aos padrões cada vez mais rigorosos da legislação (TROVARELLI *et al.*, 1999).

A substituição do Ce⁺⁴ por íons homovalentes de menor tamanho (como o Zr⁺⁴) também aumenta a OSC do CeO₂ através da diminuição da energia de ativação necessária para a redução Ce⁺⁴ → Ce⁺³ e retarda a degradação da OSC em temperaturas elevadas (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2005). Os óxidos mistos Ce_{1-x}Zr_xO₂ têm sido reconhecidos como uma nova geração de sistemas OSC, pois a distorção da subrede do O⁻² na estrutura do CeO₂ causada pela introdução do dopante permite uma maior mobilidade do oxigênio e, dessa forma, a redução não ocorre apenas na superfície, mas se estende também ao *bulk*, ou seja, a presença do cátion Zr⁺⁴ melhora as propriedades redox do CeO₂ e conseqüentemente aumenta a sua atividade catalítica em diversas reações (DAMYANOVA *et al.*, 2008).

Na contramão dos óxidos mistos Ce_{1-x}Zr_xO₂, a pesquisa com soluções sólidas formadas pela inserção de outros cátions na rede do CeO₂ é muito lenta, e a comparação entre estes compostos permanece uma grande lacuna na literatura (YAO *et al.*, 2013(a)).

O estudo das propriedades de óxidos mistos formados pela incorporação de íons trivalentes à estrutura do CeO₂ pode render resultados promissores uma vez que, sendo a carga do íon dopante diferente da carga do íon da matriz (Ce⁺⁴), a manutenção da eletroneutralidade da rede pode se dar através da formação de vacâncias aniônicas. Adicionalmente, se o tamanho do íon dopante for menor do que o do íon da matriz, a

estrutura pode ser tensionada e deformada, o que pode diminuir a energia de ligação do oxigênio à rede cristalina, facilitando assim a sua saída da estrutura com a consequente formação de vacâncias aniônicas.

Nesta perspectiva, pode-se sugerir que diferentes fatores que possuem uma origem comum, que é a dopagem do CeO₂ com íons trivalentes, podem ocasionar a formação de defeitos estruturais do tipo vacâncias de oxigênio, o que pode tornar o material ativo para uma série de reações, principalmente com natureza redox. A literatura reporta, por exemplo, que a incorporação de metais de transição como o ferro (Fe) na rede cristalina do CeO₂ tem acarretado uma maior atividade catalítica dos materiais em uma série de reações devido à combinação dos diferentes cátions na matriz óxida, que produz materiais com novas propriedades eletrônicas, estruturais, texturais, redox e de migração de oxigênio (YAO *et al.*, 2013(a), WANG *et al.*, 2012, WANG *et al.*, 2011). Além destas vantagens, a incorporação de Fe na estrutura do CeO₂ é um processo economicamente viável, pois o ferro é um metal relativamente barato e amplamente encontrado na natureza. Por todos estes motivos, o ferro (Fe) foi o elemento escolhido para a dopagem da estrutura do CeO₂ neste trabalho.

2.2.2 Métodos de preparação de óxidos mistos à base de CeO₂

A escolha do método adequado para a síntese dos óxidos mistos à base de CeO₂ tem uma importância crucial neste trabalho uma vez que as propriedades do material obtido dependem do método e da temperatura de calcinação. Como colocado anteriormente, as propriedades de oxi-redução de um óxido misto dependem da concentração de vacâncias aniônicas em sua estrutura e, para a formação das vacâncias, é importante que os íons dopantes formem com o CeO₂ uma solução sólida substitucional, em que o mecanismo de compensação de cargas seja justamente a formação de vacâncias.

Além disso, é interessante escolher um método que não acarrete segregação de fases e sinterização dos óxidos resultantes e que assegure a homogeneidade dos óxidos mistos formados. De acordo com LAGUNA *et al.* (2011), o método de síntese é determinante para a formação de soluções sólidas em óxidos mistos à base de CeO₂ e influencia no mecanismo de substituição das espécies de Ce por Fe, por exemplo.

Diversos métodos são encontrados na literatura para a síntese de óxidos mistos à base de CeO_2 , destacando-se o método de coprecipitação (BAO *et al.*, 2008, QIAO *et al.*, 2011, ORGE *et al.*, 2012, KONGZHAI *et al.*, 2008), o método hidrotérmico (LU *et al.*, 2009), o método de microemulsão (MEI *et al.*, 2006, LAGUNA *et al.*, 2011), o método glicotérmico (HONG *et al.*, 2011 (a,b)), o método do citrato (WANG *et al.*, 2011) e o método de Pechini (WANG *et al.*, 2012).

O método de Pechini, em particular, também conhecido como Rota do Complexo Polimerizável (RCP), oferece diversas vantagens na síntese de óxidos mistos conforme listado a seguir (QUINELATO *et al.*, 2001):

- (i) controle preciso e direto da estequiometria;
- (ii) mistura uniforme dos multicomponentes em escala molecular;
- (iii) homogeneidade microestrutural;
- (iv) menor temperatura de cristalização de uma fase pura;
- (v) simplicidade do método.

Neste processo, um ácido α -hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, é utilizado para complexar cátions metálicos. Na presença de um polihidroxiálcool, normalmente etilenoglicol, os quelatos reagem com o álcool, formando éster e água. Quando a mistura é aquecida, ocorre uma reação de poliesterificação na solução líquida, que resulta em um sol homogêneo em que os cátions estão uniformemente distribuídos na matriz polimérica orgânica (POPA E KAKIHANA, 2002, QUINELATO *et al.*, 2001, GAKI *et al.*, 2008). Quando o excesso de solvente é removido, forma-se uma resina intermediária, que dá origem aos óxidos mistos após uma adequada etapa de tratamento térmico (QUINELATO *et al.*, 2001). As vantagens do método de Pechini listadas acima e o fato de os cátions dopantes poderem ser uniformemente distribuídos na estrutura do óxido são evidências de que se trata de um excelente método para a obtenção de soluções sólidas à base de CeO_2 e íons trivalentes. Por essas razões, este foi o método escolhido para a síntese dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ neste trabalho.

2.2.3 Aplicações de óxidos mistos à base de CeO₂ na redução catalítica seletiva de NO por CO

As aplicações do CeO₂ em catálise têm sido amplamente exploradas. Indiscutivelmente, a sua utilização como componente em catalisadores automotivos (TWCs) para o tratamento dos gases de exaustão constitui a sua aplicação mais importante. No entanto, o CeO₂ é também empregado em diversas outras aplicações catalíticas como na remoção de compostos SO_x de gases efluentes de unidades de craqueamento catalítico (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC) e como componente de diversos catalisadores de oxidação, hidrogenação de CO e CO₂, síntese de NH₃, hidrogenação de compostos orgânicos insaturados, oxidação de poluentes em águas residuais, reforma a vapor e *water gas shift reaction* (WGSR) (TROVARELLI, 1996, TROVARELLI, 2002).

De acordo com TROVARELLI (1996), o CeO₂ pode induzir diversos processos que podem afetar o desempenho catalítico em distintas aplicações, destacando-se:

- (i) a dispersão de metais suportados;
- (ii) a promoção das reações de *water gas shift* e reforma a vapor;
- (iii) o aumento da estabilidade térmica do suporte;
- (iv) a promoção da redução e da oxidação de metais nobres;
- (v) a estocagem e liberação de oxigênio, hidrogênio e enxofre;
- (vi) a formação de vacâncias superficiais e *bulks*;
- (vii) a formação de compostos metal-Ce intermediários.

Os TWCs (*Three-Way Catalysts*) são basicamente constituídos por metais nobres (Pt, Pd e Rh) dispersos como átomos individuais ou pequenos *clusters* em um suporte de céria-zircônia (CeO₂-ZrO₂), que possui as funções de armazenamento de oxigênio e de estabilização térmico/estrutural. Este conjunto está depositado sobre substratos monolíticos cerâmicos, geralmente de corderita (2MgO.5SiO₂.2Al₂O₃), previamente recobertos com uma camada de alumina. A ilustração de um TWC e sua

atuação no abatimento de contaminantes presentes nos gases de exaustão de veículos é mostrada na Figura 2.6.

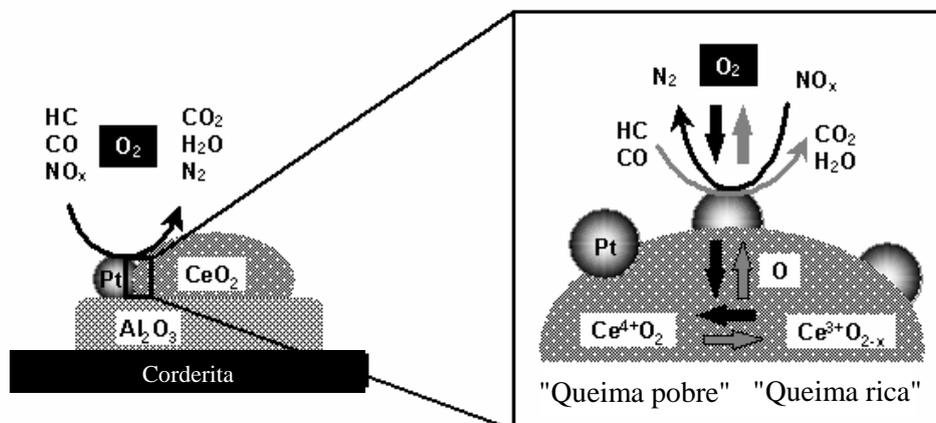


Figura 2.6 - Representação esquemática de um TWC, que utiliza CeO₂ como material de estocagem de oxigênio, e as transferências de oxigênio durante as operações em regime de "queima pobre" e de "queima rica". Adaptado de LEPAGE (2009).

As reações que ocorrem em um TWC, mostradas na Figura 2.6, contemplam a oxidação de CO a CO₂, a oxidação de hidrocarbonetos a CO₂ e H₂O e a redução de NO a N₂. O desempenho ótimo destes catalisadores é obtido quando se trabalha com uma razão ar/combustível (*air to fuel*, A/F) de 14,6 (condição estequiométrica) para veículos movidos à gasolina (RAO E MISHRA, 2003). Nesta condição, todos os poluentes são convertidos em CO₂, H₂O e N₂ com elevada eficiência.

Desvios da razão A/F em relação ao valor estequiométrico afetam o desempenho destes catalisadores, o que resulta na incompleta conversão dos poluentes. Em regime de "queima pobre" (excesso de oxigênio, razão A/F > 14,6), a conversão de NO é diminuída, enquanto que, em condições de "queima rica" (excesso de combustível, razão A/F < 14,6), a combustão de CO e hidrocarbonetos não se completa (RAO E MISHRA, 2003). O papel do CeO₂ é alargar esta janela de operação e manter a eficiência catalítica visto que este material possui a capacidade de armazenar, em sua estrutura, o excesso de oxigênio sob condições de "queima pobre", facilitando a redução de NO_x a N₂, e de liberá-lo em "queimas ricas", permitindo a oxidação de CO e hidrocarbonetos (Figura 2.6) (MAMONTOV *et al.*, 2000). Quanto maior for a OSC do

material à base de CeO_2 , maior será a janela de operação da razão ar/combustível (TROVARELLI *et al.*, 1996).

Os TWCs são ativos em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Durante a partida a frio do veículo, no entanto, tanto o motor quanto o catalisador estão em temperaturas mais baixas, e o TWC não alcança a temperatura de *light-off* dos hidrocarbonetos (temperatura em que a conversão é de 50%, nesse caso, acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$) até cerca de 2 minutos após o motor ter sido ligado. Conseqüentemente, cerca de 50 a 80% dos hidrocarbonetos totais não queimados são emitidos nesse período (FARRAUTO E HECK, 1999).

De fato, embora a tecnologia TWC esteja consolidada nos dias atuais, desenvolvimentos futuros que levem à melhoria do desempenho do catalisador em temperaturas mais baixas (inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$) é de grande interesse tanto para a academia quanto para a indústria. Este é um problema muito sério no que tange à poluição ambiental e que precisa necessariamente ser resolvido. Este é o objetivo geral deste trabalho de doutorado.

Os problemas relacionados à redução de NO por CO em temperaturas relativamente baixas e em regime de "queima pobre", que dificultam a redução de NO a N_2 , têm motivado o desenvolvimento de novos catalisadores à base de CeO_2 com propriedades redox melhoradas.

Óxidos mistos à base de CeO_2 e V, Mn, Ni, Co, Cu e outros elementos, por exemplo, têm sido estudados devido as suas propriedades redox e catalíticas, podendo aumentar a OSC da céria e, dessa forma, alargar ainda mais a janela de operação dos TWCs (RAO E MISHRA, 2003). O desenvolvimento de óxidos mistos Ce-Zr levou a significativas melhorias do desempenho OSC e assegurou uma conversão quase completa de NO a N_2 nas condições de trabalho dos catalisadores automotivos. Estes óxidos mistos também melhoraram a eficiência dos metais nobres em temperaturas particularmente baixas, durante a partida a frio do motor (GRANGER E PARVULESCU, 2011).

Da mesma forma que os óxidos CeO_2 e Ce_2O_3 , os óxidos de ferro com valências variáveis também possuem a capacidade de estocar e liberar oxigênio. Dessa maneira, óxidos mistos de Ce-Fe possuem grande potencial como aditivos para TWCs. No entanto, íons dopantes com carga diferente da carga do cátion da matriz óxida (CeO_2)

são termicamente menos estáveis e propensos à segregação de fase em temperaturas relativamente elevadas (WANG *et al.*, 2011).

YAO *et al.* (2013)(a) investigaram o desempenho de óxidos mistos $\text{Ce}_{0,67}\text{M}_{0,33}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}^{+4}$, Ti^{+4} e Sn^{+4}) na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO. Os autores verificaram que tanto a conversão de NO quanto a seletividade a N_2 foram aumentadas com a introdução dos cátions Zr^{+4} e Ti^{+4} , porém foi o catalisador CeO_2 dopado com Sn^{+4} que apresentou o melhor desempenho catalítico. Segundo os autores, este melhor desempenho catalítico se deve às fortes interações $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ e $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$, ou seja, ao comportamento redox.

Apesar de todos os esforços despendidos na síntese de catalisadores com propriedades redox melhoradas, ainda não se tem relatos de um óxido misto à base de CeO_2 que apresente desempenho excelente na reação de redução de NO por CO em temperaturas efetivamente baixas. Por essa razão, faz-se necessária a deposição de um metal nobre, como o ouro, na superfície destes catalisadores.

2.2.4 Catalisadores suportados de ouro nanoestruturado e suas aplicações no abatimento de NO_x

O elemento químico ouro ($Z = 79$) com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ e estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) é o único elemento que pode ser encontrado na natureza na forma metálica, pois, termodinamicamente, a formação do óxido é impedida (GATES E JENTOFT, 2012). A utilização do ouro em catálise é um dos assuntos que mais cresce na ciência química na atualidade e é também um interessante tópico de pesquisa em nanotecnologia (HUTCHINGS E HARUTA, 2005).

O ouro foi considerado cataliticamente inativo durante muito tempo. No entanto, o trabalho pioneiro publicado por HARUTA *et al.* (1989) mudou essa realidade. Neste estudo, os autores mostraram que o ouro sintetizado na forma de partículas com tamanho menor do que 10 nm e uniformemente dispersas em óxidos de metais de transição (como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO e Co_3O_4) atuava como um catalisador muito ativo nas reações de oxidação de CO e H_2 , sendo capaz de oxidar o CO mesmo à temperatura de -70 °C. Segundo os autores, além da escolha do suporte adequado, o tamanho de partícula é um parâmetro que influencia a atividade catalítica. Trabalhos anteriores a este e que costumavam utilizar métodos convencionais de síntese, como a impregnação,

levavam à formação de partículas de ouro com tamanhos superiores a 10 nm e, portanto, sem atividade catalítica.

A escolha do método de preparação de catalisadores à base de ouro é, neste sentido, determinante para a sua atividade catalítica. Um método de preparo adequado é aquele que gera partículas de ouro com tamanho inferior a 10 nm devidamente dispersas em um suporte. Estes são os catalisadores que têm sido reportados na literatura como ativos para uma série de reações, como por exemplo, a epoxidação do propileno (HARUTA *et al.*, 1998).

A principal aplicação de nanopartículas de ouro em catálise se dá principalmente na reação de oxidação de CO. Uma área de bastante debate em relação à catálise por ouro atualmente diz respeito à natureza dos sítios ativos e os mecanismos de reação. O maior interesse se concentra em como o CO é oxidado na superfície destes catalisadores, mas novos mecanismos de reação têm sido propostos para outras reações que o ouro é capaz de catalisar (HUTCHINGS E HARUTA, 2005). Os dados na literatura variam amplamente e a natureza das espécies/estruturas/sítios ativos de ouro permanece obscura.

Os sítios ativos propostos até o momento para a reação de oxidação seletiva de CO por O₂ em catalisadores de ouro compreendem o perímetro da interface em torno das nanopartículas metálicas, sítios de quinas e bordas das nanopartículas, a superfície dos *clusters* de ouro ou finas camadas possuindo natureza eletrônica diferente e espécies catônicas de ouro (Au⁺ ou Au⁺³) embebidas no suporte (HARUTA, 2008). Os objetivos deste trabalho de doutorado contemplam a identificação dos sítios ativos envolvidos na reação de redução de NO por CO e a comparação com os sítios apontados como ativos para a reação de oxidação de CO por O₂ uma vez que o que diferencia uma reação da outra é o agente oxidante empregado (NO ou O₂).

É geralmente aceito que a atividade catalítica do Au depende fortemente do seu tamanho, porém outros fatores como o método de preparação, a natureza do suporte, a interface Au-suporte, a forma das partículas e a transferência de carga metal-suporte possuem, segundo REINA *et al.* (2013) e VALDEN *et al.* (1998), supostamente fundamental importância para a atividade de catalisadores de ouro. No entanto, há na literatura uma importante lacuna a ser compreendida, que é a interação das pequenas partículas de ouro com o suporte (GRUNWALDT *et al.*, 1999). A natureza catalítica do ouro é criada ou afinada pelos suportes óxidos. Em muitas reações, excelentes

propriedades catalíticas do ouro podem ser obtidas com a adequada escolha do suporte (HARUTA, 1997).

Pelo fato de o ouro mássico ser inativo cataliticamente, o aumento da sua atividade quando na forma de nanopartículas suportadas em óxidos pode ser atribuído às interações eletrônicas e/ou aos sítios ativos no perímetro interfacial do ouro com o suporte (HARUTA *et al.*, 1993). HARUTA *et al.* (1993) compararam o desempenho catalítico de nanopartículas de ouro suportadas nos óxidos Co_3O_4 , Fe_2O_3 e TiO_2 na reação de oxidação de CO em termos de *turnover frequencies* (TOFs) com base na superfície dos átomos de ouro. Os resultados obtidos surpreendentemente revelaram que a atividade dos catalisadores é praticamente independente da escolha do suporte, no entanto é significativamente dependente do diâmetro de partícula.

VALDEN *et al.* (1998) reportaram que o máximo de reatividade do catalisador Au/ TiO_2 para a oxidação do CO foi alcançada com partículas de ouro de 3,5 nm. Segundo os autores, quando as partículas de ouro são diminuídas a este tamanho, ocorre uma transição de metal para não metal, que pode estar associada ao desempenho catalítico. Este resultado é muito interessante, pois sugere que a atividade catalítica do ouro é função de suas propriedades eletrônicas e não do tamanho de partícula diretamente.

De acordo com MAVRIKAKIS *et al.* (2000), por sua vez, o perímetro da interface em torno das nanopartículas de ouro se torna maior quando partículas hemiesféricas estão ligadas ao suporte em suas superfícies planas ao invés de partículas esféricas. A Figura 2.7 mostra que a fração de átomos de perímetro (esferas vermelhas), assumidos pelos autores como sítios de reação entre CO e O_2 , assim como a fração de sítios de adsorção de CO (átomos de quinas e bordas representados pelas esferas azuis) aumenta com a diminuição do tamanho da partícula de ouro. De acordo com estes autores, esse é o motivo pelo qual o TOF é fortemente dependente da estrutura de contato e do tamanho das partículas de ouro.

Segundo HARUTA (2008), quando catalisadores à base de platina são utilizados na reação de oxidação de CO, diferentemente do ouro, os valores de TOF são praticamente independentes da forma e da estrutura de contato das partículas com o suporte em função de a reação entre CO e O_2 se processar apenas na superfície do metal sem participação direta do suporte na reação. Este resultado mostra a importância que a interface ouro/suporte apresenta para a reação de oxidação de CO.

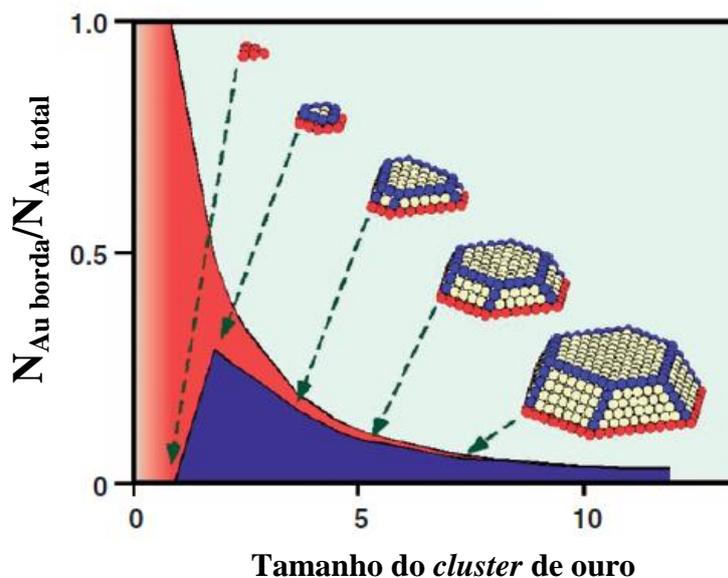


Figura 2.7 - Razão entre o número de átomos de perímetro (interface ouro/suporte) (esferas vermelhas), ou átomos de quina e borda (esferas azuis), e o número total de átomos da partícula de ouro em função do seu diâmetro. Adaptado de MAVRIKAKIS *et al.* (2000).

SUDARSANAM *et al.* (2014) avaliaram a influência da incorporação de dopantes (Fe^{+3} , La^{+3} e Zr^{+4}) na rede do CeO_2 em catalisadores Au/CeO_2 empregados na reação de oxidação de CO. Os resultados mostraram que a dopagem do suporte com Zr^{+4} e Fe^{+3} melhorou o desempenho dos catalisadores, porém a presença de La^{+3} causou uma diminuição da atividade catalítica. Segundo os autores, o melhor desempenho reportado para os dopantes Zr^{+4} e Fe^{+3} se deve à presença de maior quantidade de cátions Ce^{+3} e de vacâncias de oxigênio, enquanto a diminuição da atividade da amostra com La^{+3} está relacionada à tendência do lantânio em formar espécies carbonato, que bloqueiam os sítios ativos para a oxidação do CO. Estes resultados são importantes, pois mostram a importância da presença de vacâncias de oxigênio no suporte para a oxidação de CO.

No âmbito da catálise, um bom entendimento do efeito do tamanho das partículas de ouro sobre as propriedades catalíticas depende da obtenção de amostras com distribuição de tamanho monodispersa. De acordo com HARUTA (1997), para a obtenção de catalisadores de ouro extremamente ativos, é crucial minimizar o tamanho das partículas a valores inferiores a 10 nm e depositá-las na forma hemisférica, o que maximiza o seu perímetro de contato com o suporte.

No passado, os catalisadores de ouro eram preparados por meio do método de impregnação do suporte com ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), seguido por calcinação em ar e muitas vezes redução com H_2 . Uma estrutura típica para os catalisadores obtidos por este método convencional é apresentada na Figura 2.8(a). Trata-se de partículas esféricas com diâmetros superiores a 30 nm simplesmente misturadas com as partículas do suporte óxido. O ouro com esta estrutura é um catalisador ineficiente. Por outro lado, quando este metal é depositado na forma de partículas hemisféricas menores do que 10 nm (Figura 2.8(b)), este exibe atividade catalítica surpreendentemente elevada para diversas reações (HARUTA, 2008).

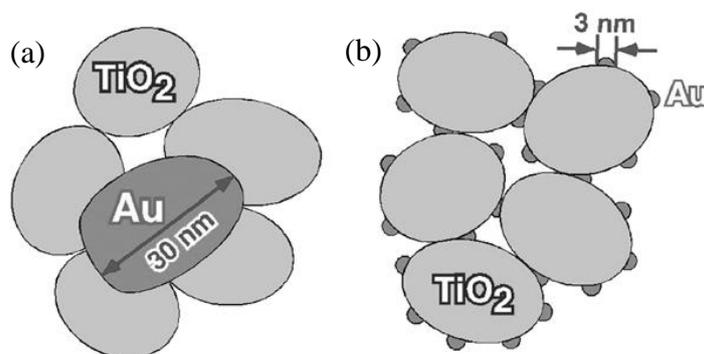


Figura 2.8 - Representação de partículas de ouro depositadas sobre TiO_2 através de métodos (a) convencionais (impregnação), (b) não-convencionais. Fonte: HARUTA (2008).

A síntese e deposição de ouro pelo método coloidal, também conhecido como imobilização por sol, é uma possível estratégia para a preparação de nanopartículas com tamanho controlado uma vez que a utilização de colóides oferece a possibilidade de se adequar o tamanho de partícula antes da sua imobilização sobre o suporte. Este método é geralmente composto pelas etapas de preparação do sol de ouro, sua purificação caso seja necessário, imobilização do sol no suporte em meio ácido e finalmente a ativação apropriada do catalisador (GRUNWALDT *et al.*, 1999).

A síntese de nanopartículas de ouro pelo método coloidal teve início no século XIX com o trabalho pioneiro de Faraday, que realizou a redução de HAuCl_4 por fósforo em solução de CS_2 . Uma profunda investigação da preparação de sóis de Au foi realizada por TURKEVICH *et al.* (1951), que propuseram um mecanismo ainda aceito

nos dias atuais, que consiste nas etapas de nucleação e crescimento para a formação de partículas na faixa de 20 nm.

Para a produção de dispersões coloidais estáveis, geralmente um sal metálico é reduzido ao estado de oxidação zero na presença de um agente de proteção. De fato, durante o processo de crescimento, torna-se necessário estabilizar as partículas metálicas nas dimensões desejadas através da formação de um invólucro orgânico, que pode atuar como um estabilizador estérico ou eletrostático, para evitar a aglomeração.

Considerando-se as diferentes técnicas de preparação de sós de Au, a utilização do íon citrato como agente redutor (redução de Turkevich) dá origem a partículas relativamente grandes (cerca de 20 nm) e com uma distribuição larga de tamanho (ROSSI *et al.*, 2008). Em contrapartida, a redução de uma solução de HAuCl_4 por *tetrakis(hidroxymethyl)phosphonium chloride* (THPC) na presença de NaOH ou por borohidreto de sódio (NaBH_4) assistida por moléculas poliméricas como polivinilálcool (PVA) ou polivinilpirrolidona (PVP) (PORTA *et al.*, 2000) representam um procedimento mais adequado para a produção de partículas menores e com distribuição de tamanho mais estreita. Pode-se concluir, portanto, que a escolha do agente de proteção é extremamente importante para adequar a morfologia e a atividade dos catalisadores resultantes (ROSSI *et al.*, 2008).

NGUYEN *et al.* (2008) utilizaram o método coloidal, empregando NaBH_4 como agente redutor e PVA como molécula de blindagem, para depositar nanopartículas de ouro em TiO_2 . Os tamanhos médios de partícula se concentraram na faixa de 3-5 nm. GRUNWALDT *et al.* (1999), por sua vez, realizaram a deposição de nanopartículas de ouro sobre os suportes óxidos TiO_2 e ZrO_2 via soluções coloidais de ouro usando como agente redutor e estabilizante o composto THPC. Os autores observaram que o tamanho das nanopartículas se manteve praticamente constante durante a imobilização e que a adsorção dos colóides em $\text{pH} < \text{PIE}$ (ponto isoeletrônico do suporte) ($\text{pH} = 2,0$, $\text{PIE}_{\text{TiO}_2} = 6,0$, $\text{PIE}_{\text{ZrO}_2} = 6,7$) ocorre de maneira similar a de ânions metálicos complexos.

Segundo OLIVEIRA (2009), um bom procedimento de imobilização é aquele em que as partículas depositadas não são maiores do que aquelas em solução, e isso depende de um delicado balanço entre vários parâmetros, como a natureza e a concentração do estabilizante, a razão metal/estabilizante e, principalmente, a natureza química do suporte.

WU *et al.* (2011) empregaram o método coloidal para a síntese do catalisador Au/ZnO através da utilização de PVA como estabilizante e de NaBH₄ como agente redutor. Os autores propuseram um mecanismo de síntese, representado na Figura 2.9, baseado na rápida nucleação e no lento crescimento dos colóides de Au em solução aquosa, onde os íons [AuCl₄]⁻ são reduzidos a sós de ouro que, por sua vez, são adsorvidos nos defeitos superficiais das nanopartículas de ZnO.

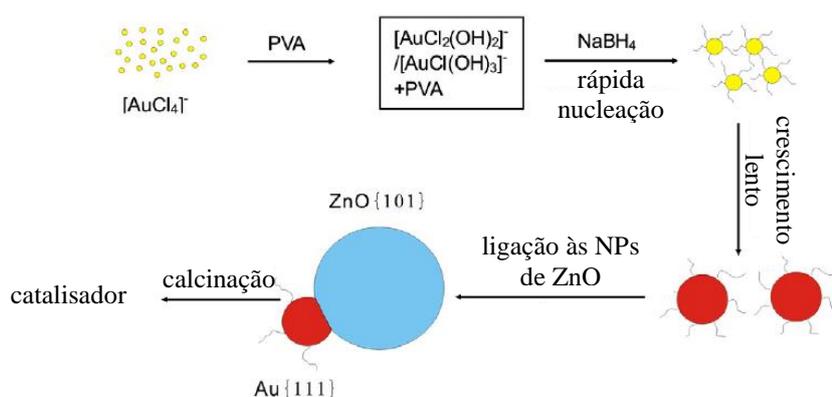


Figura 2.9 - Mecanismo proposto para a síntese do catalisador Au/ZnO pelo método coloidal. Adaptado de WU *et al.* (2011).

De acordo com o mecanismo proposto, o precursor H₂AuCl₄ é inicialmente dissociado em solução aquosa, gerando íons [AuCl₄]⁻, que são hidrolisados a ânions [Au(OH)_nCl_{4-n}]⁻ cuja redução por NaBH₄ forma os colóides de ouro estabilizados por PVA. Por fim, as moléculas de PVA adsorvidas nas nanopartículas de Au podem ser removidas por calcinação. Os autores observaram, através de análises de HRTEM, que as distâncias interplanares correspondentes à família de planos {101} da estrutura hexagonal do ZnO e da família Au {111} são de 0,23 e 0,24 nm, respectivamente. Esta pequena diferença pode favorecer significativamente a formação de interfaces metal-óxido com vacâncias de oxigênio, que resulta na ocorrência do efeito SMOI (*Strong Metal Oxide Interaction*), que pode ser responsável pela formação de partículas hemisféricas de Au.

Com base em uma ampla revisão da literatura no que diz respeito à síntese e deposição de nanopartículas de ouro cujos trabalhos mais relevantes foram aqui citados,

foi possível constatar que o método coloidal é adequado para os objetivos deste trabalho, em que se pretende depositar partículas com tamanho na faixa de 2-5 nm sobre óxidos mistos de cério e ferro, pois trata-se de um método reconhecido por fornecer partículas relativamente pequenas, com distribuição estreita de tamanho, que interagem fortemente com o suporte óxido com formação de vacâncias de oxigênio na interface ouro/suporte. Tais propriedades são particularmente interessantes para a redução catalítica seletiva de NO por CO investigada neste trabalho. O THPC será empregado no processo de síntese, pois atua simultaneamente como agente redutor e estabilizante, não havendo a necessidade de se empregar outras moléculas de blindagem.

Como reportado anteriormente, os TWCs utilizados nos dias atuais são baseados nos metais Pt, Pd e Rh dispersos em um suporte constituído de céria estabilizada com zircônia, zircônia e α -Al₂O₃ (MELLOR *et al.*, 2002). Estes catalisadores executam muito bem a sua função no controle de emissões e muitos aspectos desta tecnologia estão bem estabelecidos, mas há problemas que ainda não foram resolvidos como as emissões durante a "partida a frio" e na combustão em motores a diesel e em regime de "queima pobre" em motores à gasolina. Catalisadores à base de ouro podem ter um papel no futuro para remediar estes problemas. A literatura tem reportado que catalisadores de ouro têm potencial para serem usados, em conjunto com os TWCs convencionais, em regimes de "queima pobre" e durante a "partida a frio" (CORTI *et al.*, 2005).

O ouro não é capaz de manter um desempenho catalítico comparado ao dos metais do grupo da Pt em temperaturas elevadas normalmente empregadas em TWCs. No entanto, uma elevada atividade durante a operação em temperaturas mais baixas é característica de catalisadores suportados de ouro nanoestruturado, sendo que a melhoria do desempenho de TWCs em temperaturas relativamente baixas ainda é uma lacuna na literatura (ILIEVA *et al.*, 2006). Uma das potenciais vantagens de se utilizar o ouro como catalisador comparado a outros metais nobres é o seu menor custo e maior estabilidade do preço; o ouro é mais barato e mais abundante do que a platina, por exemplo (CORTI *et al.*, 2005).

MELLOR *et al.* (2002) desenvolveram o primeiro catalisador automotivo comercial baseado em Au, que consistiu de 1% m/m de Au suportado em CeO₂ estabilizado com zircônia, ZrO₂ e TiO₂ com a adição de 1% de CoO_x, 0,1% de Rh, 2% de ZnO e 2% de BaO como promotores. O catalisador foi testado em condições que

simularam os gases de exaustão de automóveis movidos à gasolina e a diesel, em que foram avaliadas a conversão de CO a CO₂, a oxidação de hidrocarbonetos e a redução de NO em condições oxidantes e redutoras (Figura 2.10).

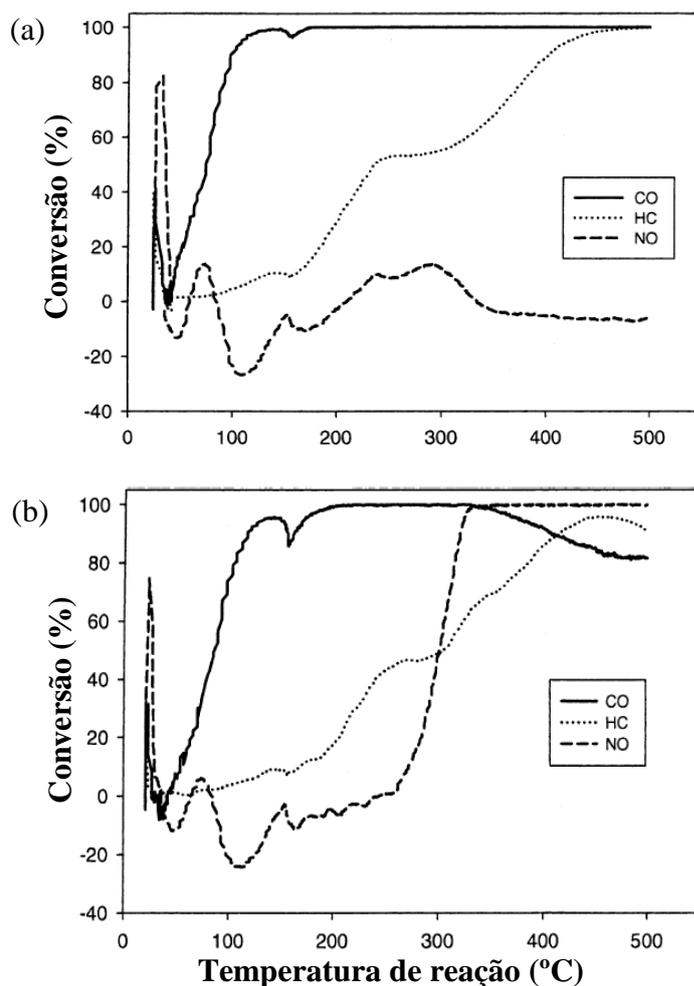


Figura 2.10 - (a) Atividade do catalisador em condições oxidantes. Composição do gás: CO (1%), O₂ (0,9%), CO₂ (10%), C₃H₈ (350 ppm), C₃H₆ (350 ppm), NO (1000 ppm), SO₂ (15 ppm), H₂O (2%) em balanço de N₂, (b) Atividade do catalisador em condições redutoras. Composição do gás: Idem (a), porém com O₂ (0,6%); GHSV = 60000 h⁻¹. Adaptado de MELLOR *et al.* (2002).

A Figura 2.10(a) apresenta os resultados dos testes catalíticos para o catalisador em atmosfera oxidante. Verifica-se que a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos foi completa em temperaturas superiores a 120 e 470 °C, respectivamente, no entanto não se observou a redução de NO. Em condições redutoras (Figura 2.10(b)), ainda havia oxigênio suficiente para a oxidação do CO. Nesta condição reacional, a completa

conversão de NO a N₂ ocorreu aproximadamente a 300 °C, sendo que o rápido aumento na conversão de NO correspondeu à completa utilização do oxigênio da corrente gasosa pela oxidação do CO e hidrocarbonetos. A oxidação total de CO e dos hidrocarbonetos se completou a 200 °C e em temperaturas superiores a 500 °C, respectivamente.

Os resultados obtidos por estes autores revelaram que, mesmo com a utilização de um catalisador à base de ouro, que é reconhecido como ativo em temperaturas relativamente baixas, o abatimento simultâneo de NO e CO é um problema tanto em atmosferas oxidantes quanto redutoras, o que significa que o desenvolvimento de catalisadores automotivos baseados no ouro que sejam ativos em temperaturas baixas tanto para a conversão de NO quanto para a conversão de CO ainda é um grande desafio e uma lacuna na literatura. Neste sentido, tornam-se necessários novos estudos que investiguem a atuação de catalisadores de ouro nanoestruturado suportados na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO.

No que tange à aplicação das nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos à base de CeO₂ no abatimento de NO com a utilização de CO como agente redutor, particularmente, alguns trabalhos têm sido reportados recentemente na literatura. ILIEVA *et al.* (2006) investigaram a influência da formação de vacâncias pela inserção de Al⁺³ na estrutura da céria em catalisadores Au/CeO₂ sobre a atividade catalítica na reação de redução de NO por CO (Condições de reação: GHSV = 60.000 mL/(g_{cat}.h), composição da carga = 0,3% NO, 0,3% CO, 0,3% H₂, balanço em gás inerte). O teor nominal de Au depositado foi de 3% m/m e os teores de Al⁺³, em base de Al₂O₃, incorporados ao catalisador foram de 10 e 20% m/m em relação ao CeO₂. AuCe, AuCeAl10 e AuCeAl20 foram as nomenclaturas adotadas para os catalisadores sem a adição de Al₂O₃ e com a adição de 10 e 20% de Al₂O₃, respectivamente.

Os autores reportaram que a adição de Al⁺³ acarretou um pequeno aumento no tamanho das partículas de ouro (determinado por HRTEM), enquanto que as partículas de CeO₂ tiveram o seu tamanho diminuído. Análises de caracterização (TPR, XPS e espectroscopia RAMAN) mostraram um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio para as amostras que sofreram adição de Al₂O₃. Os testes catalíticos revelaram que, a 200 °C, todas as amostras apresentaram 100% de seletividade a N₂. Os autores sugerem que este resultado torna estes catalisadores promissores para aplicações na "partida a frio" em catalisadores automotivos.

Por outro lado, a ordem de desempenho dos catalisadores na reação (em termos das conversões de NO e CO) seguiu a ordem AuCeAl10 < AuCeAl20 < AuCe, ou seja, a presença do Al₂O₃ resultou em uma diminuição da atividade do catalisador. Os autores assumiram que a maior atividade registrada para o catalisador AuCe se deve ao menor tamanho das partículas de ouro, à medida que a maior atividade da amostra AuCeAl20 em relação à AuCeAl10 pode ser explicada pelo menor tamanho de partícula do CeO₂ e pela maior concentração de vacâncias de oxigênio no catalisador AuCeAl20. Ainda segundo os autores, partículas de ouro em contato íntimo com vacâncias de oxigênio podem se tornar enriquecidas de elétrons devido à transferência de carga do suporte para as partículas, o que pode afetar a atividade catalítica. Este trabalho traz resultados interessantes uma vez que mostra que o catalisador com maior concentração de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio) não é necessariamente o mais ativo na reação entre NO e CO.

O trabalho publicado por ILIEVA *et al.* (2009) avaliou o emprego de catalisadores de ouro suportados em céria modificada com cátions M⁺³ (M = Al, La, Sm, Gd e Yb) na redução de NO por CO. Os autores reportaram que, dentre os suportes, o CeO₂ modificado com Al⁺³ apresentou as menores concentrações de vacâncias de oxigênio, à medida que as amostras modificadas com lantanídeos apresentaram concentrações de vacâncias similares entre si (estimadas por espectroscopia Raman). Após a adição de ouro, entretanto, o CeO₂ modificado com Al⁺³ tornou-se o mais defeituoso, mas também foi o catalisador à base de ouro que apresentou as menores conversões de NO e CO. Os autores assumiram não ter uma explicação exata para este fenômeno. De acordo com os resultados obtidos por espectroscopia Raman, a adição de ouro à céria modificada com lantanídeos resultou em uma diminuição da concentração de vacâncias de oxigênio, que, segundo os autores, possivelmente se deve à condução das vacâncias de oxigênio para a vizinhança dos íons dopantes, tornando a estrutura da céria menos defeituosa.

ILIEVA *et al.* (2008) já haviam reportado que a deposição de ouro sobre CeO₂ não dopada resultou em uma expressiva modificação do suporte, resultando na criação de vacâncias de oxigênio e íons Ce⁺³, à medida que a deposição do ouro sobre CeO₂ modificada com íons La⁺³ ou Y⁺³, reduziu a concentração de vacâncias de oxigênio conforme sugerido pelas análises de espectroscopia Raman. Em resumo, tanto o ouro quanto os íons dopantes têm influência sobre a estrutura do CeO₂ cujos efeitos ainda são

muito difíceis de serem compreendidos, permanecendo uma lacuna na literatura.

Retomando o trabalho de ILIEVA *et al.* (2009), o catalisador de ouro suportado em CeO₂ modificado com Yb foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico em termos das conversões de NO e CO. Os autores reportaram que a atividade catalítica está correlacionada com a concentração de cátions Ce⁺³ superficiais, que foi determinada por XPS.

ILIEVA *et al.* (2015) publicaram o que acreditamos ser o primeiro trabalho referente à aplicação de catalisadores de ouro suportados em óxidos mistos de Ce-Fe na reação de redução de NO por CO. Por esse motivo, os principais resultados do trabalho serão discutidos a seguir. Os óxidos Ce-Fe (5, 10 e 20% m/m de Fe₂O₃) foram preparados por dois métodos diferentes: impregnação (IMP) e mistura mecanoquímica (MQ, método em que hidróxido de cério e Fe₂O₃ foram submetidos a uma mistura mecânica por 30 min em gral) e calcinados a 400 °C por 2 horas em ar. A deposição de 3% m/m de ouro sobre estes óxidos foi conduzida pelo método de deposição-precipitação. Os catalisadores foram avaliados na reação de NO com CO (Condições de reação: GHSV = 60.000 mL/(g_{cat}.h), composição da carga = 0,3% NO, 0,3% CO, 0,1% H₂, 5% H₂O, balanço em hélio, temperatura ambiente a 300 °C).

Os catalisadores se mostraram extremamente ativos, sendo que as maiores conversões de NO (aproximadamente 90% a 250 °C) foram registradas para os catalisadores cujos suportes foram preparados pelo método MQ e também para o catalisador com 5% de Fe₂O₃ sintetizado pelo método IMP. Com base nas análises de DRX, que mostraram que o tamanho das nanopartículas de ouro suportadas nos óxidos mistos sintetizados por MQ eram muito menores do que aquelas suportadas nos óxidos preparados por IMP, e nos resultados de testes catalíticos, os autores concluíram que a elevada dispersão do ouro não é um fator de importância para a reação, ou seja, o tamanho das partículas de ouro não possui influência significativa sobre o desempenho catalítico. Esta conclusão é surpreendente, pois está na contramão do que a literatura vem sugerindo como catalisadores ativos de ouro.

Os autores ainda verificaram uma elevada produção de N₂O, principalmente para os catalisadores preparados por IMP, independentemente da quantidade de Fe₂O₃ adicionada. Análises de DRX e de espectroscopia Mössbauer dos catalisadores revelaram que os suportes preparados pelo método MQ consistem de CeO₂ com uma leve modificação superficial causada pela ativação mecanoquímica e uma fase separada de hematita (Fe₂O₃), à medida que os suportes preparados por IMP são constituídos por

soluções sólidas $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. A produção de N_2O é mais expressiva para os catalisadores preparados por IMP, pois, de acordo com os autores, as soluções sólidas formam mais facilmente uma fase de nanohematita, que passa a cobrir os grãos de CeO_2 , sendo esse sistema possivelmente o responsável pela maior formação de N_2O .

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada, é possível notar que a catálise por ouro é relativamente recente e, dessa forma, a atuação de catalisadores nanoestruturados de ouro em diversas reações necessita ser melhor investigada. A literatura diverge no que diz respeito aos sítios de adsorção e de reação de catalisadores de ouro na principal reação em que são aplicados (reação de oxidação do CO por O_2).

Os mecanismos por que outras reações menos avaliadas se processam na superfície de catalisadores de ouro, o que é o caso da redução catalítica seletiva de NO por CO, ainda permanecem pouco explorados, assim como a própria natureza química das partículas de ouro durante a reação. Há um debate na literatura, como foi mostrado na revisão bibliográfica, com relação à importância do tamanho das partículas de ouro e da presença de vacâncias de oxigênio no suporte sobre a reação, o que é mais uma lacuna da literatura. Dessa forma, este trabalho pretende investigar a influência destas variáveis sobre o desempenho das nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método coloidal e depositadas sobre óxidos mistos de Ce-Fe na reação de redução de NO por CO.

2.3 Aspectos mecanísticos da reação de redução catalítica seletiva de NO por CO

No final dos anos 1980, muitos esforços começaram a ser despendidos no desenvolvimento de mecanismos para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO (RCS de NO por CO), principalmente em catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd e Rh) uma vez que estes metais, empregados na formulação dos catalisadores automotivos (TWCs), se mostraram extremamente ativos para as reações de redução de NO e oxidação de CO.

Muitos mecanismos foram propostos na literatura para descrever as transformações de CO a CO_2 e de NO a N_2 e N_2O , assumindo mecanismos do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). GRANGER *et al.* (1998)(a), por exemplo, investigaram a cinética da reação RCS de NO por CO em catalisadores de Pt

suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Si_3N_4 e Cr_3C_2 e selecionaram, baseados nos resultados de testes catalíticos, o seguinte mecanismo reacional:



em que * representa um sítio de Pt livre e *ads* se refere às espécies adsorvidas em sítios de Pt.

Este mecanismo, que não leva em consideração a participação do suporte, sugere que a adsorção de NO e CO é não-dissociativa e competitiva, o que significa que ambas as moléculas são adsorvidas nos mesmos sítios de platina. Após a adsorção, o NO é dissociado por um sítio vizinho (adjacente) de Pt livre. As espécies dissociadas de nitrogênio (N_{ads}) reagem com moléculas de NO adsorvidas, produzindo N_2O ou N_2 , ou reagem entre si, formando N_2 . O oxigênio oriundo da dissociação (O_{ads}), por sua vez, é responsável pela oxidação do CO adsorvido a CO_2 , fechando o ciclo redox. De acordo com os autores, a dissociação da molécula de NO é a etapa limitante da taxa.

Em um mecanismo alternativo, a dissociação do NO adsorvido não requer um sítio de metal nobre adjacente livre, mas é assistido por CO adsorvido, o que leva à formação de CO_2 gasoso, espécies de N adsorvidas e um sítio livre (reação 2.14). Um terceiro mecanismo ainda propõe que duas moléculas de NO adsorvidas reagem entre si para formar N_2 e espécies de oxigênio (reação 2.15) ou N_2O e espécies de oxigênio (reação 2.16) (HARMSSEN *et al.*, 2001).



GRANGER *et al.* (1998)(b) investigaram, em um segundo trabalho do grupo, a cinética da reação de RCS de NO por CO em um catalisador bimetálico Pt-Rh/Al₂O₃. Por meio de testes catalíticos, os autores propuseram que a reação se processa pelo mesmo mecanismo mostrado anteriormente para catalisadores monometálicos de Pt suportados, com a diferença de que, no caso do catalisador bimetálico, a adsorção de NO e CO é não-competitiva (NO adsorve em sítios de Rh e CO adsorve em sítios de Pt), sendo que a dissociação da molécula de NO se dá por intermédio de um sítio de Pt adjacente livre.

GRANGER *et al.* (2002), em um terceiro trabalho do grupo, avaliaram a influência da presença de CeO₂ no suporte sobre a reação de RCS de NO por CO. Para tanto, os autores investigaram a cinética da reação para o catalisador Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ nas temperaturas de 120 e 300 °C. Segundo os autores, o mecanismo bifuncional (mecanismo baseado na função do metal nobre e na função do suporte à base de CeO₂) mostrado a seguir é o mais comumente encontrado na literatura para explicar a atuação de catalisadores de metais nobres suportados em óxidos à base de CeO₂ na reação de RCS de NO por CO:



em que V e O representam, respectivamente, vacâncias aniônicas e espécies reativas de oxigênio da rede do CeO₂, * é um sítio de adsorção metálico livre, e CO_{ads}, NO_{ads} e N_{ads} são espécies adsorvidas em sítios metálicos.

De acordo com este mecanismo, moléculas de CO adsorvidas em sítios de metais nobres reagem com oxigênio da rede do CeO₂, produzindo CO₂ e deixando uma vacância de oxigênio na rede do suporte e um sítio metálico livre. A reação direta entre CO em fase gasosa e o oxigênio da céria (reação 2.18) ainda não é um consenso na literatura. Muitos autores defendem a ideia de que a ativação do CO através da adsorção é necessária para promover a reação de redução de NO (GRANGER *et al.*, 2002). As vacâncias de oxigênio criadas são, por sua vez, capazes de dissociar a molécula de NO, formando, dessa forma, espécies de nitrogênio e oxigênio, estas últimas capazes de reoxidar a superfície do CeO₂, eliminando as vacâncias e fechando o ciclo redox. A análise do mecanismo revela que as etapas (2.21)-(2.23) correspondem às etapas (2.10)-(2.12) mostradas anteriormente para o mecanismo monofuncional (baseado apenas na atuação de metais nobres em catalisadores que não contêm céria), ou seja, estas etapas são independentes da presença de CeO₂.

GRANGER *et al.* (2002) concluíram que o mecanismo bifuncional previu com sucesso os dados experimentais de seus testes catalíticos, e algumas conclusões foram propostas:

(i) em temperaturas baixas (120 °C), a dissociação do NO nos sítios metálicos é muito lenta em relação à dissociação pelas vacâncias de oxigênio da rede do CeO₂, o que sugere que o mecanismo monofuncional (apenas com a participação dos metais nobres) não é apropriado, sendo o mecanismo bifuncional provavelmente mais representativo;

(ii) na temperatura de 120 °C, não há evidências de uma interação significativa entre os metais nobres e o CeO₂ que pudesse modificar as propriedades eletrônicas dos metais e, conseqüentemente, suas propriedades de adsorção;

(iii) em temperaturas elevadas (300 °C), o CeO₂ é extensivamente reduzido, o que significa que a reação de redução da superfície pelo CO (reação 2.17) é muito mais rápida do que etapa de reoxidação das vacâncias (reação 2.19). Nestas condições, o mecanismo bifuncional dá lugar ao monofuncional, e as vacâncias de oxigênio da rede do CeO₂ não mais participam efetivamente da dissociação da molécula de NO;

(iv) na temperatura de 300 °C, foi verificada uma forte interação entre as vacâncias de oxigênio e as partículas metálicas vizinhas, que resultou na modificação das propriedades eletrônicas e de adsorção dos metais, o que levou ao enfraquecimento das ligações de NO e CO com o metal.

BAIDYA *et al.* (2007), por sua vez, observaram que a reação de RCS de NO por CO sobre o catalisador $\text{Ce}_{0,73}\text{Ti}_{0,25}\text{Pd}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ seguiu o mecanismo bifuncional em toda a faixa de temperaturas analisadas (50-240 °C), resultado que reforça a importância do oxigênio da rede da céria para a reação. Estes trabalhos reportados são muito interessantes, pois de fato mostram a atuação do CeO_2 na reação de RCS de NO por CO na presença de metais nobres. A atuação das vacâncias de oxigênio é particularmente discutida. No entanto, como a tendência geral contempla o desenvolvimento de catalisadores mais baratos, muitos estudos têm investigado o mecanismo da reação em óxidos mistos à base de CeO_2 na ausência de metais nobres.

YAO *et al.* (2013)(a), por exemplo, propuseram um possível mecanismo para a reação entre NO e CO sobre o óxido misto $\text{Ce}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_2$ baseado nos resultados de testes catalíticos e análises de DRIFTS. Segundo os autores, quando o óxido misto é exposto à mistura reacional à temperatura ambiente, NO é preferencialmente adsorvido na superfície do catalisador na forma de espécies nitritos e nitratos. A 200 °C, uma pequena parcela destas espécies é desorvida/transformada/decomposta, liberando alguns sítios para a adsorção de CO. A 250 °C, por sua vez, a solução sólida pode ser reduzida pelo CO de forma a gerar uma grande quantidade de espécies Ce^{+3} superficiais e vacâncias de oxigênio. Uma vez que as espécies Ce^{+3} podem prover mais sítios de adsorção para CO, as vacâncias de oxigênio podem enfraquecer as ligações N-O, promovendo a dissociação do NO_x . Como resultado, uma grande quantidade de N_2 e CO_2 é desprendida.

LIU *et al.* (2011) propuseram outro mecanismo para a redução de NO por CO sobre CeO_2 , em que NO é inicialmente adsorvido na superfície na forma de nitritos e nitratos. A molécula de CO retira então o oxigênio ativo da rede, formando CO_2 e vacâncias de oxigênio superficiais. As espécies de NO adsorvidas são dissociadas pelas vacâncias de oxigênio adjacentes para formar N^* e O^* . Estas vacâncias são preenchidas pelo O^* para regenerar os átomos de oxigênio superficiais, enquanto que N^* pode reagir com N^* ou com NO, produzindo N_2 ou N_2O , respectivamente.

Os autores obtiveram evidências experimentais que sustentaram o mecanismo proposto. Uma amostra de CeO₂ foi inicialmente tratada com CO por 15 minutos a 300 °C. Como resultado, CO₂ foi detectado por cromatografia gasosa, e o catalisador, originalmente amarelo, se tornou cinza (evidência da redução superficial). Em seguida, a amostra foi purgada com He e então NO foi introduzido no sistema. Nesta ocasião, o sólido recuperou sua cor amarela e N₂O foi detectado. Dessa forma, os autores sugeriram que a dissociação do NO é promovida pelas vacâncias de oxigênio.

BAO *et al.* (2008) investigaram o desempenho de óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} na reação de oxidação do CO e observaram que os valores de atividade catalítica eram proporcionais às densidades de vacâncias superficiais de O⁻² (conforme resultados de espectroscopia Raman), fornecendo uma prova experimental de que a formação de vacâncias de oxigênio é uma etapa-chave também para a reação de oxidação de CO catalisada por céria, e que esta reação segue um mecanismo reacional do tipo Mars-van Krevelen sobre céria.

Para compreender o mecanismo de redução de NO sobre CeO₂ e óxidos mistos de Ce-Zr, DATURI *et al.* (2001) realizaram estudos de adsorção de NO sobre as amostras CeO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ a 500 °C. As amostras foram previamente reduzidas a 500 °C durante 1 hora em atmosfera de 2% H₂ em argônio. Acredita-se que a capacidade de redução do catalisador dependa da quantidade de vacâncias superficiais criadas pelo tratamento de redução. Os autores verificaram, através do monitoramento por espectrometria de massas, que a quantidade de N₂ desprendida durante a adsorção de NO sobre o óxido misto Ce-Zr foi 3,3 vezes maior em relação à quantidade desprendida para o CeO₂, o que, segundo os autores, se deve à maior concentração de vacâncias no óxido misto. Os autores propuseram um mecanismo reacional bastante simples para a redução de NO sobre CeO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ dado por:



em que O_(s) representa um átomo de oxigênio superficial ou subsuperficial.

O esquema reacional proposto é apresentado na Figura 2.11.

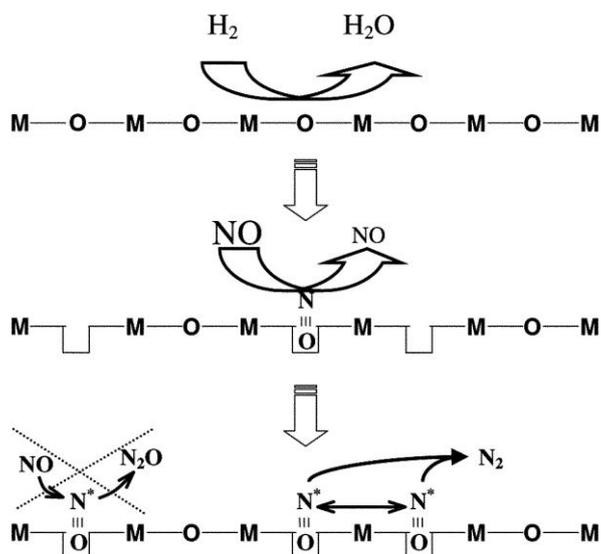


Figura 2.11 - Mecanismo reacional proposto para a redução de NO sobre CeO_2 e $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ a 500 °C. Fonte: DATURI *et al.* (2001).

O modelo proposto por DATURI *et al.* (2001) sugere que o pré-tratamento de redução a que os óxidos foram submetidos acarretou a formação de vacâncias de oxigênio. Quando NO foi admitido, as moléculas foram adsorvidas e dissociadas em vacâncias adjacentes, o que favoreceu a formação de ligações químicas entre os átomos de nitrogênio dissociados, com formação de N_2 . Este modelo não justifica apenas a atividade catalítica, mas também a seletividade uma vez que não foi identificada a dessorção de N_2O durante o procedimento e, de acordo com os autores, caso N_2O fosse formado, o mesmo seria rapidamente decomposto a N_2 pela ação das vacâncias de oxigênio. O oxigênio proveniente da dissociação da molécula de NO, segundo os autores, inicialmente preencheu as vacâncias, que puderam ser regeneradas através da migração do oxigênio superficial para o *bulk* do óxido.

Diferentes mecanismos foram propostos na literatura para a redução de NO por CO em óxidos mistos à base de CeO_2 na ausência de um metal suportado, conforme os trabalhos apresentados nesta revisão. A maioria dos trabalhos, no entanto, aponta para a importância da presença de vacâncias de oxigênio para a reação uma vez que estas são possivelmente os sítios de dissociação da molécula de NO.

Os trabalhos reportados mostram que as temperaturas necessárias para um adequado desempenho catalítico na reação são relativamente altas, mesmo com a utilização de óxidos mistos à base de CeO_2 com elevada concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, com excelentes propriedades redox. Por esse motivo,

torna-se interessante a deposição de partículas de metais nobres sobre estes óxidos mistos, sendo o ouro um bom candidato para essa aplicação uma vez que este metal tem apresentado excelente desempenho catalítico em uma série de reações, principalmente na oxidação do CO em temperaturas relativamente baixas. No que tange ao mecanismo de redução de NO por CO em catalisadores à base de ouro, a literatura ainda é muito escassa.

FAJÍN *et al.* (2012) utilizaram cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) para investigar diferentes caminhos reacionais conectando as moléculas reagentes (NO e CO) aos produtos (N₂ e CO₂) em uma superfície modelo Au (321). Os autores sugeriram que o seguinte mecanismo é o mais favorável para a reação de redução de NO por CO:



em que espécies (NO)₂ são inicialmente formadas em temperaturas baixas e, com o aumento da temperatura, a reação se processa, desprendendo N₂ e CO₂.

KANTCHEVA *et al.* (2009) propuseram um complexo mecanismo para a redução de NO por CO na presença de H₂ em catalisadores Au/CeO₂-Al₂O₃ com base nos resultados de espectroscopia na região do infravermelho. Segundo os autores, a presença do ouro resultou em mudanças significativas do suporte através da formação de vacâncias de oxigênio e íons Ce⁺³. As vacâncias criadas foram responsáveis pela dissociação da molécula de NO (os autores não obtiveram evidências diretas da dissociação do NO nas partículas de ouro). Os átomos de nitrogênio oriundos da dissociação se associaram ao CO, formando espécies isocianato (NCO), que tomaram parte da reação como espécies intermediárias, através da reação com NO, gerando N₂ e CO₂ (Equação 2.29).



Os autores reportaram que a temperatura em que a reação (2.29) tem início é baixa (100 °C) e esta seria a explicação para a elevada atividade e seletividade a N₂ verificadas para o catalisador Au/CeO₂-Al₂O₃ em temperaturas relativamente baixas (200 °C). Ainda de acordo com os autores, a presença de ouro metálico não é necessária para a geração de espécies isocianato em CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃ e a função do H₂ na reação é manter a superfície reduzida. A maior parte dos estudos de mecanismo de reação se dá para superfícies modelo de ouro; ainda são poucos os trabalhos que se dedicam ao estudo do mecanismo da reação proposta neste trabalho em catalisadores à base de nanopartículas de ouro suportadas (mais uma lacuna da literatura).

2.4 Objetivos do trabalho de doutorado

Ao longo desta revisão bibliográfica, foram reportadas diversas lacunas existentes na literatura acerca da redução de NO por CO, particularmente sobre óxidos mistos à base de CeO₂ e catalisadores de ouro. Observou-se que a aplicação de óxidos mistos de Ce-Fe para a redução de NO ainda é pouco investigada e que a interação entre as partículas de ouro e os suportes redutíveis, como o CeO₂, ainda não está esclarecida. No que tange aos catalisadores de ouro, em particular, constatou-se que a natureza dos sítios ativos e os mecanismos pelos quais a reação entre NO e CO se processa, a importância do tamanho de partícula de ouro e da interface ouro/suporte são questões de debate na literatura.

Além das lacunas mencionadas, reportou-se na revisão um sério problema ambiental e de saúde pública, que é a emissão de gases tóxicos, sobretudo compostos NO_x e CO, durante a partida a frio de veículos automotivos. Neste sentido, o desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a redução de NO_x por CO em temperaturas relativamente baixas é um grande desafio da catálise ambiental.

Conforme discutido na revisão bibliográfica, o ouro é um catalisador muito ativo para a oxidação de CO em temperaturas relativamente baixas, à medida que as vacâncias de oxigênio desempenham um papel crucial na dissociação da molécula de NO, etapa necessária para a formação de N₂. Inserido nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho de doutorado contempla o desenvolvimento de catalisadores de ouro nanoestruturado suportados em óxidos mistos de Ce-Fe (Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}) para aplicação na

reação de redução catalítica seletiva de NO por CO. Busca-se, através deste trabalho, sintetizar catalisadores capazes de reduzir o NO a N_2 e oxidar o CO a CO_2 num ciclo redox em temperaturas relativamente baixas conforme o esquema apresentado na Figura 2.12.

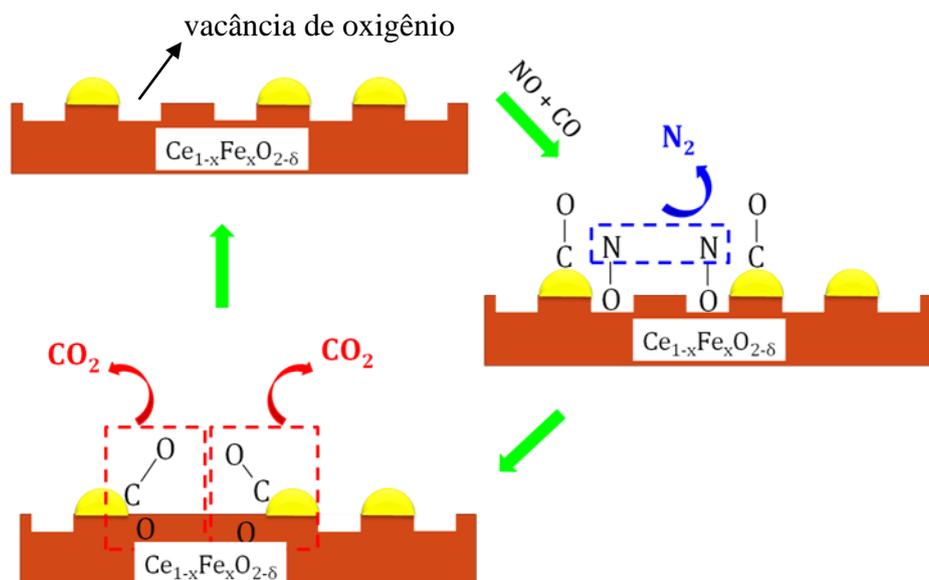


Figura 2.12 – Rota catalítica para a redução catalítica seletiva de NO por CO sobre o catalisador Au/ $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

Os objetivos específicos, por sua vez, compreendem:

- Síntese de óxidos mistos Ce-Fe com excelentes propriedades redox;
- Deposição de nanopartículas de ouro sobre o suporte (óxido misto Ce-Fe) com o melhor desempenho catalítico;
- Caracterização dos catalisadores no que tange à composição química, morfologia, microestrutura, ambiente químico do Fe e redutibilidade;
- Avaliação dos catalisadores na reação de redução de NO por CO em diferentes temperaturas;
- Análise da interação das nanopartículas de ouro com o óxido misto Ce-Fe;
- Investigação do efeito da deposição de nanopartículas sobre o óxido misto no desempenho catalítico;
- Proposição de uma rota de reação entre NO e CO.

Capítulo 3

Metodologia experimental

3.1 Síntese dos catalisadores

3.1.1 Síntese dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$

Os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) foram sintetizados pelo método de Pechini. Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas $0,4$ mol/L de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $0,1$ mol/L de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, que foram misturadas à temperatura ambiente nas quantidades apropriadas para a obtenção da razão Ce/Fe desejada. Em seguida, uma solução $0,5$ mol/L de ácido cítrico (AC) foi adicionada à mistura, sob vigorosa agitação, em quantidade adequada para uma razão molar AC/($Ce^{+3} + Fe^{+3}$) de $1,1$. O AC, que tem função complexante, foi usado com um excesso de 10% para assegurar a completa complexação dos cátions metálicos. Após a adição do AC, a mistura foi aquecida a 60 °C e permaneceu sob agitação por 30 minutos.

Na sequência, etilenoglicol (EG) foi adicionado à mistura na razão AC:EG de $3:2$. A temperatura foi elevada a 90 °C e mantida constante por 3 horas. Nesta condição, ocorre a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, que resulta na formação de uma resina polimérica e água. A Figura 3.1 ilustra o caminho reacional empregado para a formação da resina polimérica pelo método de Pechini.

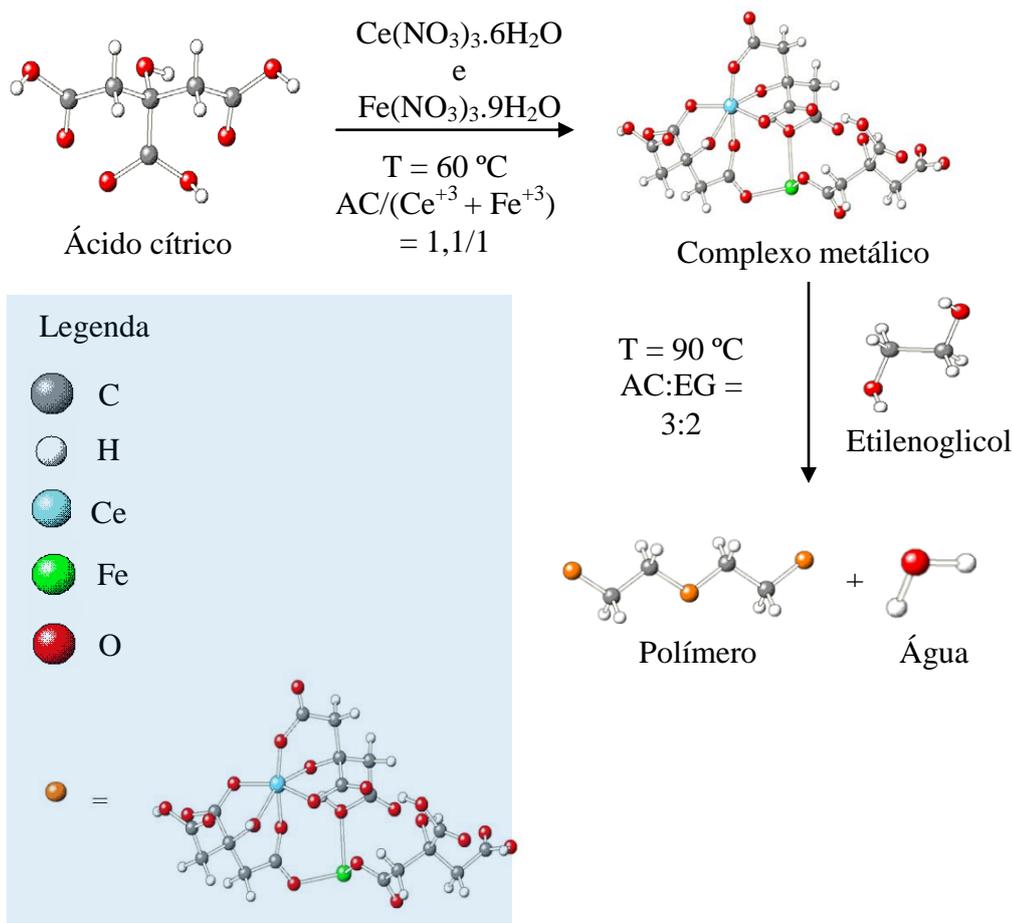


Figura 3.1 – Esquema reacional da síntese das resinas poliméricas precursoras dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ pelo método de Pechini. Adaptado de MELO (2007).

A Tabela 3.1 reporta as principais especificações dos reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Reagente	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)
Nitrato de cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,0	434,22
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Acros	99,0	404,00
Ácido cítrico (AC)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	99,5	192,13
Etilenoglicol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Tedia	99,0	62,07

A resina polimérica foi seca a $110\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 12 horas com o objetivo de se eliminar a água produzida na reação de poliesterificação e retida em sua estrutura. Após a secagem, a resina foi macerada com gral e pistilo e submetida à etapa de calcinação em um procedimento com duas rampas de aquecimento em forno mufla para

a formação do óxido misto. A Figura 3.2 esquematiza o procedimento de calcinação empregado.

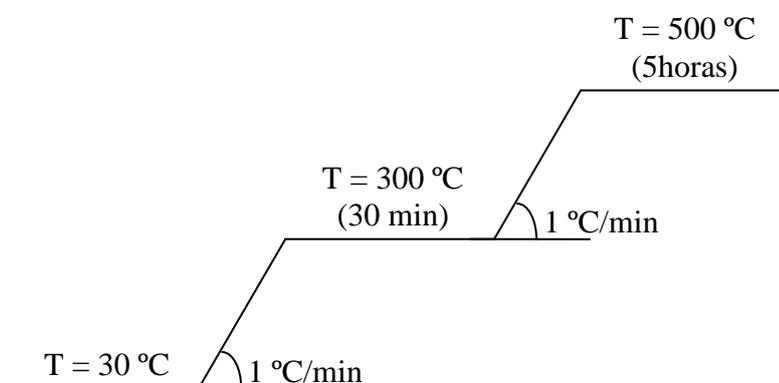


Figura 3.2 – Procedimento de calcinação das resinas poliméricas com duas rampas de aquecimento para a obtenção dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

A primeira etapa da calcinação consistiu de aquecimento das resinas poliméricas da temperatura ambiente a 300 °C à taxa de 1 °C/min. As resinas foram então mantidas a 300 °C por 30 minutos. Em seguida, na segunda rampa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 500 °C, com a mesma taxa de aquecimento, e mantida constante por 5 horas. A metodologia do procedimento de calcinação foi estabelecida com base nos resultados de ATG dos polímeros.

3.1.2 Síntese do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$

Nanopartículas de ouro foram depositadas sobre o óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. Este óxido foi escolhido para a deposição por ter apresentado o melhor desempenho catalítico na reação de redução de NO por CO em comparação aos demais óxidos. A deposição foi realizada pelo método coloidal, também conhecido como imobilização por sol. O teor nominal de ouro foi de 1% m/m em relação ao suporte.

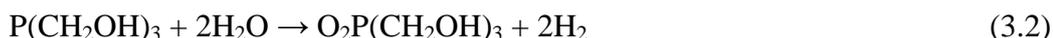
Este método possui duas etapas principais: a síntese das nanopartículas de ouro e a posterior deposição sobre o suporte. A metodologia de síntese das nanopartículas teve como base o trabalho de DUFF *et al.* (1993). Trata-se da redução química de Au^{+3} a Au^0 em solução aquosa para originar agregados ou átomos dispersos no solvente. Devido ao diminuto tamanho dos aglomerados obtidos, esses sistemas são conhecidos como

soluções coloidais aquosas (hidrossóis). De acordo com DUFF E BAIKER (1993), sóis de metais podem fornecer sistemas com estreita distribuição de tamanho, os quais podem ser depositados em diferentes suportes.

Para tanto, misturaram-se, em um béquer à temperatura ambiente e sob vigorosa agitação, 44 mL de água, 3 mL de uma solução 0,1 mol/L de NaOH e 1 mL de uma solução 50 mmol/L de cloreto de tetraquis(hidroximetil)fosfônio (*tetrakis(hidroxymethyl)phosphonium chloride*, THPC). Após 2 minutos sob intensa agitação, adicionaram-se à mistura 2 mL de uma solução 25 mmol/L de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O reagente THPC foi empregado neste trabalho, pois, além da capacidade de reduzir o Au^{+3} a Au^0 , também atua como agente estabilizante, impedindo a posterior coagulação das nanopartículas formadas em solução. O THPC é um sal organofosforado de fórmula $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{Cl}$ relativamente seguro, sem cheiro e disponível comercialmente em solução aquosa.

O mecanismo de redução do Au^{+3} por THPC não é conhecido, mas, segundo DUFF E BAIKER (1993), as seguintes etapas reacionais são prováveis de acordo com a química conhecida do THPC:



A etapa (3.1) consiste na geração do agente redutor ativo através da eliminação alcalina de uma molécula de formaldeído (CH_2O), o que justifica a utilização do NaOH neste trabalho. A etapa (3.2) representa a hidrólise da molécula de $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ com geração de H_2 , que seria o verdadeiro agente redutor dos íons Au^{+3} . HUESO *et al.* (2013) propuseram um mecanismo mais abrangente, esquematizado na Figura 3.3.

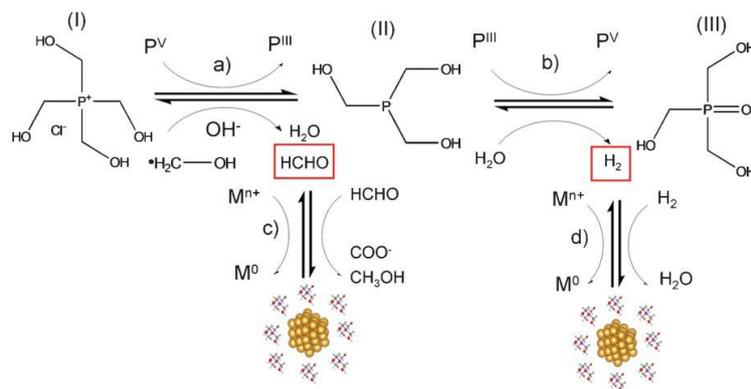


Figura 3.3 – Caminho reacional proposto para a síntese de hidrosol de nanopartículas metálicas de ouro através da utilização de THPC como agente redutor e estabilizante. Fonte: HUESO *et al.* (2013).

HUESO *et al.* (2013) propuseram, assim como DUFF E BAIKER (1993), que, em meio alcalino, a molécula de THPC (espécie I na Figura 3.3) é convertida em $P(CH_2OH)_3$ (espécie II), CH_2O e H_2O (etapa *a* na Figura 3.3), mas adicionalmente os autores sugeriram que a molécula de CH_2O , assim como o H_2 , também pode reduzir o Au^{+3} a Au^0 , transformando-se em metanol ou formiato (etapa *c*). A reação (3.2) corresponde à etapa *b* na Figura 3.3. Dessa forma, acredita-se que tanto H_2 quanto CH_2O são prováveis agentes redutores ativos envolvidos na redução do Au^{+3} .

O sol de ouro preparado neste trabalho foi mantido sob agitação e ao abrigo da luz por 10 minutos e então foi acidificado a pH 2 com H_2SO_4 e mantido sob agitação por mais 10 minutos para garantir a completa redução dos íons Au^{+3} a Au^0 . De acordo com RIBEIRO *et al.* (2008), a luz pode causar a auto-redução e a formação de *clusters* de ouro.

A etapa seguinte foi a deposição das nanopartículas de ouro sobre o óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, sendo o procedimento de deposição adaptado de GRUNWALDT *et al.* (1999). Enquanto se preparava o sol de ouro, uma suspensão do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ em água (1% m/m) previamente acidificada a pH 2 foi mantida sob intensa agitação em um béquer. O sol de ouro foi então adicionado à suspensão do suporte e mantido sob vigorosa agitação por 15 minutos ao abrigo da luz para a imobilização das nanopartículas. Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo através de uma membrana de filtro de celulose (tamanho de poro de $0,45 \mu m$) e lavada com água por 3 vezes para a remoção dos íons Na^+ e Cl^- principalmente. A amostra obtida foi

submetida à secagem em estufa a vácuo a 50 °C por 15 horas e, na sequência, calcinada a 400 °C em fluxo de ar por 1 hora. O catalisador foi armazenado a 4 °C em geladeira e ao abrigo da luz.

A temperatura de calcinação empregada neste trabalho foi definida com base no trabalho de HARUTA *et al.* (1993). Os autores investigaram, através da técnica de EXAFS, a influência da temperatura de calcinação sobre a estrutura de catalisadores de ouro suportados em Fe₂O₃. Os resultados indicaram que, em temperaturas inferiores a 200 °C, o ouro existia na forma de espécies oxidadas similares ao Au₂O₃. A 300 °C as espécies oxidadas de ouro se decompunham, na sua maior parte, em espécies metálicas, enquanto que a 400 °C praticamente todas as espécies oxidadas de ouro haviam se decomposto em espécies metálicas.

Os reagentes utilizados na deposição das nanopartículas de ouro (AuNPs) sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} estão especificados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Reagentes utilizados na deposição das AuNPs sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}.

Reagente	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)
Ácido tetracloroáurico	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Aldrich	99,9	393,8
THPC	(HOCH ₂) ₄ P ⁺ Cl ⁻	Aldrich	---	190,6
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	99,0	40,0
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95,0	98,0

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Análise termogravimétrica simultânea (ATG)

O comportamento térmico das resinas poliméricas secas sintetizadas pelo método de Pechini foi analisado pela técnica de ATG em equipamento SDT Q600. Aproximadamente 10 mg de amostra foram submetidas a uma etapa de aquecimento da temperatura ambiente a 700 °C à taxa de 20 °C/min em 100 mL/min de ar sintético. Oxalato de cálcio (CaC₂O₄) foi empregado como material de referência. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada por FRX em equipamento Rigaku RIX 3100 equipado com tubo de raios X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com massa de aproximadamente 400 mg sem pré-tratamento.

3.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini foram identificadas por DRX antes e após a deposição das nanopartículas de ouro (AuNPs). Utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre ($CuK\alpha \lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Os difratogramas foram adquiridos no intervalo de ângulo de Bragg de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo. Os tamanhos de cristalito foram determinados por meio da equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (3.3)$$

em que d é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda utilizado na análise (ambos possuem a mesma unidade de medida), k é uma constante (constante de Scherrer), que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), ϕ representa o ângulo de difração em radianos e L é a largura do pico à meia altura.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Os difratogramas foram refinados segundo a metodologia de Rietveld com o objetivo de se obter informações referentes às mudanças estruturais causadas pela introdução do ferro (Fe) na rede cristalina do CeO_2 . Os refinamentos foram realizados com a utilização do *software* Fullprof Suite®.

O método de Rietveld é reconhecido como uma importante ferramenta para análise de difratogramas de materiais cristalinos na forma de pó. Este método compara o difratograma experimental obtido com um difratograma teórico simulado através da introdução direta de dados cristalográficos, como simetria do grupo espacial, posições atômicas e parâmetros de rede. O refinamento está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada para cada ponto do padrão de difração (método dos mínimos quadrados) (SANTOS *et al.*, 2011). O erro residual minimizado pelo método é calculado pela Equação (3.4).

$$S_y = \sum_i w_i \cdot (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (3.4)$$

em que S_y é a função de resíduos, I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e w_i é o fator de ponderação ($w_i = 1/I_{obs}$).

Dentre as diversas vantagens deste método de refinamento, destacam-se (WEBLER, 2011):

- (a) Análise simultânea de diversas fases presentes em uma amostra;
- (b) Precisão nos parâmetros de rede;
- (c) Análise quantitativa das fases presentes na amostra;
- (d) Determinação do tamanho médio de cristalito e microdeformações na rede cristalina.

A qualidade do ajuste do perfil calculado aos dados experimentais é medido por um conjunto de fatores definidos abaixo:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (3.5)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i \cdot |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \cdot \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (3.8)$$

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = S^2 \quad (3.9)$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{calc})|}{\sum_k |I_k(\text{obs})|} \quad (3.10)$$

R_p = fator de perfil

R_{wp} = fator de perfil ponderado

R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado

S = qualidade do ajuste (*goodness of fit*)

χ_v^2 = qui quadrado reduzido

R_B = fator de Bragg

em que y_i são os dados experimentais, $y_{c,i}$ os valores calculados e $n-p$ representa os graus de liberdade do sistema (n é o número total de pontos usados no refinamento e p é o número de parâmetros refinados). $I_k(\text{obs})$ e $I_k(\text{calc})$ são as intensidades integradas observadas e calculadas, respectivamente, correspondentes à k -ésima reflexão.

A verificação da convergência do refinamento é realizada através da análise do valor de R_{wp} . Este é o melhor índice para se avaliar o progresso do refinamento, pois traz em seu numerador a função que está sendo minimizada. R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} (MOTA, 2008). Os valores de R_{wp} devem estar na faixa de 2 a 10% para um ajuste ser considerado adequado, já o parâmetro S deve estar próximo de 1 e os valores de χ_v^2 devem estar no intervalo de 1 a 1,3.

Valores de S menores do que 1 podem indicar que, devido a um tempo insuficiente de contagem ou a um número excessivo de parâmetros de refinamento, o ajuste da radiação de fundo não está adequado, enquanto valores de S acima de 1,5 podem indicar que o modelo de refinamento não é adequado ou que exista um mínimo local para a função de minimização (MOTA, 2008). O fator de Bragg (R_B) avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (WEBLER, 2011). Na verdade, este é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural visto que a intensidade integrada está relacionada à estrutura cristalina (CASALI, 2005).

3.2.4 Caracterização Textural

A determinação das propriedades texturais dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foi realizada através da fisissorção de nitrogênio (N_2) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K). As análises foram efetuadas em equipamento ASAP modelo 2000 (Micrometrics[®]) com a utilização de aproximadamente 600 mg de amostra.

O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg durante 24 horas para eliminação de água fisissorvida. Em seguida, realizou-se a análise propriamente dita, etapa em que foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção através da variação da pressão parcial de N_2 .

De posse das isotermas, as áreas específicas foram calculadas pelo método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção de N_2 pelo método B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda).

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foi examinada por MEV em microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) da FEI Company, modelo Quanta 400 com tensão de aceleração de 30 kV. As imagens foram obtidas por um detector de elétrons secundários.

Análises de MEV com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) foram realizadas para se investigar a distribuição espacial dos elementos nas amostras e

obter informações semi-quantitativas acerca da composição química superficial das amostras.

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Análises de HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*) foram realizadas para verificação das mudanças causadas pela incorporação de Fe na rede cristalina do CeO₂ e para a determinação do tamanho, forma e dispersão das nanopartículas de ouro depositadas sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}.

Trata-se de uma técnica de fundamental importância para este trabalho visto que apenas partículas com diâmetro médio inferior a 10 nm possuem atividade catalítica considerável. Análises de HRTEM permitiram analisar a amostra em escala atômica, enquanto a técnica de HAADF (*high-angle annular dark-field*) foi particularmente útil para identificação das nanopartículas de ouro. HAADF é realizada em modo STEM (*scanning transmission electron microscopy*) e é muito sensível às variações no número atômico dos átomos nas amostras (imagens de contraste Z). Dessa forma, é possível distinguir as nanopartículas de ouro (pontos brilhantes nas imagens) do suporte (regiões mais escuras). Análises de EDS também realizadas em modo STEM permitiram obter a distribuição dos elementos na amostra.

Todas as análises de HRTEM foram realizadas em equipamento FEI TITAN G2 80-200 equipado com sistema de EDS Bruker CHEMSTEM com quatro detectores operado a 200 kV pertencente ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ. A preparação das amostras consistiu em suspendê-las em etanol e sonificá-las durante 15 minutos. Na sequência, uma gota da suspensão foi pingada sobre um filme de carbono depositado sobre uma grade de cobre.

O diâmetro médio, o diâmetro médio superficial e a dispersão das nanopartículas de ouro foram calculados, respectivamente, pelas Equações (3.11), (3.12) e (3.13):

$$d = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \quad (3.11)$$

$$d_s = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (3.12)$$

$$D(\%) = \frac{100}{d_s} \quad (3.13)$$

em que d é o diâmetro médio das nanopartículas de ouro; d_s , o diâmetro médio superficial; D , a dispersão; n_i é o número de partículas analisadas, e d_i , o diâmetro individual das partículas analisadas. As medições dos diâmetros de partícula foram realizadas com o auxílio do *software* Image-Pro Plus 6.0.

3.2.7 Espectroscopia Raman

A presença de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio) nos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foi investigada por espectroscopia Raman em aparato LabRam HR-UV800 Jobin-Yvon equipado com detector *Charge-coupled device* (CCD) resfriado a -70 °C e microscópio Olympus BX41 com lentes objetivas de 10, 50 e 100X. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$, com filtro D1 e lente de aumento de 100X através do emprego de um *laser* de He/Ne ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$).

3.2.8 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS UV-Vis)

A técnica de DRS UV-Vis foi empregada com o objetivo de se identificar o estado de coordenação das espécies (Ce e Fe) e para estimar a *band gap* dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. As análises foram realizadas em equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Martins. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, compreendendo, dessa forma, as regiões do visível e do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético.

O equipamento fornece, como dados de saída, os valores de absorvância *versus* comprimento de onda. Estes valores foram primeiramente corrigidos através da subtração do espectro de DRS da amostra de referência ($BaSO_4$) e, em seguida, transformados em valores de refletância, através da Equação (3.14).

$$R = 10^{-A} \quad (3.14)$$

em que A é a absorvância corrigida e R , a refletância.

A função Schuster-Kubelka-Munk (SKM), expressa pela Equação (3.15), foi empregada para apresentar os espectros.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (3.15)$$

em que $F(R)$ é a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM).

As curvas $F(R)$ foram deconvoluídas por meio de ajustes gaussiano-lorentzianos através do *software* PeakFit[®] para se obter as contribuições dos diferentes estados de coordenação dos elementos.

3.2.9 Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

A técnica de EPR é muito apropriada para o estudo de defeitos como vacâncias, impurezas substitucionais ou intersticiais em sólidos uma vez que a maioria destes defeitos tem origem paramagnética. Esta técnica permite identificar íons de metais de transição e seus respectivos estados de oxidação além de fornecer informações a respeito da estrutura do sólido, da localização e simetria dos defeitos na rede cristalina (FERREIRA, 2013, FERREIRA, 2014). As análises de EPR foram realizadas em equipamento Bruker ESP 300E no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A frequência de radiação empregada foi de 9,79 GHz (Banda X) e a frequência de modulação foi de 100 kHz. As amostras foram inseridas em tubos de quartzo e analisadas à temperatura ambiente sem nenhuma etapa de pré-tratamento.

O fator-g foi calculado através da Equação (3.16).

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B} \quad (3.16)$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação empregada, μ_B é o magneton de Bohr e B representa o campo magnético aplicado.

3.2.10 Medidas de magnetização

Medidas de magnetização dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foram realizadas à temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM) Quantum Design modelo P525 no Instituto de Física (IF/UFRJ) com o intuito de se obter informações acerca da natureza magnética das diferentes amostras. O campo magnético aplicado foi variado de -50 a +50 kOe.

3.2.11 Espectroscopia Mössbauer

Neste trabalho, os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$) sem tratamento prévio foram analisados por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe à temperatura ambiente no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O objetivo das análises foi o estudo do ambiente químico do Fe nos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com diferentes concentrações de Fe.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica nuclear que fornece importantes informações sobre o estado de oxidação, campo magnético, simetria e vibração da rede cristalina de elementos como ferro, estanho, irídio, rutênio, antimônio, platina e ouro, apesar de ainda ser uma técnica pouco utilizada em catálise. Para a análise de um determinado elemento químico por espectroscopia Mössbauer, torna-se necessária a utilização de uma fonte de radiação gama (γ) do mesmo elemento.

A análise do Fe, elemento de interesse neste trabalho, foi realizada através da utilização de uma fonte de ^{57}Co . Este isótopo decai com uma meia-vida de 270 dias para um nível excitado do ^{57}Fe que, por sua vez, decai muito rapidamente (meia-vida de apenas 10^{-8} segundos) para o nível excitado requerido. A última etapa do decaimento emite radiação γ de aproximadamente 14,4 keV, que é utilizada na espectroscopia Mössbauer. Este processo é esquematizado na Figura 3.4.

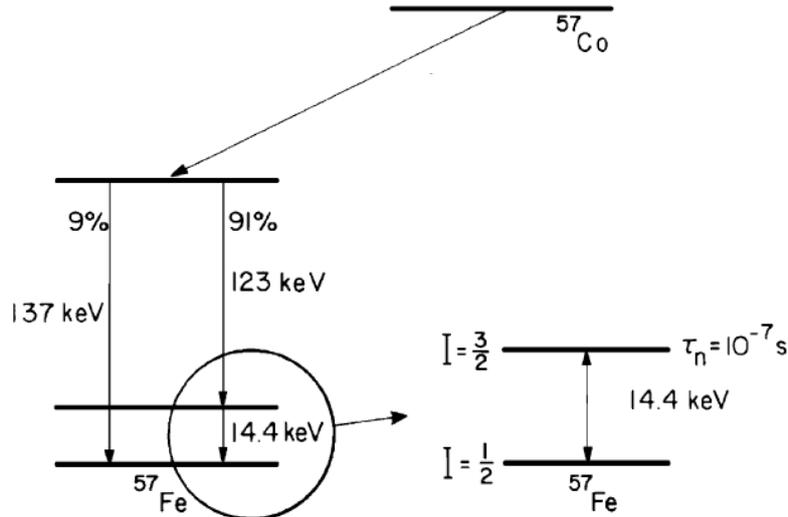


Figura 3.4 – Processo de decaimento do ^{57}Co a ^{57}Fe e emissão de radiação γ de aproximadamente 14,4 keV, utilizada na espectroscopia Mössbauer. Fonte: NIEMANTSVERDRIET (2007).

O elemento absorvedor e o elemento emissor (fonte), apesar de serem do mesmo material, podem possuir diferentes ambientes químicos, e, uma vez que o núcleo de um átomo é acoplado ao seu ambiente químico pelas chamadas interações hiperfinas, os níveis nucleares no absorvedor possuem energias ligeiramente diferentes do que no emissor. Dessa forma, a energia da radiação γ emitida não é exatamente igual à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental do núcleo do absorvedor, e o efeito Mössbauer não é observado. Torna-se necessário, portanto, variar a energia dos fótons, o que pode ser feito através do efeito Doppler. Movendo-se o absorvedor em relação ao emissor a uma velocidade v , a energia do fóton torna-se:

$$E(v) = E_0 \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (3.17)$$

em que $E(v)$ é a energia da radiação γ emitida pela fonte, v é a velocidade da fonte, E_0 é a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental do núcleo e c é a velocidade da luz.

A Figura 3.5 mostra um diagrama esquemático do efeito Doppler aplicado à espectroscopia Mössbauer. A velocidade da fonte em relação à amostra é variada (entenda-se que a energia da radiação emitida é variada - Equação 3.17). Enquanto a

velocidade da fonte não for a exata para promover a absorção da radiação pelo elemento analisado, o detector não registra variação na energia que é transmitida. No entanto, quando a velocidade da fonte for tal que permita a absorção da radiação γ pelo elemento, o detector registra uma diminuição na energia transmitida. No espectro Mössbauer, que consiste em um gráfico da intensidade da radiação γ transmitida pela amostra em função da velocidade v da fonte, a absorção da radiação pela amostra é registrada como um "pico negativo" centrado na velocidade de absorção (v_a).

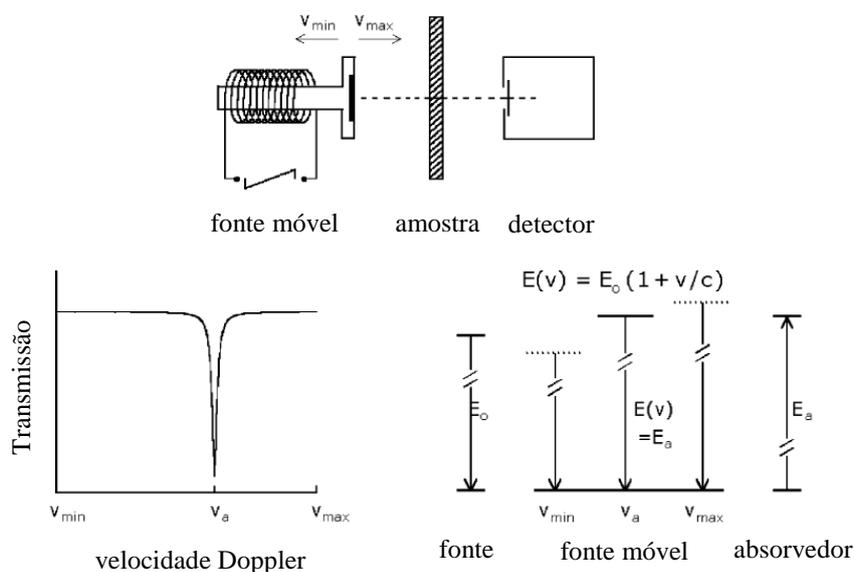


Figura 3.5 – Efeito Doppler aplicado à espectroscopia Mössbauer. Adaptado de NIEMANTSVERDRIET (2007).

A presença das interações hiperfinas, que acoplam o núcleo ao seu ambiente químico, torna o gráfico apresentado na Figura 3.5 mais complexo. São estas interações que fornecem as informações sobre o ambiente químico do elemento analisado. São três as principais interações hiperfinas:

(i) deslocamento isomérico (δ) - é consequência das interações coulombianas entre o núcleo positivamente carregado e os elétrons s . Este parâmetro é uma medida da densidade de elétrons s e fornece informações no que diz respeito ao estado de oxidação do elemento na amostra. É expresso em unidades de velocidade (mm/s). Este parâmetro é calibrado em relação à posição do pico de um material de referência, como Fe

metálico. No espectro Mössbauer, o deslocamento isomérico dá origem a um pico (Figura 3.6(a));

(ii) desdobramento quadrupolar (Δ) - é causado pela interação do momento de quadrupolo elétrico do núcleo com um gradiente de campo elétrico. Este gradiente pode ser gerado pela distribuição assimétrica de elétrons em camadas incompletas do átomo ou por cargas nos íons vizinhos. O efeito de um gradiente de campo elétrico sobre o espectro Mössbauer do Fe, na ausência de interações magnéticas, é mostrado na Figura 3.6(b). O pico se divide e forma um dubleto cuja distância é proporcional à magnitude do gradiente de campo elétrico no núcleo;

(iii) desdobramento magnético ou campo magnético hiperfino (H) (efeito de Zeeman) - surge da interação entre o momento dipolo magnético nuclear e o campo magnético no núcleo. Esta interação dá origem a seis transições, sendo a separação entre os picos no espectro (sexteto) (Figura 3.6(c)) proporcional ao campo magnético no núcleo.

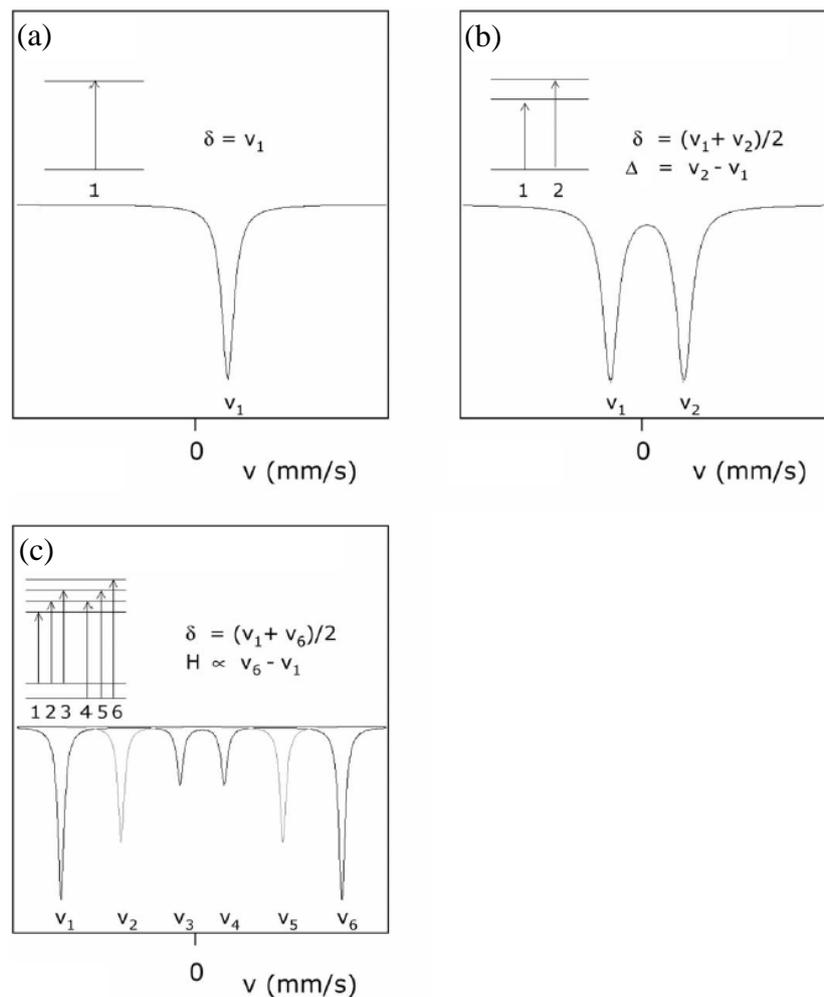


Figura 3.6 – Efeito das principais interações hiperfinas sobre os espectros Mössbauer do Fe: (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento quadrupolar, (c) desdobramento magnético. Adaptado de NIEMANTSVERDIET (2007).

Neste trabalho, a massa das amostras empregadas ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) foi de cerca de 120 mg. As medidas foram realizadas em geometria de transmissão padrão com emprego de uma fonte radioativa $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ com atividade nominal de 25 mCi em modo senoidal. Os espectros foram adquiridos por pelo menos três dias em espectrômetro com 512 canais, e a calibração da velocidade foi realizada à temperatura ambiente com uma folha de $\alpha\text{-Fe}$. O erro na velocidade da fonte é menor do que 1%. Dessa forma, todos os deslocamentos isoméricos reportados neste trabalho são dados em relação a $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente.

Algumas análises de espectroscopia Mössbauer também foram realizadas na Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina, com o intuito de se investigar o ambiente químico do Fe nos catalisadores após uma etapa prévia de redução a fim de

simular a condição dos catalisadores antes da reação. Os óxidos mistos $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ foram reduzidos a 350 °C em corrente de H_2 puro (50 mL/min) à taxa de aquecimento de 10 °C/min e então, resfriados à temperatura ambiente em atmosfera redutora. A aquisição dos espectros foi realizada dentro da própria célula de redução (especialmente desenhada conforme DE BERTI *et al.*, 2015), à temperatura ambiente sem que as amostras entrassem em contato com ar.

A configuração do espectrômetro utilizado na UNLP foi semelhante ao do CBPF (geometria de transmissão em espectrômetro com 512 canais). A fonte empregada também foi de $^{57}Co/Rh$, porém com atividade nominal de 50 mCi. A calibração da velocidade foi realizada com uma lâmina de α -Fe de 12 μm de espessura, sendo que todos os deslocamentos isoméricos são referidos a este padrão de α -Fe.

A análise dos espectros Mössbauer e a determinação dos parâmetros hiperfinos para os diferentes catalisadores foram realizadas através do método de ajuste baseado na função de Voigt estendida, desenvolvido por LAGAREC E RANCOURT (1997), com a utilização do *software* Recoil Spectral Analysis (LAGAREC E RANCOURT, 1998).

3.2.12 Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR foi utilizada com o intuito de se verificar a redutibilidade dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. As análises foram realizadas com aproximadamente 150 mg de amostra em um reator de quartzo aquecido por forno com controle de temperatura. O pré-tratamento consistiu de secagem a 300 °C sob vazão de 30 mL/min de argônio (Ar) por 1 hora à taxa de 10 °C/min e posterior resfriamento à temperatura ambiente em Ar.

A redução foi realizada através do aquecimento das amostras da temperatura ambiente a 1000 °C à taxa de 10 °C/min sob vazão de 30 mL/min de mistura 10% H_2/Ar . As amostras permaneceram na temperatura final durante 1 hora. O consumo de H_2 foi monitorado através de um detector de condutividade térmica (TCD).

3.2.13 Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

A determinação da capacidade de armazenamento de oxigênio (*Oxygen Storage Capacity*, OSC) dos catalisadores é de extrema importância neste trabalho visto que esta habilidade é desejada em reações do tipo redox, que é o caso da redução catalítica seletiva de NO por CO. As medidas de OSC foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a uma unidade dotada de forno com controle de temperatura acoplada, por sua vez, a um espectrômetro de massas quadrupolar Pfeiffer Vacuum.

Cerca de 150 mg das amostras foram inicialmente secas a 300 °C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em corrente de 60 mL/min de He, e então resfriadas à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram reduzidas a 350 °C por 1 hora sob vazão de 60 mL/min de H₂ (taxa de aquecimento de 10 °C/min). Ainda a 350 °C, as amostras foram mantidas por mais 1 hora sob corrente de He para limpeza, e então resfriadas à temperatura ambiente sob He.

O reator foi fechado e mantido dessa forma enquanto aguardava-se, no espectrômetro de massas, a estabilização do sinal $m/z = 32$ referente à mistura 5% O₂/He (60 mL/min). Após a estabilização do sinal, o reator foi aberto à mistura oxidante, e o sinal $m/z = 32$ foi monitorado até uma nova estabilização, correspondente ao término do consumo de O₂. Nesse momento, a mistura 5% O₂/He deu lugar à corrente de He (60 mL/min) para a realização da purga do reator durante 15 minutos. Em seguida, o reator foi novamente fechado. A mistura 5% O₂/He passou a ser novamente monitorada pelo espectrômetro de massas até uma nova estabilização do sinal ($m/z = 32$), e então admitida ao reator para se determinar o volume morto.

A quantificação do oxigênio armazenado pelas amostras foi realizada através do cálculo das áreas referentes às variações no sinal $m/z = 32$ nos espectros durante as duas passagens da mistura oxidante pelo leito catalítico. O oxigênio estocado é proporcional à diferença entre as duas áreas ($A_1 - A_2$).

Um pulso de He de volume conhecido (correspondente a 333 μmol nas CNTP) foi injetado no final dos experimentos. Este volume corresponde a uma "falta de oxigênio" de 16,65 μmol e resultou em uma área no sinal $m/z = 32$ (A_{pulso}). Dessa forma, o oxigênio consumido pôde ser calculado pela Equação (3.18):

$$OSC(\mu\text{molO}_2 / \text{g}) = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 16,65}{m \cdot A_{\text{pulso}}} \quad (3.18)$$

em que A_1 e A_2 são as áreas correspondentes à variação do sinal $m/z = 32$ registrada pelo espectrômetro de massas durante a primeira e a segunda passagem da mistura oxidante pelo leito catalítico, respectivamente, e m representa a massa de amostra utilizada.

3.2.14 Adsorção e dessorção de NO e CO

A interação das moléculas reagentes NO e CO com os catalisadores foi investigada por meio da adsorção e dessorção destas espécies acompanhada por espectrometria de massas. Inicialmente, cerca de 150 mg de amostra foram submetidas a um pré-tratamento de secagem a 300 °C sob vazão de He (60 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. As amostras foram então resfriadas à temperatura ambiente em atmosfera de He e, em seguida, reduzidas com H₂ puro (60 mL/min) a 350 °C por 1 hora. Após esse período, procedeu-se a purga do reator com He (60 mL/min) durante 1 hora a 350 °C, seguida de resfriamento à temperatura ambiente em He.

A adsorção de NO ou CO sobre os óxidos mistos se deu através da abertura do reator para as misturas comerciais 1% NO/He ou 5% CO/He (Linde Gases Industriais) na vazão de 60 mL/min à temperatura ambiente por 1 hora. O reator foi então purgado com He durante 15 minutos.

As análises de dessorção à temperatura programada (*Temperature Programmed Desorption*, TPD) foram realizadas através do aquecimento das amostras até 500 °C à taxa de 20 °C/min, permanecendo naquela temperatura por 1 hora, sob vazão de 60 mL/min de He. As análises foram realizadas em reator de quartzo na forma de "U" aquecido por forno com controle de temperatura em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar Pfeiffer Vacuum. Os sinais monitorados no espectrômetro durante as etapas de adsorção e dessorção de NO e CO são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Sinais monitorados durante as análises de adsorção e dessorção de NO e CO sobre os catalisadores por espectrometria de massas.

Espécie	Sinal monitorado (m/z)
NO	30
N ₂	28
N ₂ O	44;30
NO ₂	46;30
O ₂	32
CO	28
CO ₂	44;28
H ₂ O	18

Para a quantificação dos gases adsorvidos e dessorvidos, foram injetados pulsos de quantidades conhecidas dos gases, sendo que os cálculos levaram em consideração a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto na área de outros compostos com mesma razão m/z.

3.2.15 Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

A análise de DRIFTS permite obter informações acerca das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores durante uma reação química, bem como a identificação de espécies intermediárias e gasosas. A refletância difusa mede a energia espalhada de forma difusa após a interação de uma matriz descontínua com a radiação eletromagnética na região do infravermelho (SCHMAL, 2011).

As análises de DRIFTS foram conduzidas em aparato Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução espectral de 4 cm⁻¹), com detector MCT-A resfriado com nitrogênio líquido, equipado com uma câmara de refletância difusa para tratamento a alta temperatura (Spectra-Tech) e janela de ZnSe.

Os objetivos das análises de DRIFTS foram a identificação das espécies adsorvidas na superfície dos catalisadores durante as reações e a avaliação da modificação das espécies superficiais causada pela incorporação de Fe nas amostras, pela deposição das nanopartículas de ouro e também pela mudança da temperatura

reacional e, dessa forma, contribuir para a proposição de uma rota reacional para a redução de NO por CO.

As análises foram realizadas com os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, $x = 0; 0,1$ e $0,2$, além do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. As amostras foram submetidas a uma etapa de pré-tratamento, que consistiu de secagem a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em He (40 mL/min) e redução a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em H_2 puro (40 mL/min). Após o pré-tratamento, a câmara foi purgada com He a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e então resfriada à temperatura ambiente.

Para as análises de DRIFTS simulando as reações catalíticas, empregaram-se vazões de 45 mL/min de uma mistura de NO e CO diluída em He, na proporção de NO:CO de 1:1 ($37,5\text{ mL/min}$ de mistura 1% NO/He e $7,5\text{ mL/min}$ de 5% CO/He), e a câmara foi mantida aberta, ou seja, a análise foi realizada em fluxo. Os espectros foram adquiridos nas temperaturas de $30, 50, 100, 150, 200, 250, 300$ e $350\text{ }^\circ\text{C}$ após 5 e 15 minutos da admissão dos gases na câmara.

Espectros de DRIFTS para as adsorções individuais dos gases NO ou CO sobre as amostras $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ também foram coletados à temperatura ambiente, mas com a câmara fechada após 1, 15 e 30 minutos da admissão dos gases (a fim de facilitar a identificação das espécies adsorvidas). A etapa de pré-tratamento dessas amostras foi a mesma utilizada para as análises em fluxo. As vazões utilizadas, neste caso, foram de 40 mL/min de mistura 5% CO/He (para adsorção de CO) e 40 mL/min de mistura 1% NO/He (para adsorção de NO).

3.3 Avaliação catalítica

3.3.1 Unidade de testes catalíticos

Os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva de NO empregando-se CO como agente redutor em reator de vidro com formato de "U" acoplado a um forno resistivo com programador de temperatura do tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo). Um termopar instalado na parede externa do reator na altura do leito catalítico foi empregado para a leitura da temperatura do meio reacional.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica com 75 mg de catalisador (granulometria entre 106 e 177 μm) diluídos com sílica gel inerte previamente tratada (Sigma-Aldrich, tamanho de poro de 150 Å, 106-177 μm , calcinada a 700 °C por 3 horas à taxa de 5 °C/min em forno mufla em ar estático) na proporção mássica catalisador:inerte de 1:5 (diluição interpartícula).

O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem (300 °C, 1 hora, 10 °C/min) com 50 mL/min de He, seguida por redução (350 °C, 1 hora, 10 °C/min) sob vazão de 50 mL/min de H₂. Após a redução, as amostras foram mantidas por 1 hora a 350 °C em He (50 mL/min) e posteriormente resfriadas à temperatura ambiente ainda em atmosfera inerte para limpeza do reator.

A vazão total dos gases utilizada nas avaliações catalíticas foi de 75 mL/min de uma mistura 0,5% v/v de NO, 0,5% v/v de CO e balanço em He, que resulta em um GHSV de 60.000 mL/(g_{cat}.h), onde GHSV = *gas hourly space velocity*, i.e., velocidade espacial padronizada por massa de catalisador (ao invés de leito catalítico). Os gases reagentes são provenientes de misturas comerciais 1% NO/He e 5% CO/He (Linde Gases Industriais). A unidade de testes catalíticos possuía controladores de vazão MKS conectados a um painel de controle MKS Type 247 com quatro canais para o controle da vazão dos gases reacionais. Os testes foram realizados da temperatura ambiente a 350 °C em intervalos de 50 °C a partir da temperatura de 50 °C.

3.3.2 Sistema de análise

Os gases efluentes das reações foram analisados simultaneamente por um cromatógrafo a gás Agilent modelo 7820A equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e por um analisador de gases TESTO modelo 350 XL.

Nas análises cromatográficas, os compostos O₂, N₂, NO, CO, N₂O e CO₂ foram separados por uma coluna capilar Supelco Mol Sieve 5A Plot, 30 m x 0,32 mm. Hélio (He) foi utilizado como gás de arraste. A programação de temperatura do forno cromatográfico está esquematizada na Figura 3.7. Inicialmente, o forno era mantido a 40 °C durante 10 minutos e então aquecido a 290 °C à taxa de 20 °C/min, permanecendo na temperatura final por 10 minutos. Desse modo, o tempo total de uma análise cromatográfica era de 32,5 minutos. Após esse período, o forno era resfriado à temperatura ambiente para dar início a uma nova análise.

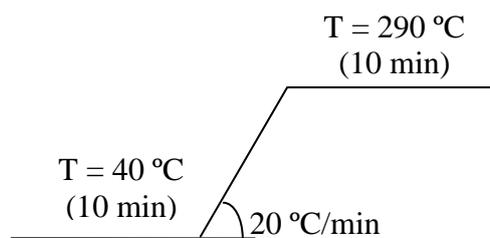


Figura 3.7 – Programação de temperatura do forno durante as análises cromatográficas.

A Tabela 3.4 sumariza os tempos de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Tabela 3.4 – Tempos de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Composto	Tempo de retenção (min)
O ₂	1,0
N ₂	3,0
NO	3,6
CO	6,6
N ₂ O	18,5
CO ₂	19,6

Cromatogramas típicos da análise são apresentados no Apêndice A.

No sistema cromatográfico, os gases efluentes das reações eram constantemente admitidos em uma válvula de 6 vias onde preenchiam um *loop* de 1 mL e eram exauridos do cromatógrafo, enquanto o gás de arraste He fluía pela válvula por outro caminho e seguia para a coluna capilar (posição de carregamento). A válvula era protegida por uma caixa aquecida a 150 °C.

Para analisar a amostra gasosa oriunda da reação, a válvula era movida para a posição de injeção, de forma que o gás de arraste carregava a amostra presente no *loop* para a coluna. A introdução da amostra na coluna era realizada por um injetor aquecido a 150 °C. A coluna admitia fluxo constante de 2 mL/min e o injetor operava em modo *split* (modo de divisão de amostra), sendo que a proporção entre as vazões da coluna e de purga foi definida como 1:5, dessa forma, a vazão de gás de arraste utilizado para diluir a amostra era de 10 mL/min.

Por fim, a detecção dos compostos era realizada por um TCD, que permanecia aquecido a 250 °C. A vazão do gás de referência (He) foi definida como 15 mL/min. O detector possuía um filamento, que era aquecido eletricamente, de forma a mantê-lo mais quente do que o corpo do detector. A temperatura do filamento era mantida constante enquanto as corrente de gás de arraste e de efluente da coluna passavam alternadamente por ele. A frequência de alternância entre as duas correntes foi mantida em 5 Hz. O cromatógrafo era conectado a um computador, em que a aquisição e o tratamento dos dados eram realizados através do *software* Agilent OpenLAB Control Panel.

O analisador de gases TESTO 350 XL, por sua vez, foi utilizado para a quantificação de NO_x (NO e NO₂), pois a detecção do NO₂ pelo método cromatográfico não foi possível. Além dos NO_x, o equipamento, mostrado na Figura 3.8, também analisava CO e O₂. A concentração dos compostos era determinada em tempo real por meio de um conjunto de células eletroquímicas.



Figura 3.8 – Analisador de gases TESTO modelo 350 XL equipado com células eletroquímicas capazes de determinar as concentrações de NO, NO₂, CO e O₂. Fonte: CONTROL ANALYTICS, INC., 2016.

Os gases efluentes do reator e que passavam constantemente pela válvula de 6 vias do cromatógrafo, preenchendo o *loop*, eram exauridos do cromatógrafo e direcionados para o analisador de gases TESTO. No entanto, como a vazão dos gases oriundos das reações era relativamente baixa, e o analisador só operava com vazões

superiores a 1000 mL/min, era necessário diluir o efluente reacional em uma outra corrente para se chegar à vazão total necessária de pelo menos 1000 mL/min. Esta diluição foi realizada com 1080 mL/min de N₂. A mistura do efluente com o N₂ foi realizada por meio de uma conexão em formato de "T" na entrada do equipamento de análise.

As medições realizadas pelo equipamento TESTO compreenderam a concentração dos gases NO, NO₂ e CO (em ppmv) e de O₂ (em porcentagem volumétrica), além da vazão de entrada (em L/min). Os dados gerados pelo equipamento eram adquiridos pelo *software* Testo easyEmission 2.7 através de uma interface TESTO/PC realizada por meio de cabo RS232.

A unidade de testes catalíticos e o sistema de análise são apresentados na Figura 3.9.

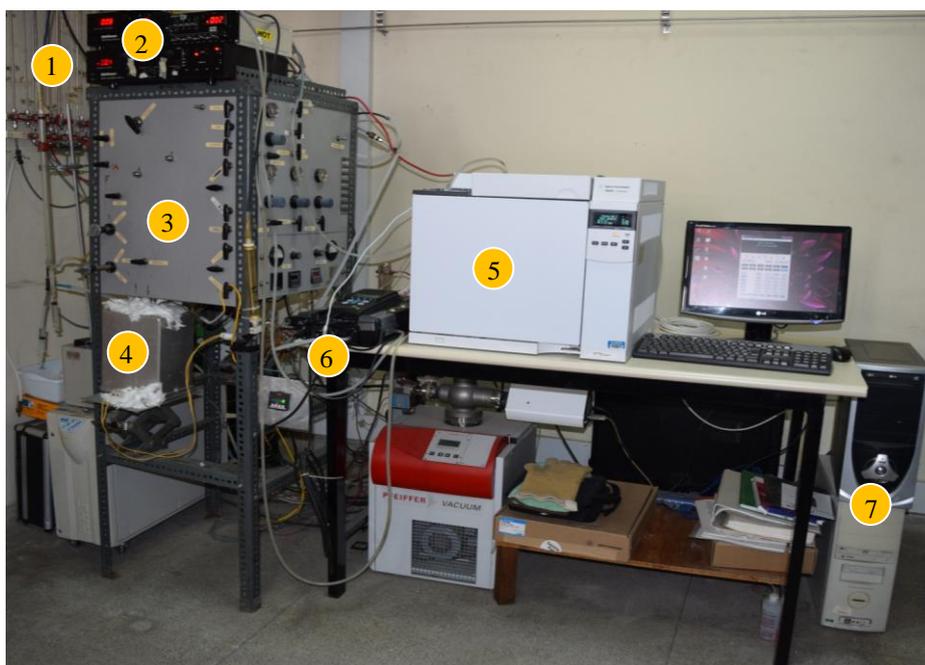


Figura 3.9 – Unidade de testes catalíticos e sistema de análise de gases composto por cromatógrafo a gás Agilent modelo 7820A e analisador de gases TESTO modelo 350 XL instalado no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

Os seguintes componentes são destacados na Figura 3.9:

- 1 – painel de gases (linhas e válvulas de alimentação)
- 2 – controlador de vazão MKS conectado a um painel de controle MKS Type 247
- 3 – painel de válvulas
- 4 – reator de vidro inserido no forno resistivo
- 5 – cromatógrafo a gás Agilent modelo 7820A
- 6 – analisador de gases TESTO modelo 350 XL
- 7 – computador para aquisição e tratamento dos dados

3.3.3 Cálculos de conversão e seletividade

As conversões de NO e de CO foram calculadas através dos dados obtidos pelo analisador de gases TESTO 350 XL, enquanto as seletividades a N₂ e a N₂O foram determinadas pelas análises cromatográficas.

Os cálculos das conversões de NO e de CO foram realizados através da Equação (3.19):

$$X_i(\%) = \left(1 - \frac{VT_F \cdot C_{i,F}}{VT_I \cdot C_{i,I}} \right) \cdot 100 \quad (3.19)$$

onde X_i é a conversão do composto i (NO ou CO), VT_F e VT_I são as vazões totais (em L/min) do efluente reacional (saída) e da carga (alimentação), respectivamente, analisadas pelo TESTO 350 XL durante a análise. $C_{i,F}$ e $C_{i,I}$ representam as concentrações das espécies i (em ppmv) no efluente reacional e na carga, respectivamente, determinadas pelo analisador de gases.

As áreas dos picos cromatográficos referentes aos compostos de interesse foram calculadas e corrigidas pelos respectivos fatores de resposta obtidos do trabalho de DIETZ III (1967).

A seletividade a N₂ foi calculada através da Equação (3.20):

$$S_{N_2} (\%) = \frac{A_{N_2}}{A_{N_2} + A_{N_2O}} \cdot 100 \quad (3.20)$$

em que S_{N₂} representa a seletividade a N₂ e A_{N₂} e A_{N₂O} são, respectivamente, as áreas corrigidas dos picos de N₂ e N₂O nos cromatogramas.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Síntese dos catalisadores

Os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas (a 300 por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas) são apresentados na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas. Da esquerda para a direita, $x = 0$; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20.

A céria se apresenta como um sólido amarelo pálido devido às transferências de carga $O^{-2} \leftarrow Ce^{+4}$ (RAO E MISHRA, 2003), porém, à medida que o teor de Fe aumenta, os óxidos mistos se tornam mais escuros, tendendo para a cor marrom. Esta observação visual será explicada posteriormente por meio de análises de DRS UV-Vis (seção 4.2.4).

Nanopartículas de ouro foram depositadas sobre o suporte $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ pelo método coloidal. O teor nominal de ouro foi de 1% m/m em relação ao suporte. Destaca-se que, durante a preparação do sol de ouro, a adição da solução de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ à solução de THPC em meio básico rapidamente levou à formação de um

sol com partículas de ouro muito pequenas, o que foi evidenciado pela mudança de cor da mistura para um vermelho escuro poucos segundos após o contato dos reagentes.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Termogravimetria e composição química

Esta seção tem como objetivo estudar o comportamento termogravimétrico das resinas poliméricas sintetizadas pelo método de Pechini para a determinação de uma metodologia adequada para a calcinação das amostras com o intuito de se obter os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ não sinterizados e livres de nitratos e material orgânico. Ademais, apresenta-se a composição química dos catalisadores sintetizados neste trabalho. Para atingir estes objetivos, recorreu-se às seguintes técnicas de caracterização:

- Análise termogravimétrica simultânea (ATG)
- Fluorescência de raios-X (FRX)

Os precursores catalíticos obtidos na forma de resinas poliméricas durante o procedimento de síntese (método de Pechini) contêm uma grande quantidade de material orgânico, que precisa ser eliminado através da calcinação. As análises de ATG das resinas, neste sentido, indicam as faixas de temperatura de decomposição dos polímeros, permitindo, dessa forma, a determinação das temperaturas apropriadas de calcinação. Os resultados de ATG são mostrados na Figura 4.2 e na Tabela 4.1.

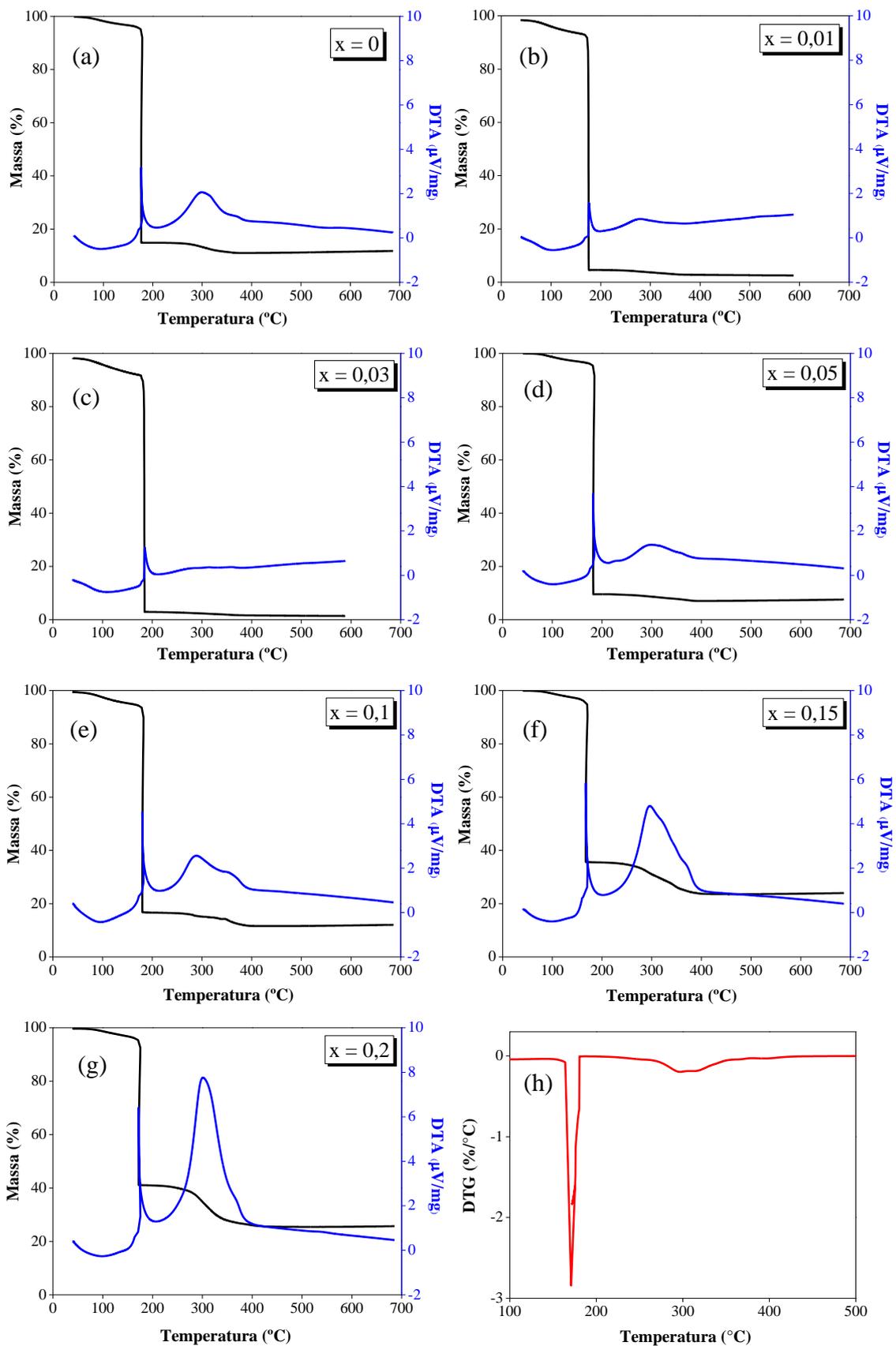


Figura 4.2 – (a)-(g) Perfis de perda de massa (em preto) dos precursores poliméricos dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e perfis de DTA (em azul), que representam a diferença de temperatura entre o catalisador e a amostra de referência, (h) Perfil de DTG do precursor polimérico do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

Tabela 4.1 – Dados de perda de massa e temperatura durante os experimentos de ATG dos precursores poliméricos dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	1ª região de perda de massa (80 - 200 °C)			2ª região de perda de massa (200 - 400 °C)		Perda de massa total (%)
	Perda de massa (%)	Pico de DTG (°C)	Pico de DTA (°C)	Perda de massa (%)	Pico de DTA (°C)	
x = 0	85,1	175	176	3,9	299	89,0
x = 0,01	95,4	173	176	1,8	280	97,2
x = 0,03	97,0	183	185	1,4	*	98,4
x = 0,05	90,4	181	182	2,5	300	92,9
x = 0,1	83,3	179	180	5,1	289	88,4
x = 0,15	64,5	170	167	11,9	296	76,4
x = 0,2	59,0	171	172	15,6	301	74,6

* Não identificado

De acordo com os perfis de ATG dos precursores mostrados na Figura 4.2, foram verificadas duas regiões de perda de massa: a primeira em torno de 180 °C e a segunda entre 230 e 400 °C (menos intensa do que a primeira região). Para temperaturas menores do que 180 °C, a perda de massa é atribuída à eliminação de água, enquanto que, para temperaturas maiores do que 180 °C, a diminuição da massa está relacionada à decomposição dos componentes orgânicos da resina polimérica (POPA E KAKIHANA, 2002).

A Tabela 4.1 mostra que a perda de massa do precursor do CeO_2 na primeira região é de aproximadamente 85%. Este valor inicialmente aumenta com a incorporação de Fe, chegando a 97% para $x = 0,03$ e, a partir deste teor, a perda de massa nesta região diminui, alcançando 59% para $x = 0,2$. Uma tendência oposta foi observada para a segunda região, em que a perda de massa diminui de 3,9% ($x = 0$) para 1,4% ($x = 0,03$) e, a partir de $x = 0,05$, a perda de massa aumenta, chegando a 15,6% para $x = 0,2$. Estes resultados sugerem que a presença de Fe dificulta a eliminação do material orgânico presente na resina polimérica, deslocando a decomposição de uma quantidade significativa da amostra para a faixa de temperatura de 250 - 350 °C. Por este motivo, a temperatura de 300 °C foi escolhida para a primeira etapa do procedimento de calcinação com o objetivo de se eliminar a maior parte dos compostos orgânicos.

Os perfis de DTG e DTA são muito similares para a primeira região de perda de massa e provavelmente podem estar associados ao mesmo fenômeno exotérmico (queima do material orgânico). Por outro lado, estes perfis são muito diferentes na segunda região, para a qual os picos de DTA permanecem praticamente na mesma

posição (em torno de 300 °C) e possivelmente representam a cristalização do material na estrutura óxida. Não há, no entanto, uma definição dos picos de DTG, pois a perda de massa é muito distribuída ao longo desta região, como pode ser visto no perfil de DTG do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ apresentado na Figura 4.2(h).

A segunda região de perda de massa pode estar relacionada à eliminação de espécies de nitratos e carbonatos ou algum composto orgânico residual (POPA E KAKIHANA, 2002). Dessa forma, pode-se assumir que há dois eventos termogravimétricos na faixa de 230 - 400 °C, que são a cristalização do material e a eliminação de nitratos, carbonatos e material orgânico residual da estrutura.

Os perfis de DTA indicam um comportamento exotérmico para todas as amostras. A exotermicidade inicialmente diminui com o teor de Fe até $x = 0,03$ e então aumenta para teores maiores de Fe. Dessa forma, a segunda etapa do procedimento de calcinação foi realizada a 500 °C com uma lenta taxa de aquecimento (1 °C/min) a fim de se completar a eliminação dos compostos orgânicos e evitar a sinterização das partículas.

A composição química dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ após a calcinação das resinas poliméricas, e do catalisador 1% Au/ $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ foi determinada por FRX. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição química dos catalisadores calcinados.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Teor real dos metais (em base molar)		
	Ce	Fe	Au* (%)
	1-x	x	
x = 0	1,00	0,00	-
x = 0,05	0,95	0,05	-
x = 0,1	0,90	0,10	-
x = 0,15	0,85	0,15	-
x = 0,2	0,79	0,21	-
1% Au/ $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	0,79	0,21	0,9

*base mássica (100 x massa de Au/massa de óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$)

A Tabela 4.2 mostra que a composição química dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ está muito próxima do valor nominal, evidenciando que o ferro permanece na estrutura,

ou seja, não é perdido durante a preparação, o que possibilita inferir que o método de Pechini é realmente adequado para a síntese de óxidos mistos com estequiometria predefinida. O teor de Au também está próximo do valor nominal de 1%, sendo que a pequena diferença de 0,1% provavelmente está relacionada a erros de pesagem, de preparo das soluções visto que este elemento não foi detectado por espectrometria de UV-Vis no filtrado final durante a deposição das nanopartículas sobre o óxido misto e a erros intrínsecos da técnica de FRX.

Em resumo, nesta seção avaliou-se o comportamento termogravimétrico das resinas poliméricas sintetizadas pelo método de Pechini. Os resultados evidenciaram que os eventos térmicos e gravimétricos ocorrem em duas regiões de temperatura, sendo a primeira, em torno de 180 °C, atribuída à decomposição do material orgânico presente nas amostras (processo exotérmico). A segunda região de perda de massa (200 - 400 °C) provavelmente está associada à eliminação de espécies de nitratos, carbonatos e material orgânico residual, ao passo que o evento térmico, também exotérmico, verificado nesta região pode ter origem na cristalização nas fases óxidas.

O aumento do teor de Fe na matriz de CeO₂ dificultou a eliminação do material orgânico, deslocando a decomposição de uma parcela significativa da amostra para temperaturas mais elevadas. Por este motivo, decidiu-se realizar a calcinação em duas etapas (a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas) para a eliminação de todo material orgânico e, devido à elevada exotermicidade da reação de decomposição, optou-se por uma taxa lenta de aquecimento das amostras (1 °C/min) em todo o processo de calcinação. Todas as amostras obtidas por esta metodologia apresentaram composição química muito próxima ao valor nominal, sugerindo que o método de Pechini é adequado para a síntese de óxidos mistos com estequiometria predefinida.

4.2.2 Propriedades texturais e morfologia

Nesta seção, serão discutidas as propriedades texturais e a morfologia dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 e a 500 °C. Dessa forma, as técnicas de caracterização empregadas estão listadas a seguir:

- Fisissorção de N₂ a -196 °C
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C e a distribuição de tamanho de poros dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}. A Tabela 4.3 reúne as propriedades texturais dos óxidos sintetizados.

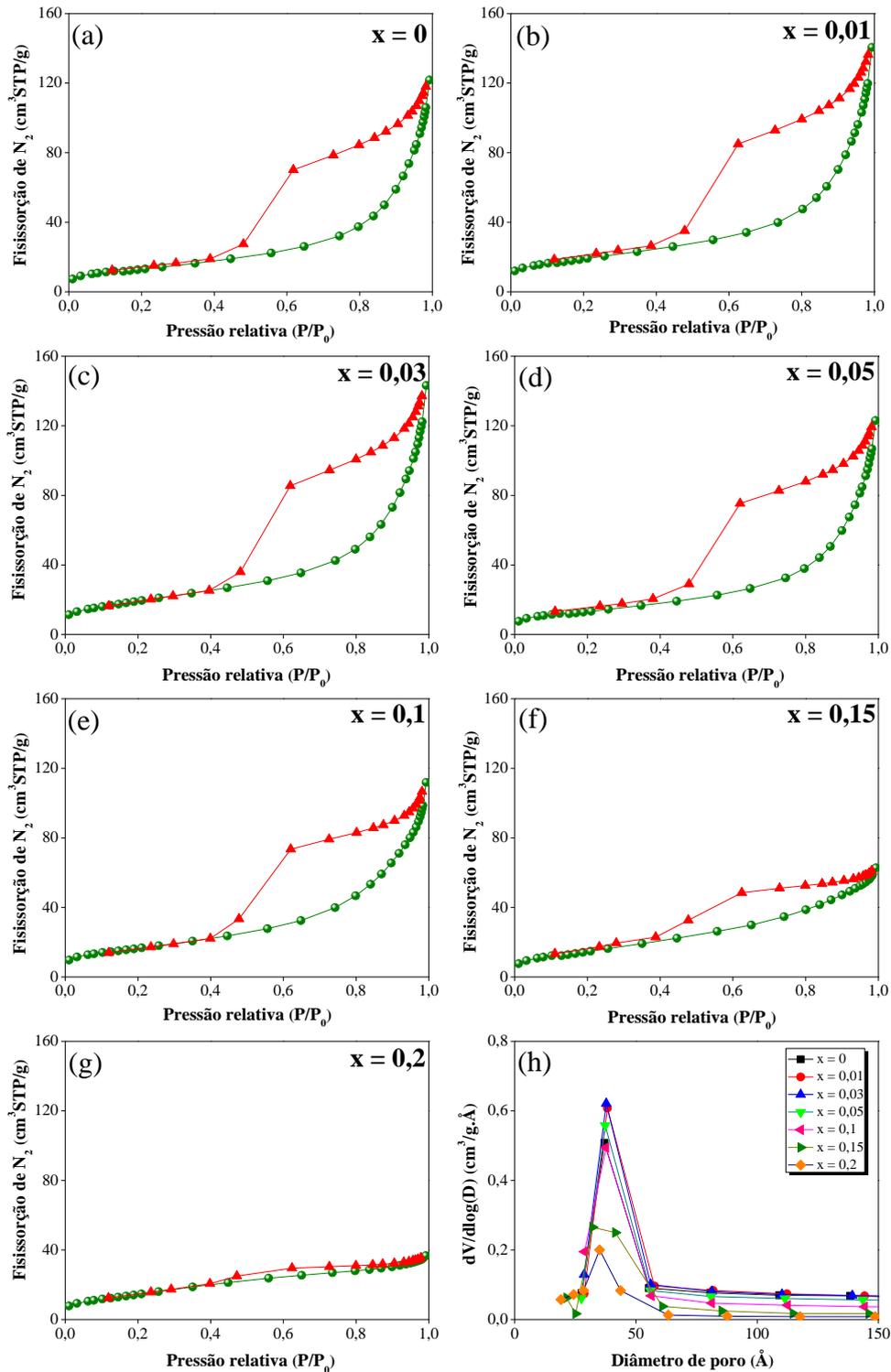


Figura 4.3 – (a)-(g) Isotermas de adsorção (●) e dessorção (▲) de N_2 a -196°C para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, (h) distribuição BJH de volume de poros.

Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ determinadas por fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Propriedades texturais		
	Área específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho médio de poro (Å)
x = 0	46	0,16	54
x = 0,01	67	0,18	55
x = 0,03	70	0,18	53
x = 0,05	47	0,16	52
x = 0,1	60	0,15	48
x = 0,15	53	0,09	44
x = 0,2	54	0,05	36

O formato das isotermas de fisissorção de N_2 (Figuras 4.3(a)-(g)) assemelha-se ao Tipo II da classificação da IUPAC, típico de sólidos macroporosos, no entanto esta constatação não está de acordo com a distribuição de tamanho de poros (Figura 4.3(h)). Macroporosidade não é uma característica esperada para os óxidos mistos sintetizados neste trabalho uma vez que os tamanhos de cristalito são relativamente pequenos conforme será mostrado posteriormente na seção 4.2.3 (Microestrutura). LAGUNA *et al.* (2011) reportaram o mesmo comportamento (Isotermas do Tipo II para nanopartículas de Ce-Fe sintetizadas pelo método de microemulsão e calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$). De acordo com estes autores, os perfis de fisissorção não estão relacionados à presença de macroporos, mas podem ser atribuídos à condensação de N_2 nos espaços interparticulares. Esta afirmação pode explicar o formato das isotermas obtidas neste trabalho.

A distribuição BJH de tamanho de poros (Figura 4.3(h)) indica um pico estreito centrado em torno de 40 Å (distribuição unimodal) para o CeO_2 e todos os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, o que os caracteriza como materiais mesoporosos (LEOFANTI *et al.*, 1998). O tamanho e o volume de poro diminuem com o aumento do teor de Fe.

A área específica do CeO_2 ($x = 0$), determinada pelo método BET, é de $46\text{ m}^2/g$. A inserção de Fe acarreta um aumento no valor da área para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,01$ e $0,03$, enquanto o óxido misto com $x = 0,05$ apresenta a mesma área específica do CeO_2 . O aumento do teor de Fe para $x = 0,1$ aumenta o valor da área específica para $60\text{ m}^2/g$. Aumentos posteriores no teor de Fe resultaram em uma

diminuição deste valor. A tendência geral encontrada na literatura (SHEN *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2014, SUDARSANAM *et al.*, 2014) aponta para um aumento no valor da área específica do CeO₂ quando dopado com Fe. De acordo com JAMPAIAH *et al.* (2013), o aumento da área específica do CeO₂ dopado é causado pela inibição do crescimento das partículas devido à interação entre a céria e o dopante. SHEN *et al.* (2013) reportaram um aumento na área específica do CeO₂ sintetizado pelo método do citrato e calcinado a 600 °C de 33 para 58 m²/g quando dopado com 10% molar de Fe.

REDDY *et al.* (2010) observaram uma tendência semelhante para o valor da área específica do CeO₂ dopado com Fe quando preparado por coprecipitação e calcinado a 550 °C a encontrada neste trabalho, ou seja, um aumento da área para concentrações molares de Fe de até 10% e diminuição do seu valor para concentrações maiores.

As imagens de MEV dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} com x = 0 e x = 0,2 são comparadas na Figura 4.4 para diferentes ampliações (2 mil e 50 mil vezes).

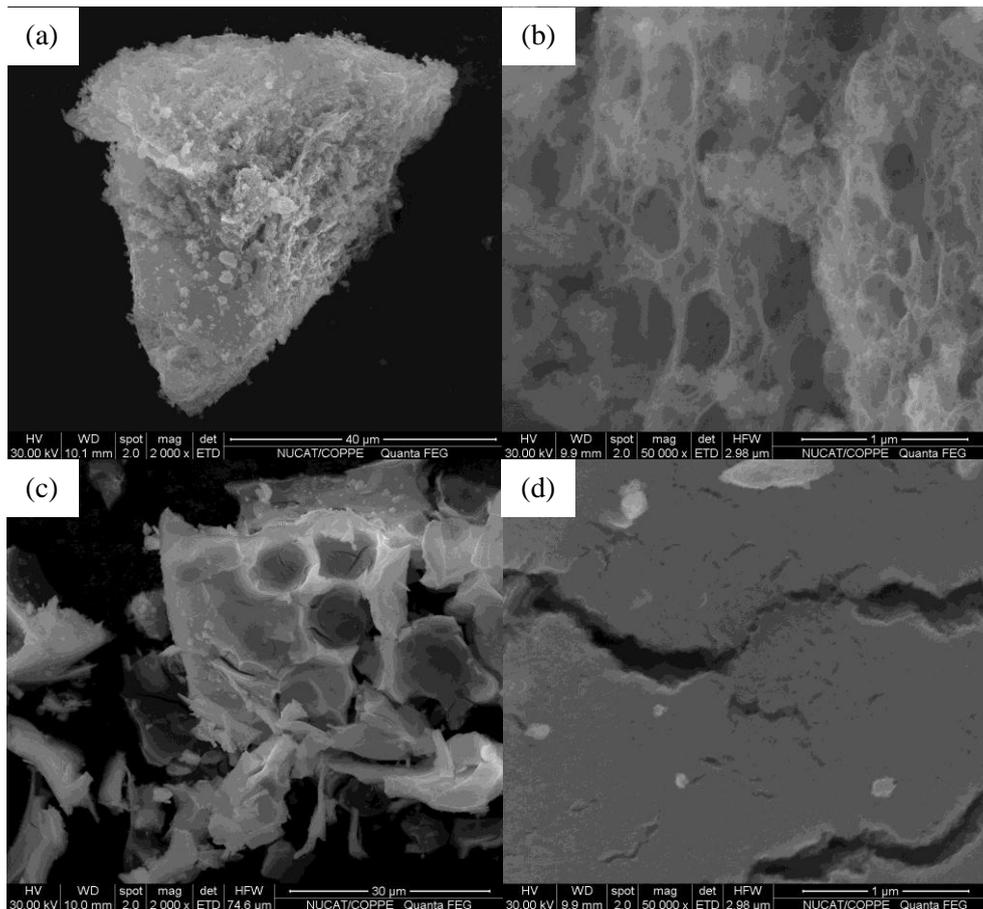


Figura 4.4 – Imagens de MEV dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini: (a) CeO_2 ($x = 0$) - ampliação de 2000 vezes, (b) CeO_2 - ampliação de 50000 vezes, (c) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ ($x = 0,2$) - ampliação de 2000 vezes, (d) $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ - ampliação de 50000 vezes.

A Figura 4.4 mostra que a incorporação de Fe na estrutura do CeO_2 modifica a sua morfologia. O CeO_2 ($x = 0$) obtido pelo método de Pechini apresenta um aspecto esponjoso, enquanto o óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ possui uma superfície mais lisa e compacta. Esta alteração morfológica pode explicar a diminuição do volume de poros evidenciada pela fisissorção de N_2 . As imagens apresentadas na Figura 4.4 são representativas da amostra como um todo uma vez que mais de 50 imagens foram obtidas para cada catalisador.

A Figura 4.5 apresenta as imagens da distribuição dos elementos Ce, Fe e O na superfície de uma partícula do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ obtidas por MEV-EDS.

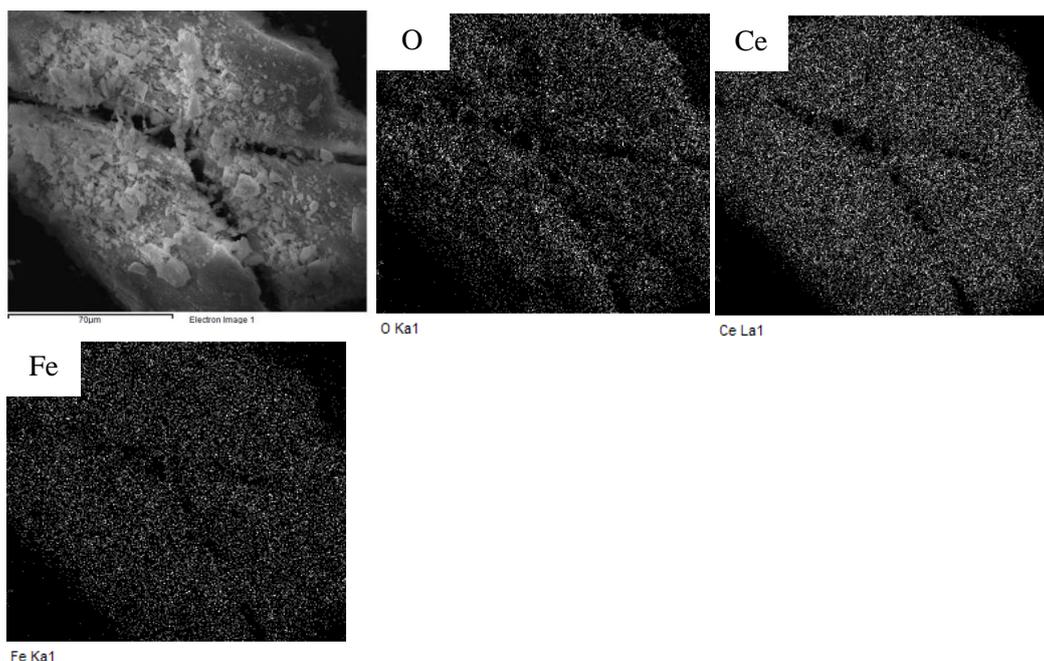


Figura 4.5 – Imagens de MEV-EDS do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ sintetizado pelo método de Pechini.

A Figura 4.5 sugere uma distribuição homogênea dos elementos na superfície da partícula analisada. Os resultados semiquantitativos das concentrações de Ce e Fe na superfície desta partícula são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Concentração relativa dos elementos Ce e Fe na superfície da partícula do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ determinada por MEV-EDS.

Elemento	Porcentagem molar (%)	Composição nominal (%)
Ce	81,4	80
Fe	18,6	20

A Tabela 4.4 mostra que os valores das concentrações relativas dos elementos Ce e Fe na superfície da partícula do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ analisada estão muito próximos dos valores nominais. Esta observação também foi constatada para os demais óxidos mistos através de análises de EDS. Estes resultados corroboram a adequabilidade do método de Pechini na obtenção de óxidos mistos com um fácil controle da estequiometria final, conforme sugerido por POPA E KAKIHANA (2002).

Portanto, esta seção mostrou que o CeO_2 e os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ possuem valor de área específica e tamanho de poro em torno de $45 - 70 \text{ m}^2/\text{g}$ e 40 \AA , respectivamente. O tamanho e o volume de poro diminuem com o aumento do teor de Fe, o que pode ser efeito da mudança da morfologia dos óxidos uma vez que o CeO_2 apresentou aspecto esponjoso, enquanto o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ se mostrou mais compacto.

4.2.3 Microestrutura

As seções anteriores mostraram que a presença de Fe causa mudanças no comportamento térmico, nas propriedades texturais e na morfologia do CeO_2 . Esta seção pretende, por sua vez, investigar as modificações estruturais resultantes da incorporação do dopante. Ademais, será analisada a morfologia e tamanho das nanopartículas de ouro.

As técnicas de caracterização empregadas nesta seção incluem:

- Difractometria de raios-X (DRX)
- Espectroscopia Raman
- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas do CeO_2 e dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Os picos de difração identificados estão relacionados a uma fase única, o CeO_2 (estrutura cúbica de face centrada e grupo espacial $Fm-3m$).

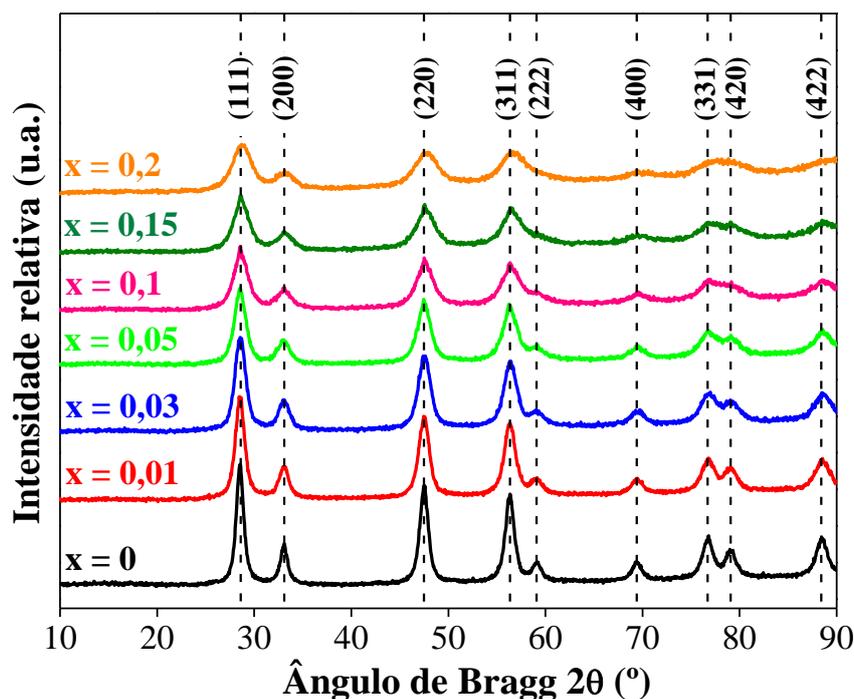


Figura 4.6 – Difractogramas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados em um procedimento com duas etapas (300 e 500 °C). As linhas verticais tracejadas indicam as posições dos picos de difração do CeO_2 (JCPDS34-0394).

A ausência de picos de difração associados a fases segregadas de Fe (Fe_2O_3 , por exemplo) sugere a formação de soluções sólidas $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ como fase única ou a presença de partículas muito pequenas de FeO_x indetectáveis nas medidas de DRX (BAO *et al.*, 2008) (ambas as hipóteses não são excludentes).

BAO *et al.* (2008) sintetizaram óxidos mistos Ce-Fe pelo método de coprecipitação e calcinaram as amostras a 650 °C. Os autores obtiveram soluções sólidas como fase única para teores molares de Fe de até 30%; aumentos posteriores no teor de Fe levaram à formação de uma segunda fase (cristalitos de Fe_2O_3 segregados). LAGUNA *et al.* (2011) não observaram segregação de fase para óxidos mistos Ce-Fe preparados por microemulsão e calcinados a 500 °C para teores molares de Fe de até 25%.

MOOG *et al.* (2014(a)) prepararam óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ por duas rotas diferentes: (i) coprecipitação e (ii) processo assistido por microondas e observaram que os máximos teores de Fe incorporados na estrutura do CeO_2 foram 20% ($x = 0,2$) e 15% ($x = 0,15$), respectivamente. Dessa forma, pode-se inferir que o limite de solubilidade de Fe na rede cristalina do CeO_2 depende das condições de síntese.

Segundo BAO *et al.* (2008), a solução sólida Ce-Fe com a estrutura cúbica do CeO₂ parece ser termodinamicamente metaestável e, em temperaturas elevadas, o Fe presente na rede do CeO₂ segrega e forma a estrutura mais estável da hematita.

De acordo com a Figura 4.6, o aumento do teor de Fe tornou os picos de difração mais largos e menos intensos, o que sugere uma diminuição do tamanho de cristalito dos óxidos mistos. Esta hipótese foi confirmada através do cálculo do diâmetro médio de cristalito pela equação de Scherrer com base nos valores de FWHM (*full width at half maximum*) e 2θ referentes ao plano CeO₂ (111). Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que o tamanho médio de cristalito diminuiu de 8,8 nm (CeO₂, x = 0) para 3,5 nm (x = 0,2), o que corresponde a uma diminuição de 60% de seu valor.

Tabela 4.5 – Tamanhos de cristalito dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} calculados com base no plano (111) do CeO₂.

Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	CeO ₂ (111)		Tamanho de cristalito (nm)
	2θ (°)	FWHM (°)	
x = 0	28,53	0,92	8,8
x = 0,01	28,54	1,16	7,0
x = 0,03	28,55	1,31	6,2
x = 0,05	28,55	1,46	5,6
x = 0,1	28,57	1,76	4,6
x = 0,15	28,60	1,88	4,3
x = 0,2	28,63	2,30	3,5

A diminuição do tamanho dos cristalitos dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} pode ser atribuída à presença de Fe, que pode inibir o processo de sinterização durante a etapa de calcinação (LAGUNA *et al.*, 2011) ou a fatores de energia de superfície associados às microtensões na estrutura causadas pela contração da célula unitária (JAMPAIAH *et al.*, 2013). YAO *et al.* (2013)(a) observaram que a incorporação de cátions Zr⁺⁴, Ti⁺⁴ e Sn⁺⁴ na rede cristalina do CeO₂ induz um menor tamanho de grão e uma maior formação de vacâncias de oxigênio.

A Tabela 4.5 também revela um deslocamento do pico de difração referente ao plano CeO₂ (111) para valores ligeiramente maiores de 2θ, o que pode indicar uma contração da célula unitária do CeO₂ devido à substituição do Ce⁺⁴ pelo Fe⁺³, que tem

como efeito mudanças nas posições e no comprimento das ligações metal-oxigênio (LAGUNA *et al.*, 2011, JAMPALAH *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2014, SUDARSANAM *et al.*, 2014, MOOG *et al.*, 2014(a)).

Com o intuito de se obter maiores informações em relação às mudanças estruturais causadas pela incorporação de Fe na rede cristalina do CeO₂, os difratogramas dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} foram refinados pelo método de Rietveld. Os difratogramas refinados são apresentados na Figura 4.7.

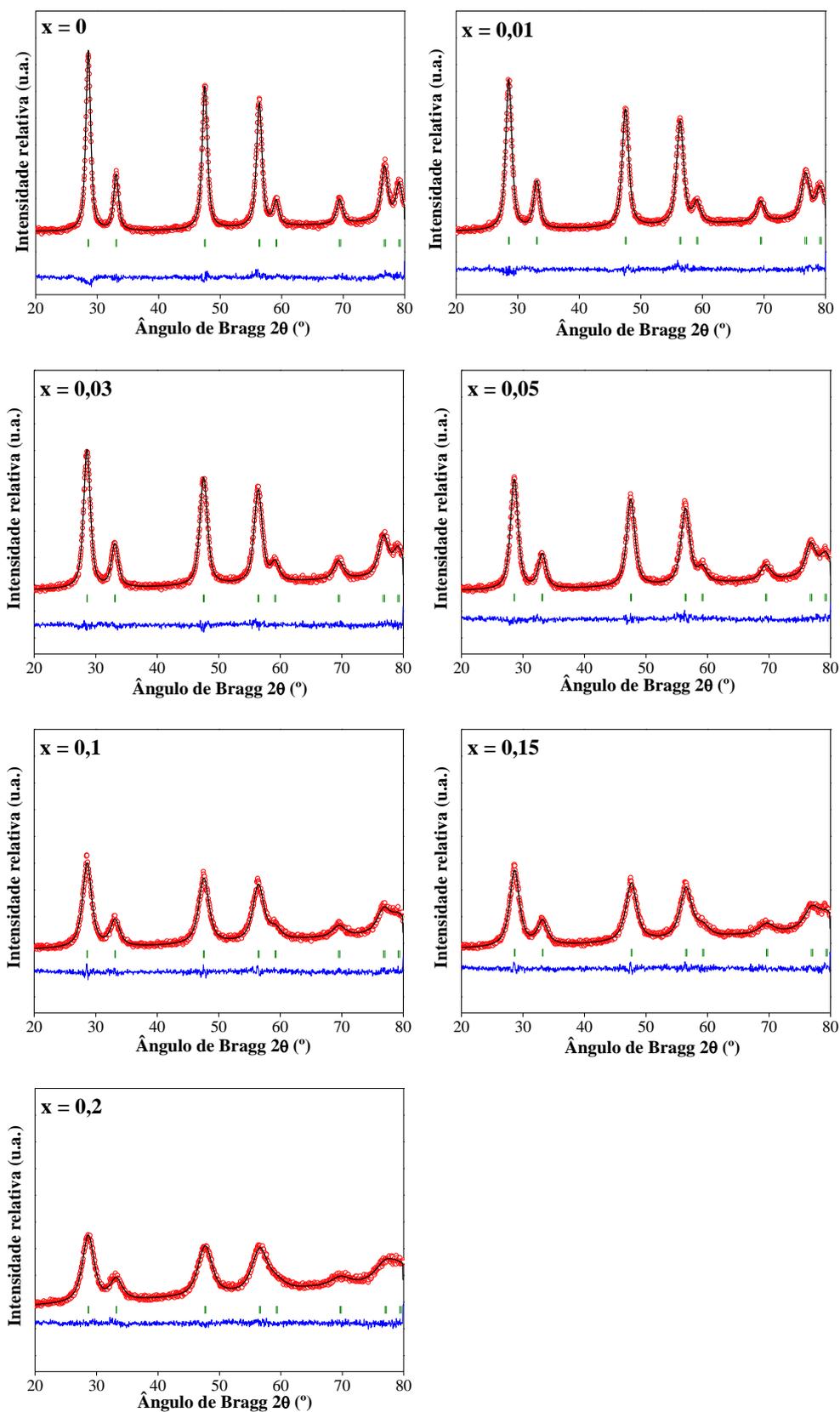


Figura 4.7 – Difratomogramas dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ refinados pelo método de Rietveld. Legenda: círculos vermelhos: valores observados, linhas pretas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro), traços verticais verdes: posições de Bragg do CeO_2 (JCPDS34-0394).

O modelo de Rietveld utilizado para o refinamento dos dados experimentais de DRX consistiu de função polinomial de terceiro grau para o *background* e função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ) modificada para o ajuste dos picos de difração. Uma função pV é uma convolução de mais de uma função de Voigt, que, por sua vez, é uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz. A função pV-TCHZ é definida abaixo:

$$pV - TCHZ = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad (4.1)$$

em que G , L e η representam, respectivamente, a função de Gauss, a função de Lorentz e a fração lorentziana. G possui uma função para a largura total à meia altura (H_G) do mesmo modo que L possui uma função H_L . Estas variáveis estão relacionadas pelas equações a seguir:

$$\eta = 1,36603 \cdot q - 0,47719 \cdot q^2 + 0,1116 \cdot q^3 \quad (4.2)$$

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (4.3)$$

$$H = (H_G^5 + A \cdot H_G^4 \cdot H_L + B \cdot H_G^3 \cdot H_L^2 + C \cdot H_G^2 \cdot H_L^3 + D \cdot H_G \cdot H_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (4.4)$$

onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$.

Desse modo, pode-se afirmar que a função pV-TCHZ é descrita em termos de H_G e H_L . As componentes de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L) da largura total à meia altura dos picos de difração foram calculadas, respectivamente, pelas Equações (4.5) e (4.6).

$$H_G = (U \cdot \operatorname{tg}^2 \theta + V \cdot \operatorname{tg} \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (4.5)$$

$$H_L = X \cdot \operatorname{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (4.6)$$

Os parâmetros Z e Y , que variam com o inverso de $\cos \theta$ estão relacionados ao tamanho de cristalito, à medida que os parâmetros U e X são associados às microdeformações da rede cristalina (PUTVINKIS, 2008).

Os parâmetros refinados neste trabalho pelo método de Rietveld foram os seguintes:

- (i) fator de escala;
- (ii) parâmetros de rede;
- (iii) coeficientes numéricos da função polinomial de ajuste do *background*;
- (iv) fator de ocupação de oxigênio (FOO);
- (v) parâmetros de largura à meia altura da função pV-TCHZ (U , W e Y).

Um arquivo de refinamento dos difratogramas dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ é apresentado como exemplo no Apêndice B. Os valores dos principais parâmetros refinados são mostrados na Tabela 4.6 e os parâmetros de qualidade dos ajustes, na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 – Informações cristalográficas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	a = b = c (Å)	FOO	Parâmetros da função pV-TCHZ		
			U	W	Y
x = 0	5,41381(22)	0,03983	0,072357	0,195240	0,616171
x = 0,01	5,41257(27)	0,03831	0,316130	0,337028	0,756892
x = 0,03	5,41014(34)	0,03870	1,141581	0,481681	0,789489
x = 0,05	5,41032(43)	0,03888	0,925546	0,531816	0,940616
x = 0,1	5,40654(61)	0,03769	2,207347	0,452344	1,302827
x = 0,15	5,40064(72)	0,03583	2,491483	0,377474	1,472333
x = 0,2	5,39557(91)	0,03401	7,591259	0,775078	1,605566

Tabela 4.7 – Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Parâmetros de qualidade do ajuste					
	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	S	χ^2	R_B (%)
x = 0	8,94	8,86	7,47	1,19	1,41	2,51
x = 0,01	7,98	8,08	7,59	1,06	1,13	1,80
x = 0,03	7,80	8,25	7,60	1,09	1,18	1,09
x = 0,05	9,13	9,43	8,28	1,14	1,30	2,28
x = 0,1	9,34	9,74	8,95	1,09	1,18	1,47
x = 0,15	9,93	10,30	9,43	1,09	1,19	1,34
x = 0,2	9,69	10,20	9,69	1,05	1,11	1,28

Como pode ser visto na Figura 4.7 e na Tabela 4.7, o modelo empregado para a simulação dos difratogramas se ajustou bem aos dados experimentais, permitindo um cálculo preciso dos parâmetros apresentados na Tabela 4.6. Os valores de S estão todos muito próximos a 1 e os valores de R_{wp} se encontram na faixa de 8 - 10,3%, o que é bastante satisfatório. Dessa forma, pode-se afirmar que o modelo ajustado representa bem os difratogramas experimentais dos óxidos mistos.

Além dos parâmetros refinados mostrados acima (ver Tabela 4.6), outros parâmetros também foram calculados a partir dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld e são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Informações cristalográficas dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ obtidas através do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Parâmetros de célula unitária		
	Volume (\AA^3)	Ocupação de oxigênio (%)	Densidade (g/cm^3)
x = 0	158,675(11)	96	7,15
x = 0,01	158,566(14)	92	7,07
x = 0,03	158,353(17)	93	7,02
x = 0,05	158,369(22)	93	6,95
x = 0,1	158,037(31)	90	6,75
x = 0,15	157,520(36)	86	6,54
x = 0,2	157,077(46)	82	6,32

Analisaremos, agora, os parâmetros refinados e apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.8, iniciando pelo parâmetro de rede ($a=b=c$) do CeO_2 , que diminui com o aumento do teor de Fe. A Figura 4.8 mostra a tendência da diminuição do valor do parâmetro de rede a com a incorporação de Fe.

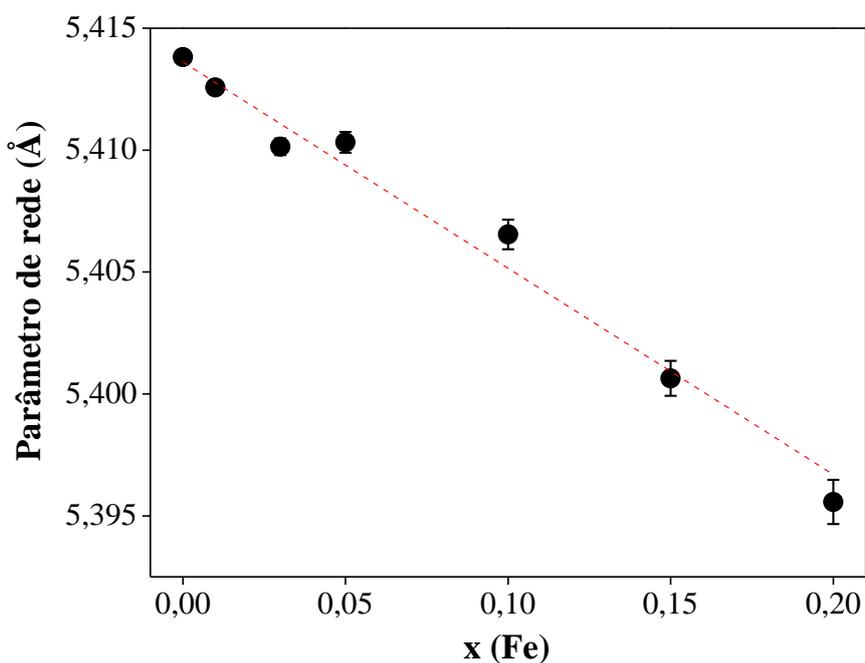


Figura 4.8 – Dependência do parâmetro de rede a dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com o teor de Fe adicionado. A linha tracejada representa o ajuste linear dado pela equação $y = 5,4136 - 0,0846 \cdot x$ ($R^2 = 0,967$).

A Figura 4.8 mostra um decréscimo linear do parâmetro de rede do CeO₂ com o teor de Fe incorporado na faixa de $x = 0$ a $x = 0,2$, o que sugere a formação de solução sólida de acordo com a Lei de Vegard, que estabelece que, a uma dada temperatura, o parâmetro de rede de uma solução sólida varia linearmente com a concentração de seus elementos constituintes (LAGUNA *et al.*, 2011, HERNÁNDEZ *et al.*, 2009).

LAGUNA *et al.* (2011) reportaram uma diminuição linear do parâmetro de rede de óxidos mistos Ce-Fe para concentrações molares de Fe de até 10%, mas esta tendência não se manteve para teores mais elevados, o que sugere uma maior dificuldade para a inserção de Fe na rede cristalina do CeO₂.

WANG *et al.* (2012) obtiveram óxidos mistos Ce-Fe por uma metodologia similar à empregada neste trabalho (método sol-gel com ácido cítrico). Os autores não verificaram segregação de fase por DRX para teores molares de Fe de até 20%. Em contrapartida, foi observada uma diminuição do parâmetro de rede, calculado por refinamento de Rietveld, para teores de Fe de até 5%; um aumento do teor para 7% acarretou um aumento no valor do parâmetro. Segundo os autores, estes resultados sugerem uma segregação de fase gradual em função do aumento subsequente do teor de Fe, o que significa que a solubilidade do Fe na estrutura do CeO₂ é limitada a 5% (porcentagem molar). Os resultados obtidos em nosso trabalho, no entanto, mostram que as soluções sólidas Ce-Fe são formadas como fases únicas para teores molares de Fe de até 20% quando sintetizadas pelo método de Pechini e calcinadas em um procedimento com duas etapas.

Devido à diferença de tamanho entre os raios iônicos do Fe⁺³ e Ce⁺⁴ ($r_{\text{Fe}^{+3}} = 0,064$ nm, $r_{\text{Ce}^{+4}} = 0,101$ nm), é de se esperar que os íons Fe⁺³ não se encaixem adequadamente nas posições padrões do cério na rede cristalina do CeO₂, o que pode acarretar a formação de distorções estruturais com geração de tensão na rede e conseqüentemente favorecer a formação de vacâncias de oxigênio (WANG *et al.*, 2011), além de contração da célula unitária.

Em uma estrutura do tipo fluorita, que é o caso do CeO₂, o número de coordenação para os cátions e para os ânions é de 8 e 4, respectivamente, e o parâmetro de rede a de uma estrutura fluorita ideal é dado pela Equação (4.7).

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot (r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}) \quad (4.7)$$

em que a constante $\frac{4}{\sqrt{3}}$ é derivada da geometria da célula unitária, $r_{\text{cátion}}$ e $r_{\text{ânion}}$ são os raios catiônicos e aniônicos, respectivamente.

A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo-se que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelo tamanho dos átomos ou íons ativos (REY E MUCCILLO, 2002). A variação no parâmetro de rede da estrutura fluorita tem sido estudada teórica e experimentalmente. Há basicamente dois tipos de aproximações teóricas para o cálculo dos parâmetros de rede de uma solução sólida deste tipo.

Alguns estudos têm proposto equações baseadas no modelo que considera os íons como esferas rígidas (*ion-packing model*) (REY E MUCCILLO, 2004). Os primeiros modelos propostos nesta linha não consideravam a presença das vacâncias de oxigênio, porém o modelo mais recente desenvolvido por HONG E VIRKAR (1995) com base no empacotamento iônico propõe a seguinte equação para uma matriz de CeO₂ dopada com elementos terras raras:

$$a = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot [r_{M'} - r_{Ce} - 0,25r_O + 0,25r_{O_v}] \cdot u + \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot [r_{Ce} + r_O] \right\} \cdot 0,9971 \quad (4.8)$$

em que $r_{M'}$, r_{Ce} , r_O e r_{O_v} representam os raios iônicos do cátion dopante, do cátion Ce⁺⁴, do ânion O⁻² e da vacância de oxigênio, respectivamente; u é a fração molar do dopante, e a constante 0,9971 considera as diferenças observadas entre os valores experimentais e aqueles da referência ICDD34-394 para os parâmetros de rede do CeO₂ puro. Os valores dos raios iônicos das espécies utilizados neste trabalho foram retirados da compilação de Shannon (SHANNON, 1976) e estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores dos raios iônicos dos cátions e ânions presentes na estrutura fluorita do CeO₂ dopado com Fe em função da valência e do número de coordenação (NC) (SHANNON, 1976).

Íon	NC	Raio iônico (nm)
Ce ⁺⁴	8	0,097
Fe ⁺³	6	0,055
O ⁻²	4	0,138

No modelo de HONG E VIRKAR (1995), o raio das vacâncias de oxigênio é considerado constante para uma determinada solução sólida e seu valor é obtido através do conceito de "raio crítico", que é definido como o raio iônico do dopante cuja substituição em uma determinada estrutura não cause nem expansão nem contração da rede cristalina. No caso das soluções sólidas de CeO₂, o valor de r_{OV} é de 0,1164 nm (HONG E VIRKAR, 1995).

O segundo conjunto de modelos consiste em equações resultantes de ajustes de um número de dados experimentais (equações semiempíricas). A equação mais utilizada deste conjunto, conhecida como modelo de KIM (1989), é, para soluções sólidas de CeO₂ (KIM, 1989), dada por:

$$a = 0,5413 + \sum_k (0,022\Delta r_k + 0,00015\Delta Z_k)m_k \quad (4.9)$$

em que Δr_k e ΔZ_k são, respectivamente, as diferenças entre os raios iônicos e as valências do cátion hospedeiro e do dopante k ; m corresponde à fração percentual do cátion dopante k , sendo calculado pela Equação (4.10).

$$m = \frac{h_k u_k}{100 + \sum_k (h_k - 1)u_k} \cdot 100 \quad (4.10)$$

em que h_k é o número de cátions dopantes, e u_k , a fração molar de cada dopante.

Este modelo não considera a presença de vacâncias na estrutura, pois a contração ou expansão do parâmetro de rede é explicada através do conceito de raio crítico para o dopante.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados com os modelos de KIM (1989) e de HONG E VIRKAR (1995), conforme mostra a Figura 4.9.

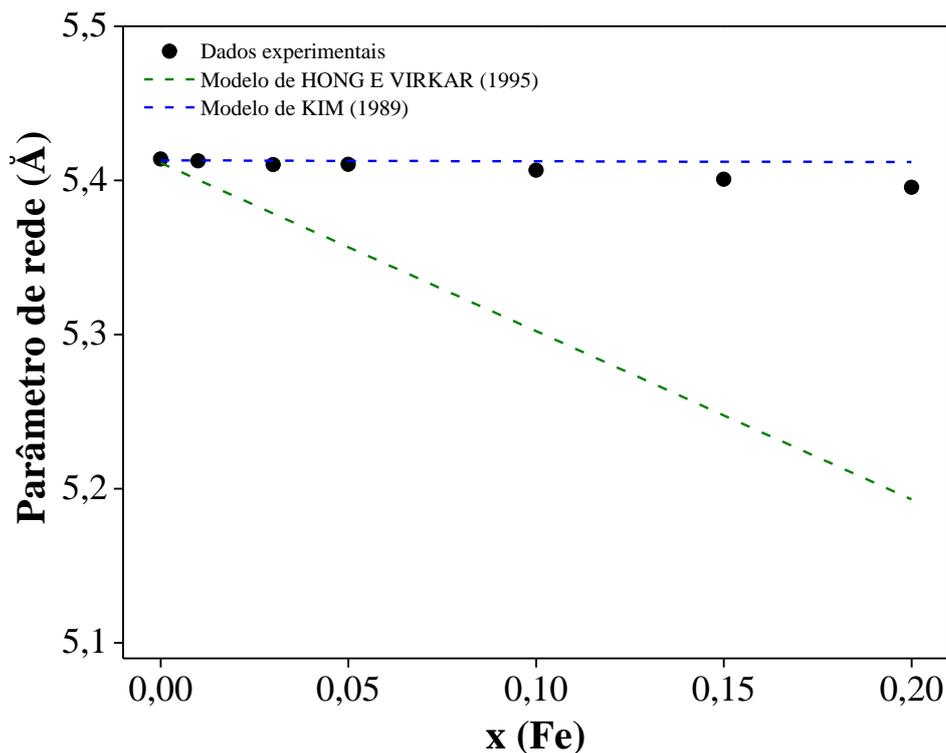


Figura 4.9 – Dependência do parâmetro de rede da célula unitária do CeO_2 com o teor de Fe dopado. Comparação dos dados experimentais observados neste trabalho com os modelos de KIM (1989) e de HONG E VIRKAR (1995).

Observa-se que os parâmetros de rede obtidos neste trabalho pelo método de Rietveld (Tabela 4.6) apresentam valores intermediários quando comparados aos valores calculados pelos modelos de HONG E VIRKAR (1995) e de KIM (1989) para cada teor de Fe. É possível inferir que o modelo de KIM (1989) representa melhor os dados observados para os suportes Ce-Fe. Por outro lado, o modelo de HONG E VIRKAR (1995) pode não descrever bem os dados experimentais devido às incertezas presentes nos parâmetros do modelo, como por exemplo, o raio das vacâncias aniônicas

ou pelo fato de este modelo descrever mais precisamente materiais dopados com terras raras, como originalmente proposto.

Retomando as propriedades dos óxidos mistos obtidos pelo método de Rietveld, a densidade real é outra propriedade afetada pela mudança na composição das amostras (Tabela 4.8); seu valor diminuiu 12% após a incorporação de 20% de Fe, o que se deve à substituição parcial de íons Ce^{+4} mais pesados (140,12 g/mol) por íons Fe^{+x} mais leves (55,85 g/mol) (BRITO *et al.*, 2010).

A diminuição do volume da célula unitária com o aumento do teor de Fe é consequência direta da redução do parâmetro de rede. O parâmetro refinado Y da função pV-TCHZ é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito. A Tabela 4.6 indica um aumento no valor de Y com o aumento do teor de Fe, o que representa uma diminuição do tamanho de cristalito, o que está de acordo com os valores calculados pela equação de Scherrer.

O parâmetro U da largura à meia altura da função pV-TCHZ para os picos de difração refinado neste trabalho fornece informações sobre as distorções da rede cristalina. Quanto maior seu valor, mais intensa é a microdeformação da estrutura. A Tabela 4.6 mostra um aumento significativo no valor deste parâmetro com o aumento do teor de Fe. Portanto, pode-se afirmar que a incorporação de Fe na rede cristalina do CeO_2 pelo método de Pechini resulta em uma solução sólida tensionada e deformada.

Os valores do fator de ocupação de oxigênio (FOO) e da ocupação de oxigênio apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.6 e 4.8 diminuem com o aumento do teor de Fe. Estes resultados corroboram a hipótese de formação de soluções sólidas substitucionais visto que vacâncias de oxigênio estão sendo formadas para manter a eletroneutralidade da estrutura. É interessante notar que a incorporação de 20%, em base molar, de Fe resultou na saída de 14% dos ânions O^{-2} da rede cristalina. Verifica-se também que o CeO_2 não dopado com Fe ($x=0$) apresenta intrinsecamente uma pequena concentração de vacâncias de oxigênio (4%), provavelmente associadas à presença de Ce^{+3} .

A espectroscopia Raman foi empregada com o objetivo de se investigar melhor a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO_2 pela incorporação de Fe, conforme evidenciado pelo refinamento dos difratogramas dos óxidos mistos

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ pelo método de Rietveld. A Figura 4.10 apresenta os espectros Raman dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

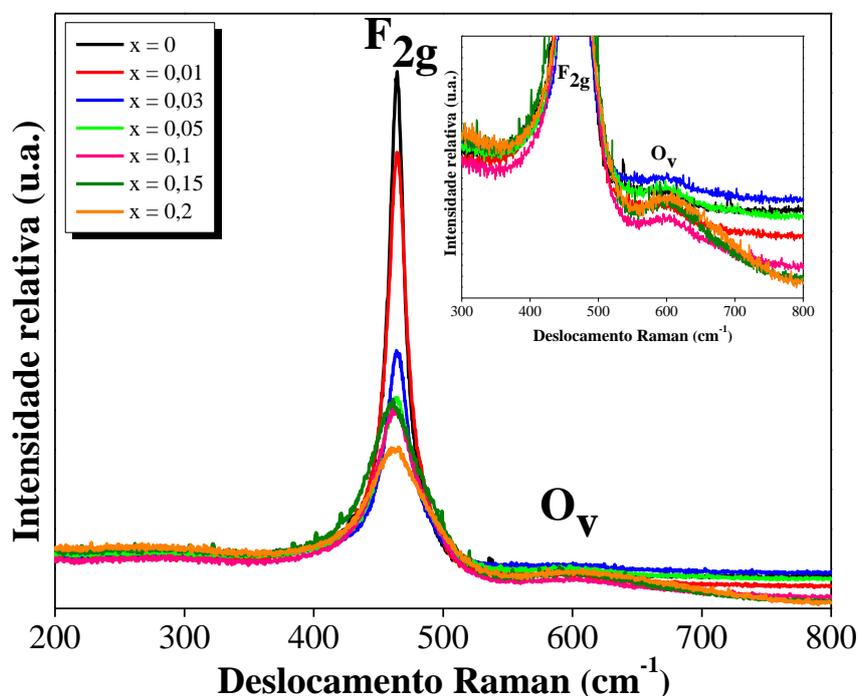


Figura 4.10 – Espectros Raman dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 e a 500 °C com destaque para a região das bandas F_{2g} e O_v .

O espectro Raman do CeO_2 revela uma banda intensa centrada em 464,5 cm^{-1} (banda F_{2g}) e outra menos intensa em torno de 600 cm^{-1} (banda O_v). A banda F_{2g} caracteriza o modo de vibração simétrico dos átomos de oxigênio em torno dos cátions Ce^{+4} , que é o único modo Raman permitido com simetria F_{2g} em óxidos metálicos com estrutura fluorita, enquanto a banda O_v está associada à presença de vacâncias de oxigênio (LAGUNA *et al.*, 2011, BAO *et al.*, 2008, MCBRIDE *et al.*, 1994). Dessa forma, é possível inferir que, mesmo o CeO_2 não dopado com Fe, possui intrinsecamente uma determinada quantidade de defeitos estruturais conforme evidenciado também pelas análises de refinamento dos difratogramas dos óxidos mistos pelo método de Rietveld.

Nenhuma banda atribuída à estrutura hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi identificada, o que corrobora os resultados de DRX, os quais não evidenciaram segregação de fases para

todos os teores de Fe incorporados ao CeO₂. As principais informações acerca das bandas identificadas nos espectros Raman dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} estão sumarizadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Informações relativas às principais bandas identificadas nos espectros Raman dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}.

Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	Banda F _{2g}		Razão O _v /F _{2g}
	Posição (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	
x = 0	464,5	16	0,023(7)
x = 0,01	464,2	20	0,042(3)
x = 0,03	463,9	24	0,049(5)
x = 0,05	463,3	36	0,078(13)
x = 0,1	461,7	51	0,111(21)
x = 0,15	461,4	64	0,157(3)
x = 0,2	460,8	73	0,220(2)

A incorporação de Fe à estrutura do CeO₂ atenuou a intensidade da banda F_{2g}, o que, de acordo com a literatura (BAO *et al.*, 2008, SHEN *et al.*, 2013), se deve a uma sinergia entre diversos fatores, como a diminuição do tamanho de cristalito, a redução da quantidade de Ce⁺⁴ nas amostras, a absorção do *laser* pelo Fe e a severa distorção da rede cristalina. Concomitantemente, a adição de Fe resultou em um alargamento da banda F_{2g}, além de deslocá-la no sentido de números de onda menores, conforme mostrado na Tabela 4.10. O alargamento da banda F_{2g} pode estar relacionado à diminuição do tamanho de cristalito e/ou à formação de defeitos na estrutura do CeO₂ (ILIEVA *et al.*, 2006). O deslocamento da banda F_{2g} está relacionado ao aumento do número de vacâncias de oxigênio e à contração da rede (MCBRIDE *et al.*, 1994), o que corrobora a hipótese da formação de soluções sólidas evidenciada pelos resultados de DRX.

O deslocamento teórico da banda F_{2g} causado pela variação do parâmetro de rede (contração estrutural) devido à incorporação de Fe na estrutura do CeO₂ pode ser calculado pela Equação (4.11) (MCBRIDE *et al.*, 1994):

$$\Delta\omega = \frac{-3 \cdot \gamma \cdot \omega_0 \cdot \Delta a}{a_0} \quad (4.11)$$

em que ω_0 é a frequência da banda F_{2g} no espectro Raman do CeO_2 não dopado ($464,5 \text{ cm}^{-1}$), a_0 é o parâmetro de rede do CeO_2 , Δa é a variação do parâmetro de rede, γ é a constante de Grüneisen, assumida 1,24 e $\Delta\omega$ é o deslocamento da banda F_{2g} .

A Tabela 4.11 compara os valores do deslocamento calculados pela Equação (4.11) com os resultados experimentais.

Tabela 4.11 – Valores experimentais e calculados (Equação (4.11)) do deslocamento da banda F_{2g} após a dopagem com Fe.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	Posição real ↔ calculada (cm^{-1})	Deslocamento real ↔ calculado (cm^{-1})	Erro (%)
x = 0	464,5 ↔ -	-	-
x = 0,01	464,2 ↔ 464,1	-0,3 ↔ -0,4	-25
x = 0,03	463,9 ↔ 463,3	-0,6 ↔ -1,2	-50
x = 0,05	463,3 ↔ 463,4	-1,2 ↔ -1,1	+9
x = 0,1	461,7 ↔ 462,2	-2,8 ↔ -2,3	+22
x = 0,15	461,4 ↔ 460,3	-3,1 ↔ -4,2	-26
x = 0,2	460,8 ↔ 458,7	-3,7 ↔ -5,8	-36

Verifica-se que a Equação (4.11) apresenta uma boa estimativa do deslocamento Raman do pico centrado em $464,5 \text{ cm}^{-1}$ para o teor de dopagem de Fe de 5%, com erros da ordem de 10%. Estes erros se devem principalmente à incerteza no valor do parâmetro γ e aos diferentes comprimentos de onda dos *lasers* utilizados na obtenção dos espectros. Para os demais óxidos mistos, o erro de estimação é demasiadamente grande, o que provavelmente está associado ao fato de a contração da célula unitária não ser o único fator responsável pelo deslocamento da banda F_{2g} .

A banda O_v , por outro lado, teve a sua intensidade aumentada com a incorporação de Fe, mais uma constatação da formação de vacâncias de oxigênio. A razão entre as intensidades das bandas O_v e F_{2g} foi calculada para estimar a

concentração de vacâncias aniônicas nos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. Os resultados são apresentados na Figura 4.11.

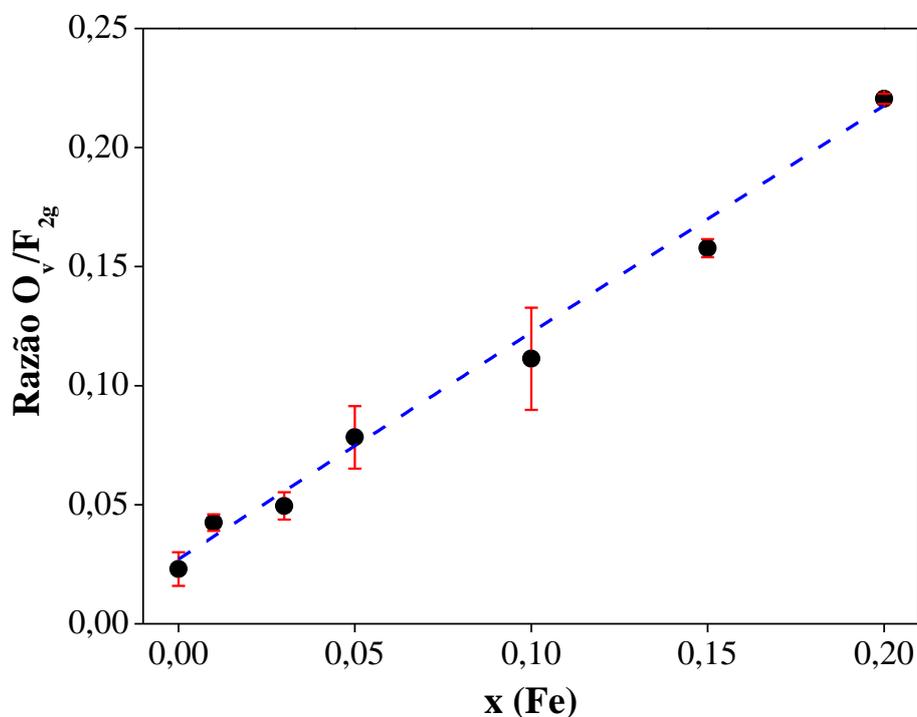


Figura 4.11 – Razão entre as intensidades das bandas O_v e F_{2g} medidas nos espectros Raman dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em função do teor de Fe inserido na estrutura. A linha tracejada azul indica o ajuste linear aos dados experimentais dado pela equação $y = 0,02713 - 0,95252*x$ ($R^2 = 0,99253$), e as barras em vermelho sobre os pontos experimentais representam o erro calculado.

A Figura 4.11 mostra, por meio do aumento da razão entre as intensidades das bandas O_v e F_{2g} , que a incorporação de Fe ao CeO_2 pelo método de Pechini acarreta uma maior concentração de vacâncias aniônicas para toda a faixa de dopagem, o que está de acordo com os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas destes materiais.

De acordo com TROVARELLI (2002), a manutenção da eletroneutralidade do CeO_2 quando dopado com cátions aliovalentes (M^{+2}/M^{+3}) pode ser obtida por três diferentes mecanismos, conhecidos como compensação por vacâncias de oxigênio (saída de 1 mol de O^{-2} da rede cristalina para cada 2 mols de Ce^{+4} que são substituídos por íons M^{+3}), compensação por dopante intersticial (locação de 1 mol do dopante M^{+3}

nos sítios intersticiais do CeO_2 para cada 3 mols de Ce^{+4} substituídos por íons M^{+3}) e compensação por cério intersticial (locação de espécies Ce^{+3} ou Ce^{+4} nos sítios intersticiais).

A Figura 4.11 sugere que o balanceamento de cargas para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados neste trabalho é alcançado por meio da formação de vacâncias de oxigênio para todos os teores de dopagem de Fe. MINERVINI *et al.* (1999) propuseram, apoiados em cálculos teóricos, que o mecanismo de compensação por vacâncias é energeticamente favorável em soluções sólidas formadas pela incorporação de cátions trivalentes à estrutura do CeO_2 , mas o mecanismo por dopante intersticial passa a ser favorecido para cátions trivalentes com raios iônicos relativamente pequenos, tais como Ga^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} e Fe^{+3} .

BAO *et al.* (2008) e LAGUNA *et al.* (2011) sintetizaram óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ pelos métodos de coprecipitação com ureia (Tcalcinação = 650 °C) e microemulsão (Tcalcinação = 500 °C), respectivamente. Ambos os trabalhos mostraram que a concentração máxima de vacâncias de oxigênio foi verificada para o óxido misto $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,1$. Aumentos adicionais no teor de Fe levaram a uma diminuição desta concentração. A explicação sugerida para este comportamento é uma mudança no mecanismo de compensação de carga. Segundo os autores, inicialmente os íons Fe^{+3} ocupam as posições do Ce^{+4} na rede cristalina do CeO_2 , porém, após uma concentração crítica do dopante, estes passam a ocupar sítios intersticiais, não mais contribuindo para a formação de vacâncias aniônicas.

O presente trabalho mostra que para toda a faixa de teores de Fe inseridos na estrutura do CeO_2 pelo método de Pechini, o mecanismo de compensação de cargas predominante é a formação de vacâncias de oxigênio. A tendência linear do aumento da razão entre as intensidades das bandas O_v e F_{2g} com o teor de Fe adicionado, destacada na Figura 4.11, é mais um indicativo de que não há mudança no mecanismo de compensação de cargas para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ no intervalo de $0 \leq x \leq 0,2$. Este resultado é muito importante, pois revela que o método de Pechini é adequado para a síntese de óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com elevada concentração relativa de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio), que podem atuar como sítios ativos na reação de redução de NO por CO.

Em relação ao estudo da microestrutura dos óxidos mistos por meio da microscopia eletrônica de transmissão, a Figura 4.12 apresenta uma imagem de HRTEM do CeO_2 sintetizado pelo método de Pechini, calcinado a 300 e a 500 °C e reduzido a 350 °C em H_2 puro. Observa-se que o tamanho de cristalito (marcado em vermelho) está de acordo com o valor calculado pela equação de Scherrer (em torno de 9 nm).

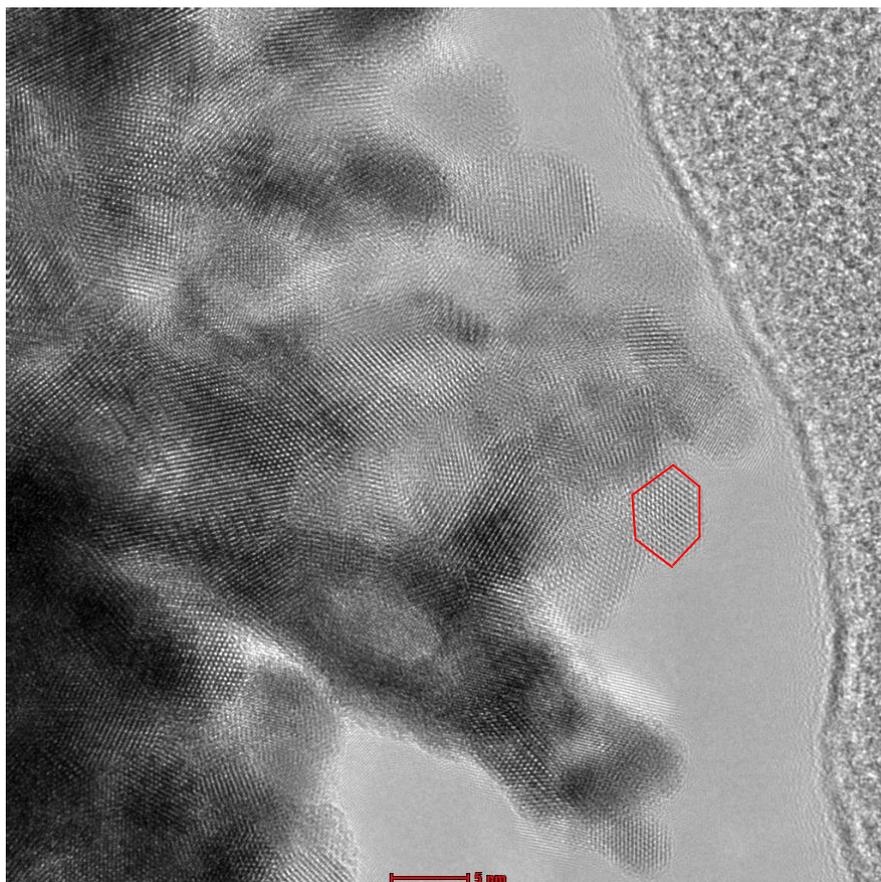


Figura 4.12 – Imagem de HRTEM do CeO_2 sintetizado pelo método de Pechini, calcinado a 300 e a 500 °C e reduzido a 350 °C. Um cristalito é destacado em vermelho. A barra de escala em vermelho representa o tamanho de 5 nm.

A imagem de alta resolução bem definida apresentada na Figura 4.12 indica que as partículas de CeO_2 são altamente cristalinas.

A Figura 4.13 mostra uma imagem de HRTEM do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

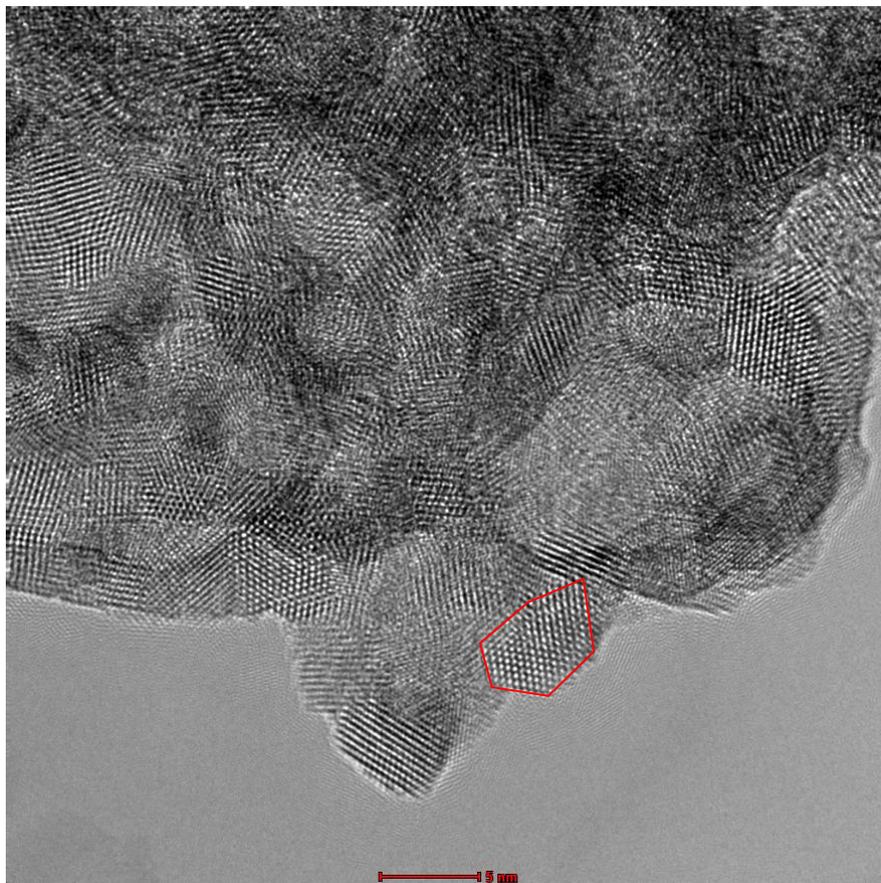


Figura 4.13 – Imagem de HRTEM do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado pelo método de Pechini, calcinado a 300 e a 500 °C e reduzido a 350 °C. Um cristalito é destacado em vermelho. A barra de escala em vermelho representa o tamanho de 5 nm.

O óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresentado na Figura 4.13 também apresenta elevada cristalinidade. Nenhuma fase de óxido de ferro foi identificada corroborando os resultados de DRX e espectroscopia Raman.

A Figura 4.14 apresenta uma imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) obtida para o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, além das distribuições dos elementos Ce, Fe e O obtidas por EDS.

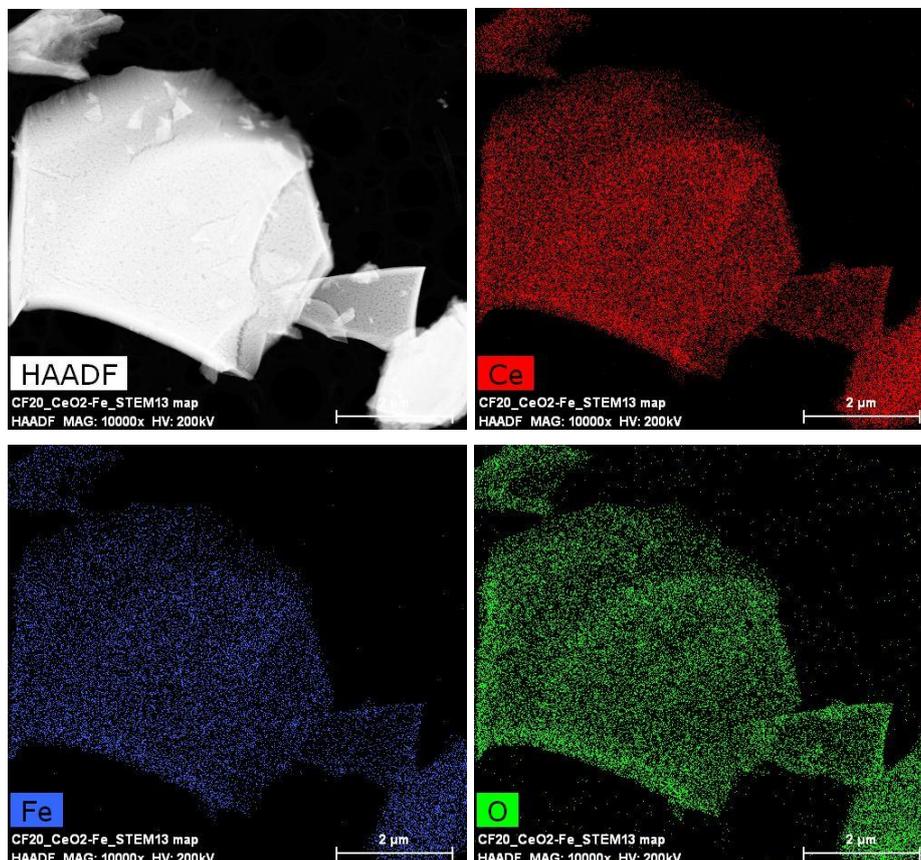


Figura 4.14 – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e mapas de EDS com a distribuição dos elementos cério, ferro e oxigênio. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (HRSTEM). As barras de escala em todas as imagens representam o tamanho de 2 μm .

De acordo com a Figura 4.14, o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresenta uma estrutura bastante densa, e os elementos estão devidamente distribuídos ao longo da amostra conforme havia sido mostrado anteriormente pelas imagens de MEV. A Figura 4.15 apresenta imagem de HAADF do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e a distribuição dos elementos Au, Ce, Fe e O.

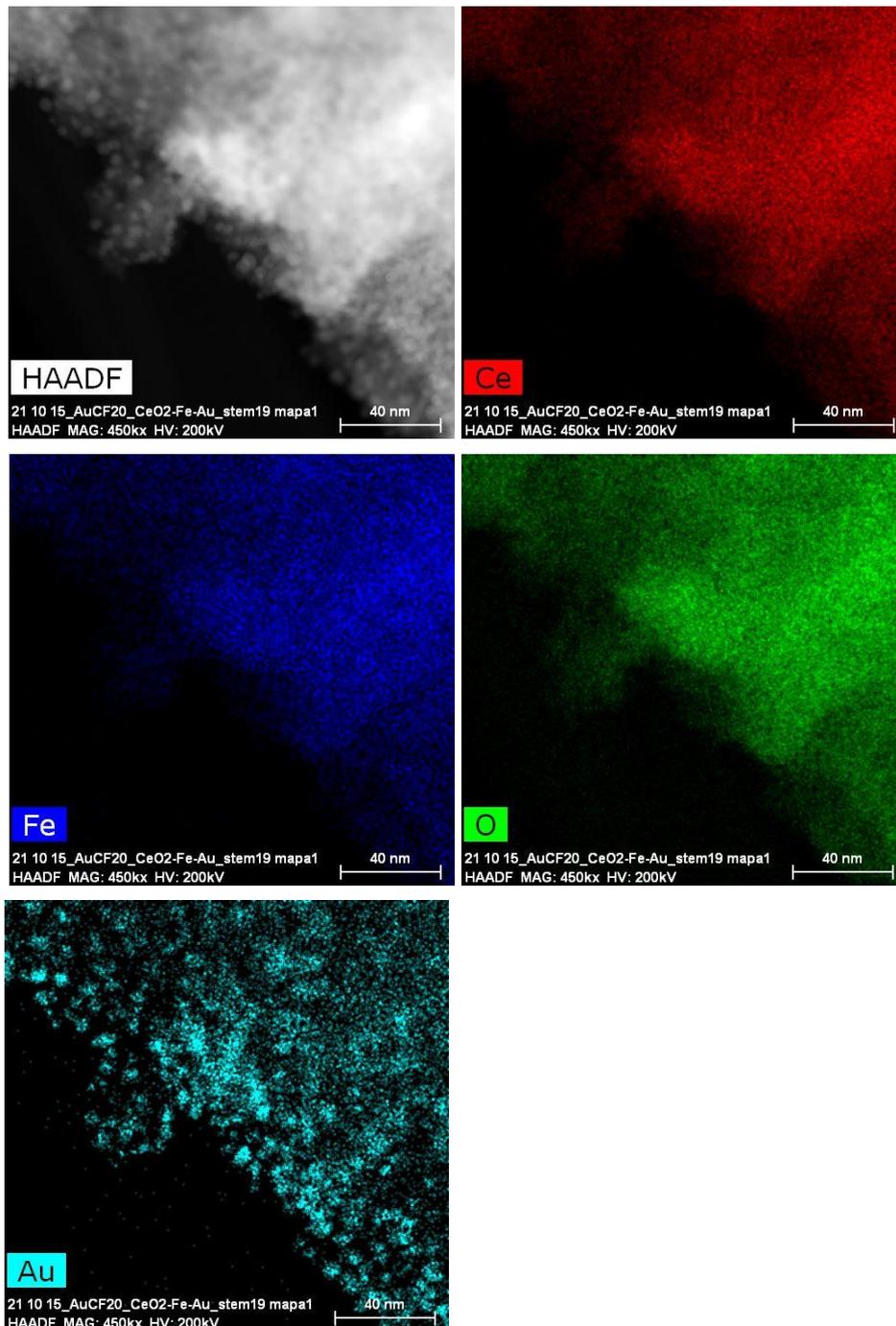


Figura 4.15 – Imagem de HAADF do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e os mapas de EDS com a distribuição dos elementos cério, ferro, oxigênio e ouro. Imagens obtidas em modo varredura (HRSTEM). As barras de escala em todas as imagens representam o tamanho de 40 nm.

A Figura 4.15 mostra que o ouro foi depositado na forma de nanopartículas sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, estando bem distribuído no suporte. Para a verificação da morfologia das nanopartículas de ouro, realizaram-se análises de HAADF com maior magnificação, conforme mostrado na Figura 4.16.

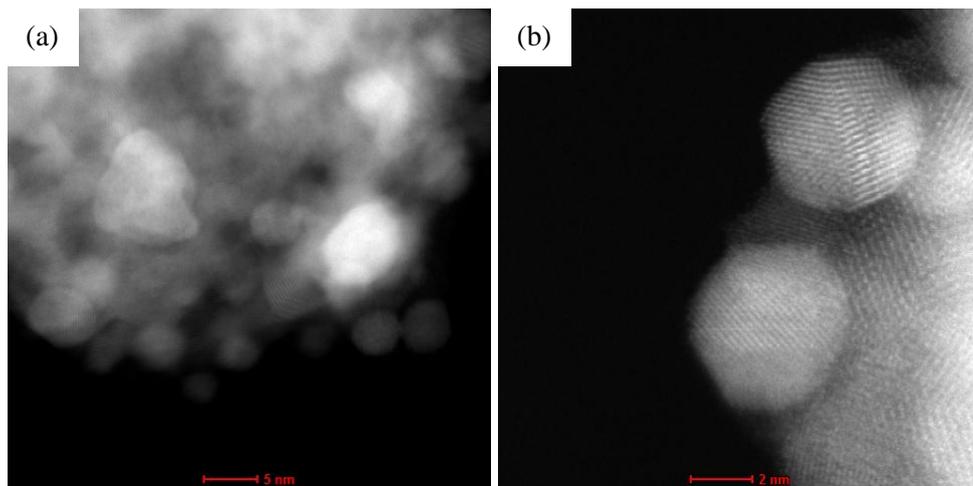


Figura 4.16 – Imagens de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} obtidas em modo varredura (HRSTEM). Barra de escala em (a) representa 5 nm, e em (b), 2 nm.

A Figura 4.16 mostra que as nanopartículas de ouro são, pelo menos parcialmente, facetadas. A Figura 4.16(b) apresenta uma nanopartícula com formato aparentemente cuboctaédrico. De acordo com WALSH (2012), se a energia de superfície de um material é isotrópica, a forma de equilíbrio será aquela que minimiza a área, ou seja, uma esfera. Em contrapartida, sólidos cristalinos, por possuírem energias superficiais anisotrópicas, apresentam morfologias de equilíbrio que minimizam a energia superficial livre total para um cristal de um determinado volume a uma determinada temperatura. No caso de partículas suportadas, a energia interfacial entre a partícula e o suporte também tem um papel importante na determinação da estrutura de equilíbrio.

A distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro, apresentada na Figura 4.17, foi realizada com base na medição de 300 partículas oriundas de diversas regiões da amostra.

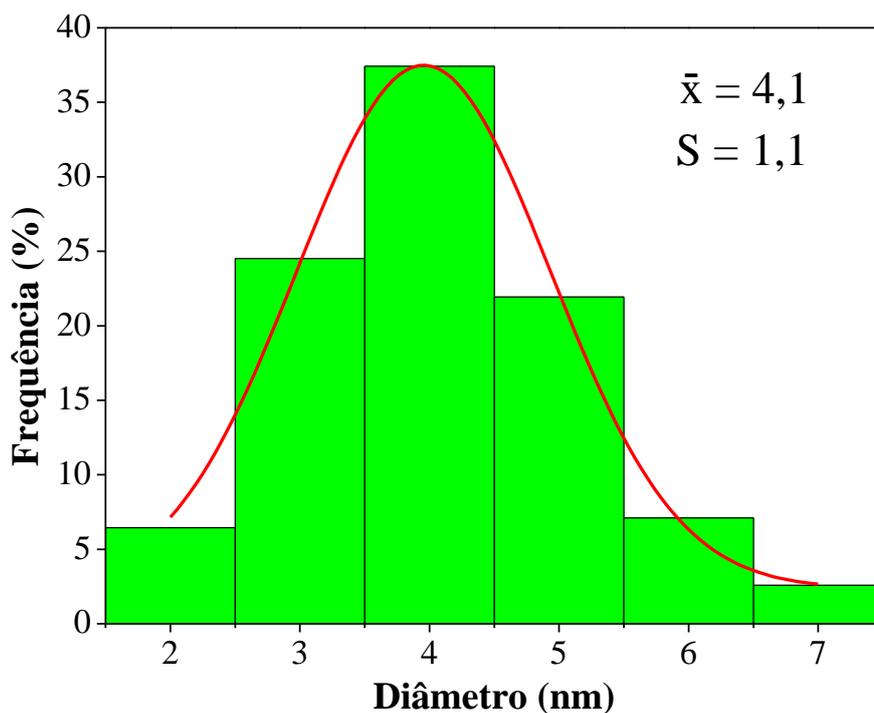


Figura 4.17 – Distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro suportadas no óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ pelo método coloidal, calcinadas a 400 °C por 1 hora em atmosfera oxidante e reduzidas a 350 °C por 1 hora. A aproximação do histograma por uma função gaussiana é mostrada pela curva em vermelho, em que \bar{X} representa o tamanho médio de partícula e S , o desvio padrão amostral.

A Figura 4.17 mostra que o método coloidal seguido por uma etapa de calcinação a 400 °C permite a obtenção de uma distribuição de tamanho relativamente estreita para as nanopartículas de ouro, que pode ser aproximada por uma função gaussiana (curva em vermelho). O diâmetro médio de partícula calculado foi de 4,1 nm com desvio padrão de 1,1 nm. A dispersão metálica do ouro calculada pela Equação (3.13) foi de 15%.

As imagens de campo escuro (HAADF) são sensíveis às variações no número atômico (Z) dos átomos que estão sendo analisados em uma determinada amostra. Para amostras de Au em óxidos à base de CeO_2 , as nanopartículas de ouro aparecem como pontos mais claros (Figuras 4.15 e 4.16), mas, para confirmar tal constatação, duas regiões diferentes da Figura 4.16(b) foram analisadas. A primeira região, apresentada na Figura 4.18, acredita-se que seja referente à nanopartícula de ouro e a segunda região (Figura 4.19), ao óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

A Figura 4.18 mostra a transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT) da região analisada com os principais planos difratados.

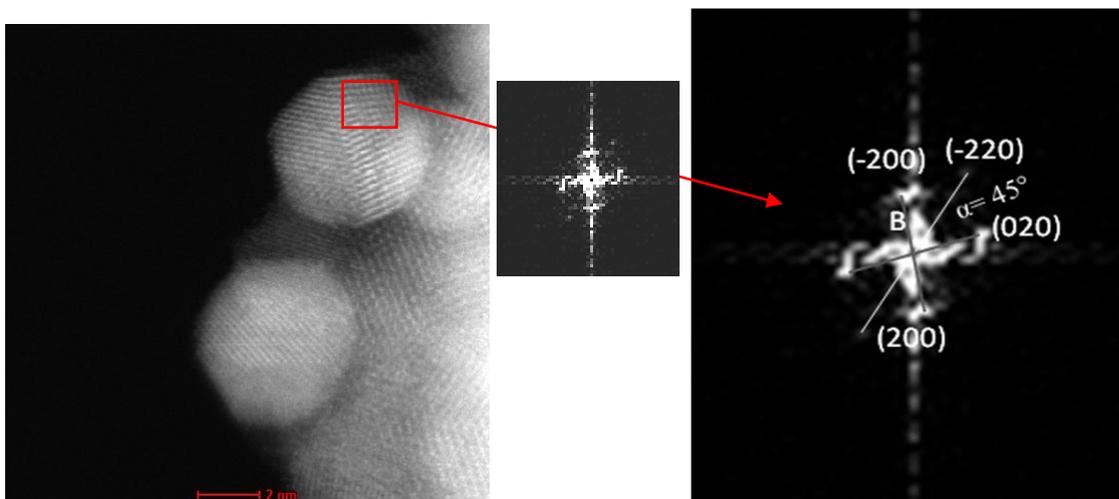


Figura 4.18 – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e a transformada de Fourier (FFT) de uma região da nanopartícula de ouro com a indicação dos planos difratados. Eixo de zona [001].

As distâncias interplanares medidas foram $d(-200) = 2,15 \text{ \AA}$, $d(020) = 2,08 \text{ \AA}$ e $d(220) = 1,43 \text{ \AA}$. As distâncias interplanares do CeO₂ para estes planos são, respectivamente, $2,706 \text{ \AA}$, $2,706 \text{ \AA}$ e $1,913 \text{ \AA}$. Os planos do ouro, por sua vez, distam, respectivamente, de $2,040 \text{ \AA}$, $2,040 \text{ \AA}$ e $1,442 \text{ \AA}$. Dessa forma, pode-se concluir que a nanopartícula analisada é de ouro.

A Figura 4.19 mostra a transformada de Fourier da região que se imagina pertencer ao óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}.

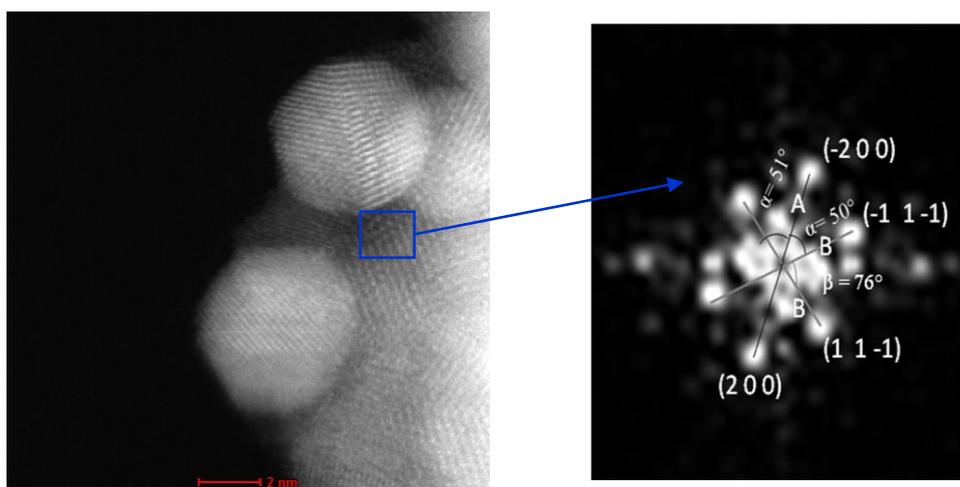


Figura 4.19 – Imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF) para o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e a transformada de Fourier (FFT) de uma região do suporte com a indicação dos planos difratados. Eixo de zona [011].

As distâncias interplanares medidas foram $d(11-1) = 2,88 \text{ \AA}$, $d(-11-1) = 2,86 \text{ \AA}$ e $d(200) = 2,5 \text{ \AA}$. As distâncias interplanares do CeO₂ para estes planos são, respectivamente, $3,124 \text{ \AA}$, $3,124 \text{ \AA}$ e $2,706 \text{ \AA}$. Os planos do ouro, por sua vez, distam, respectivamente, de $2,355 \text{ \AA}$, $2,355 \text{ \AA}$ e $2,040 \text{ \AA}$. Estes valores aproximam-se mais da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do CeO₂ do que do ouro. A diferença entre os valores teóricos e medidos provavelmente se deve à distorção da rede cristalina do CeO₂ pela presença de Fe. Um acervo maior de imagens de HRTEM e HAADF pode ser encontrado no Apêndice C.

Em suma, esta seção foi dedicada ao estudo das mudanças microestruturais do CeO₂ resultantes da incorporação de Fe e à análise da morfologia das nanopartículas de ouro depositadas sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. As principais mudanças causadas pela introdução de Fe ao CeO₂ foram:

- a diminuição do tamanho de cristalito provavelmente pela inibição da sinterização durante o processo de síntese dos óxidos mistos;
- a contração da rede cristalina devido à formação de soluções sólidas substitucionais uma vez que os cátions Fe^{+x} possuem raio iônico menor do que o do Ce⁺⁴;

- aumento da tensão estrutural possivelmente como decorrência do "encaixe" não perfeito dos íons Fe^{+x} nas posições do Ce^{+4} , que tem como consequência mudanças nas posições e no comprimento das ligações metal-oxigênio;

- o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio em função do teor de Fe (dependência linear).

Observou-se a formação de soluções sólidas como fase única para todos os teores de Fe adicionados ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,2$), ou seja, não houve segregação de fases de óxido de ferro. As nanopartículas de ouro apresentaram uma boa dispersão (15%), tamanho médio de 4,1 nm e geometria, pelo menos parcial, cuboctaédrica.

4.2.4 Ambiente químico do Fe

A incorporação de Fe alterou diversas propriedades físico-químicas do óxido CeO_2 . Os resultados de DRX e de espectroscopia Raman, em particular, evidenciaram a formação de vacâncias de oxigênio como mecanismo de compensação de cargas, sugerindo que o Fe passa a se localizar nas posições iônicas anteriormente ocupadas apenas por Ce^{+4} . *Será que essa é a realidade? Qual o estado de oxidação do Fe nas soluções sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$? E como será o seu entorno químico?* Estas questões serão respondidas nesta seção por meio das seguintes técnicas:

- Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (DRS UV-Vis)
- Medidas de magnetização
- Ressonância paramagnética de elétrons (EPR)
- Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, mostrados na Figura 4.20, apresentam diferentes formatos e bandas. A partir destes dados, foi possível identificar o estado de coordenação das espécies e estimar a *band gap* dos materiais.

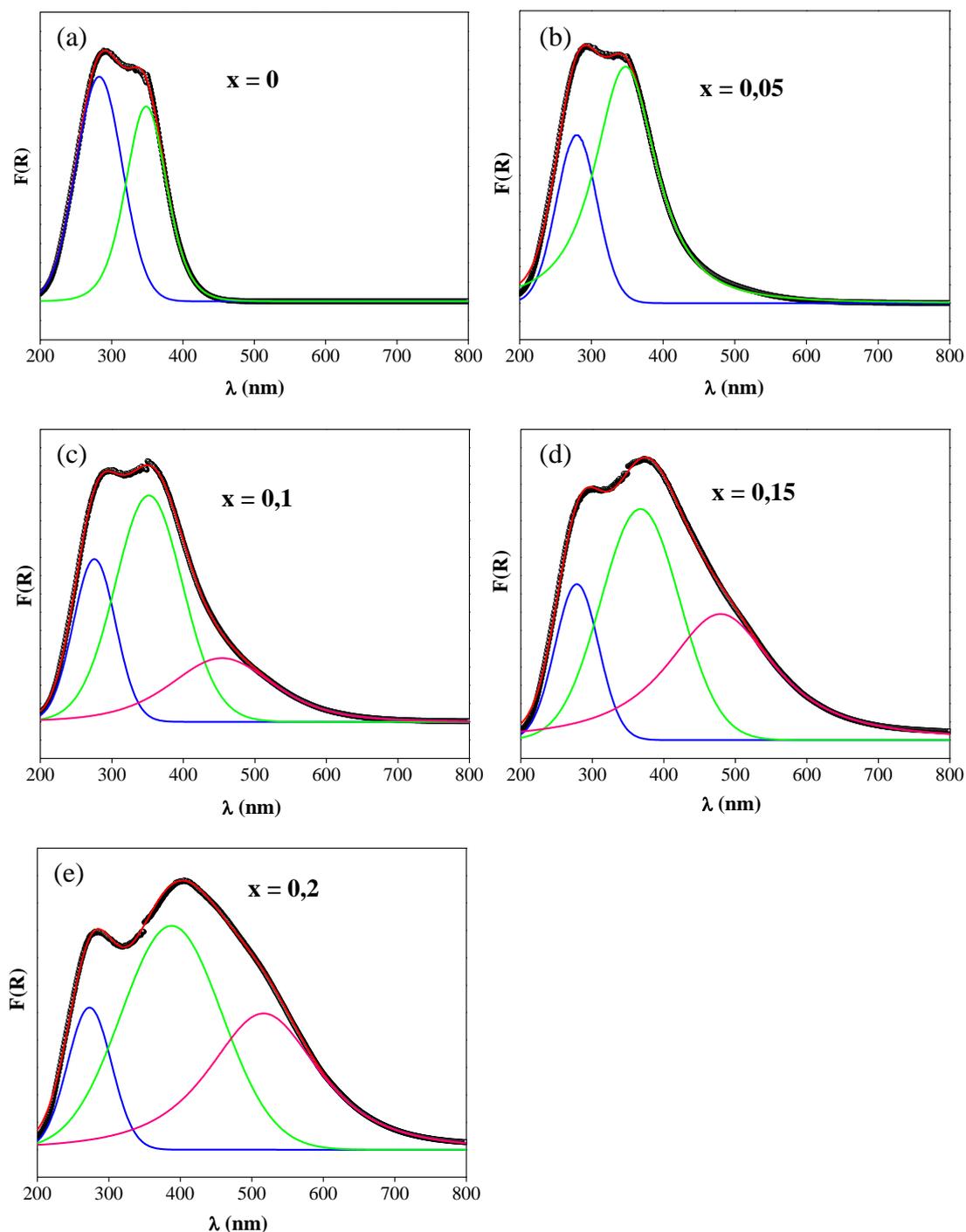


Figura 4.20 – Espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas. A linha vermelha sobre os dados experimentais (pontos pretos) é o espectro de DRS calculado; as linhas em azul, verde e rosa representam as curvas deconvoluídas a partir do espectro calculado.

As curvas de $F(R)$ apresentadas na Figura 4.20 foram deconvoluídas através de ajustes gaussiano-lorentzianos com o intuito de se obter as contribuições individuais dos

estados de coordenação das espécies. As Figuras 4.20(a)-(b) apresentam duas bandas de absorção calculadas para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0$ e $x = 0,05$, respectivamente. As amostras com teores de Fe mais elevados exibem três bandas de absorção calculadas. Os resultados quantitativos para todos os óxidos mistos são detalhados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Dados quantitativos calculados a partir dos espectros de DRS UV-Vis dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Banda 1 (azul)		Banda 2 (verde)		Banda 3 (rosa)	
	λ (nm)	Área relativa (%)	λ (nm)	Área relativa (%)	λ (nm)	Área relativa (%)
x = 0	282	55	349	45	-	-
x = 0,05	278	29	348	71	-	-
x = 0,1	275	23	352	53	454	24
x = 0,15	278	16	367	45	479	39
x = 0,2	273	14	386	49	516	37

A Figura 4.20 mostra que todos os óxidos absorvem fortemente a radiação na região do ultravioleta (UV) (200-400 nm). Observa-se que todas as amostras exibem duas bandas de absorção nesta região, enquanto que os óxidos mistos com $x = 0,1, 0,15$ e $0,2$ apresentam adicionalmente uma terceira banda, localizada na região do visível (400-700 nm).

Há uma controvérsia na literatura acerca do significado físico destas bandas de absorção. Em relação às bandas na região do UV, alguns autores (JAMPALIAH *et al.*, 2013, YAO *et al.*, 2013(a), BRITO *et al.*, 2010, LIU *et al.*, 2011) atribuem a banda 1 às transferências de carga $O\ 2p\ (O^{-2}) \rightarrow Ce\ 4f\ (Ce^{+4})$ e a banda 2 às transferências interbanda. Em contrapartida, HONG *et al.* (2011)(a) associam a banda em torno de 285 nm às transferências de carga $O \rightarrow Fe^{+3}$ (íons isolados) e a banda em 350 nm aos *clusters* oligoméricos de $Fe_x^{+3}O_y$. Como estas duas bandas foram observadas, neste trabalho, mesmo no espectro de DRS do CeO_2 não dopado, faz mais sentido se atribuir as bandas na região do UV às transferências de carga $O\ 2p\ (O^{-2}) \rightarrow Ce\ 4f\ (Ce^{+4})$ e às transferências interbanda.

As bandas 2 e 3 calculadas pelo procedimento de deconvolução da curva $F(R)$ são alargadas e deslocadas para comprimentos de onda maiores à medida que o teor de

Fe aumenta. A Tabela 4.12 revela uma diminuição da contribuição da Banda 1 e um aumento da parcela da Banda 3 para o espectro com o aumento do teor de Fe. Segundo WANG *et al.* (2014) e YUE E ZHANG (2009), esta constatação se deve às transições de transferência de carga entre os elétrons 3d do Fe⁺³ e a banda de valência (O 2p) e a banda de condução (Ce 4f) uma vez que o nível de energia do dopante está localizado no interior da *band gap* do CeO₂. A cor do CeO₂ muda gradualmente de amarelo para marrom à medida que Fe é incorporado devido a estas modificações nas transições eletrônicas.

YAO *et al.* (2013)(a), por sua vez, atribuem o deslocamento das bandas de absorção à diminuição da simetria da estrutura do CeO₂ devido à incorporação de espécies como Zr⁺⁴, Sn⁺⁴ e Ti⁺⁴ com a formação de soluções sólidas tensionadas. Estes autores sugerem que a diminuição do tamanho de cristalito é responsável pelo alargamento das bandas de absorção.

LAGUNA *et al.* (2011) observaram a presença da banda de absorção principal do α -Fe₂O₃ na região do visível centrada em torno de 533 nm para o óxido misto Ce_{0,5}Fe_{0,5}O_{2- δ} preparado pelo método de microemulsão e calcinado a 500 °C. Esta banda não foi identificada neste trabalho, o que fortemente evidencia a não ocorrência de segregação de ferro na forma de α -Fe₂O₃ durante a etapa de síntese e suporta a hipótese de formação de soluções sólidas como fase única para todos os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2- δ} conforme evidenciado por DRX.

Adicionalmente, o modo de transição eletrônica (direto ou indireto) entre as bandas de valência e de condução para materiais à base de CeO₂ é outra questão de debate na literatura. Muitos autores (LAGUNA *et al.*, 2011, WANG *et al.*, 2011 e SUDARSANAM *et al.*, 2014) assumem simplesmente o modo de transição eletrônica como direto, ou seja, a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução ocorre com a emissão de fótons. A energia de *band gap* dos óxidos mistos pode ser calculada através da Equação 4.12.

$$(h \cdot \nu \cdot \alpha)^{\frac{1}{n}} = A \cdot (h \cdot \nu - E_g) \quad (4.12)$$

em que $h\nu$ é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção, A é uma constante, E_g é a energia de *band gap* e n depende do modo de transição eletrônica (para transição direta, $n = 1/2$).

Os valores de *band gap* dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foram obtidos, neste trabalho, pelo método gráfico através da extrapolação da porção linear das curvas de $[F(R).h\nu]^2$ versus $h\nu$ até $F(R) = 0$ (Figura 4.21), em que $F(R)$ é a função de Schuster-Kubelka-Munk, que é proporcional ao coeficiente de absorção. A *band gap* do material é o valor de $h\nu$ do ponto em que a extrapolação da porção linear da curva intercepta o eixo das abscissas. Os valores de *band gap* estimados por este método são apresentados na Tabela 4.13.

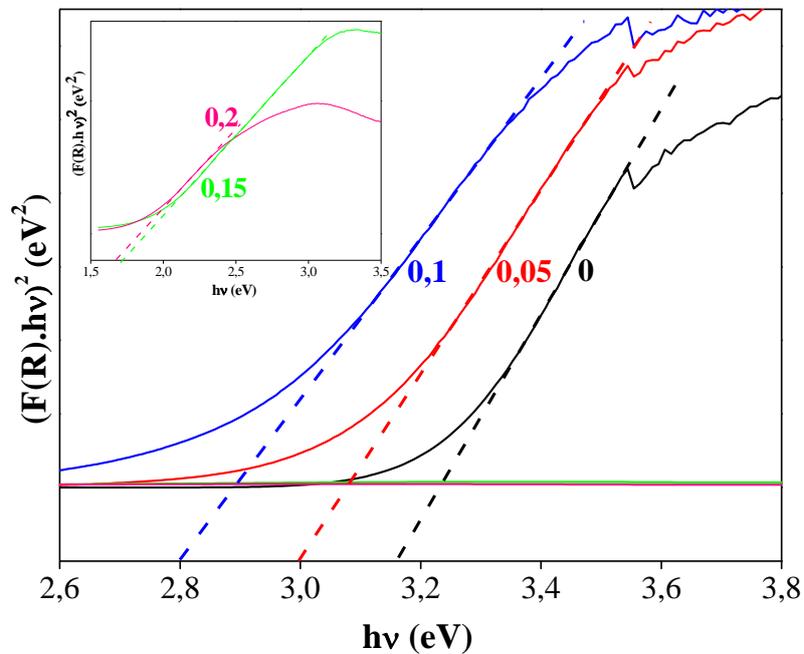


Figura 4.21 – Gráfico de $(F(R).h\nu)^2$ versus $h\nu$ (método gráfico para a estimativa da *band gap* dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$).

Tabela 4.13 – *Band gap* dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ calculados pelo método gráfico a partir dos espectros de DRS UV-Vis.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Band gap (eV)
x = 0	3,16
x = 0,05	3,00
x = 0,1	2,79
x = 0,15	1,73
x = 0,2	1,67

O valor encontrado de *band gap* para o CeO_2 foi de 3,16 eV. YUE E ZHANG (2009) obtiveram valor semelhante (3,07 eV). O aumento do teor de Fe resultou em uma diminuição no valor de *band gap* dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, o que indica uma melhoria das propriedades eletrônicas, que, em outras palavras, significa um transporte facilitado de elétrons. De fato, a presença de íons Fe^{3+} pode fornecer orbitais 3d desocupados com energia menor do que a dos orbitais Ce 4f, reduzindo, pois, a energia necessária para a transição dos elétrons do orbital O 2p para os orbitais incompletos (LAGUNA *et al.*, 2011, SUDARSANAM *et al.*, 2014). Este efeito está esquematizado na Figura 4.22. YUE E ZHANG (2009) também reportaram uma diminuição da energia de *band gap* para o CeO_2 dopado com Ti, Mn, Fe e Co.

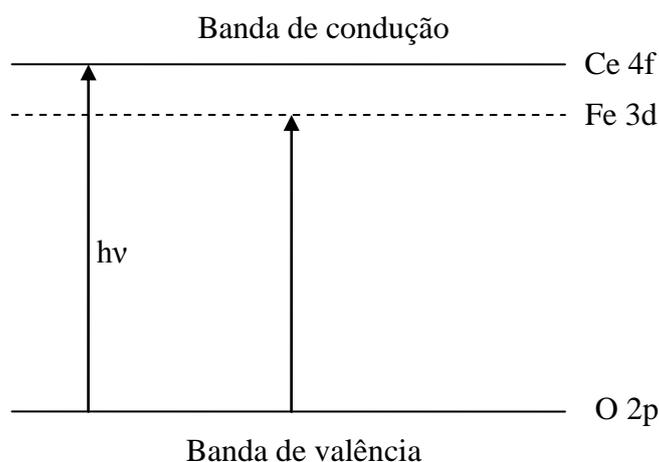


Figura 4.22 – Diminuição da energia de *band gap* causada pela presença do dopante Fe^{3+} na estrutura do CeO_2 . Adaptado de YUE E ZHANG (2009).

No estudo de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), foram obtidos espectros à temperatura ambiente para o CeO_2 e para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Os resultados são apresentados na Figura 4.23. Os valores de g , calculados através da Equação (3.16), são mostrados na Tabela 4.14. Estes valores são característicos do número de coordenação e da simetria do sítio local (MOOG *et al.*, 2014(a)).

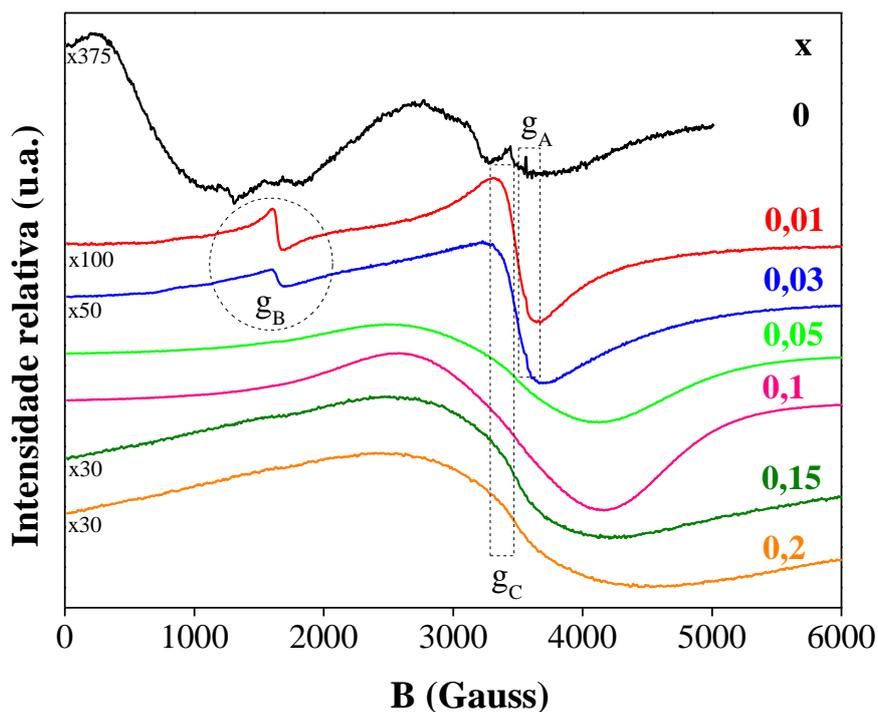


Figura 4.23 – Espectros de EPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ medidos à temperatura ambiente.

Tabela 4.14 – Valores de g identificados nos espectros de EPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	g_A	g_B	g_C
$x = 0$	1,96	-	-
$x = 0,01$	1,96	4,2	2,0
$x = 0,03$	1,96	4,3	2,0
$x = 0,05$	-	-	2,1
$x = 0,1$	-	-	2,1
$x = 0,15$	-	-	2,0
$x = 0,2$	-	-	2,0

O espectro da céria pura (CeO_2 , $x = 0$) apresentou uma intensidade muito baixa. Tornou-se necessário, portanto, multiplicá-lo por um fator de 375 para que ficasse na mesma ordem de grandeza dos demais espectros. Observa-se um sinal em $g_A = 1,96$ (uma melhor visualização pode ser realizada no espectro ampliado na Figura 4.24).

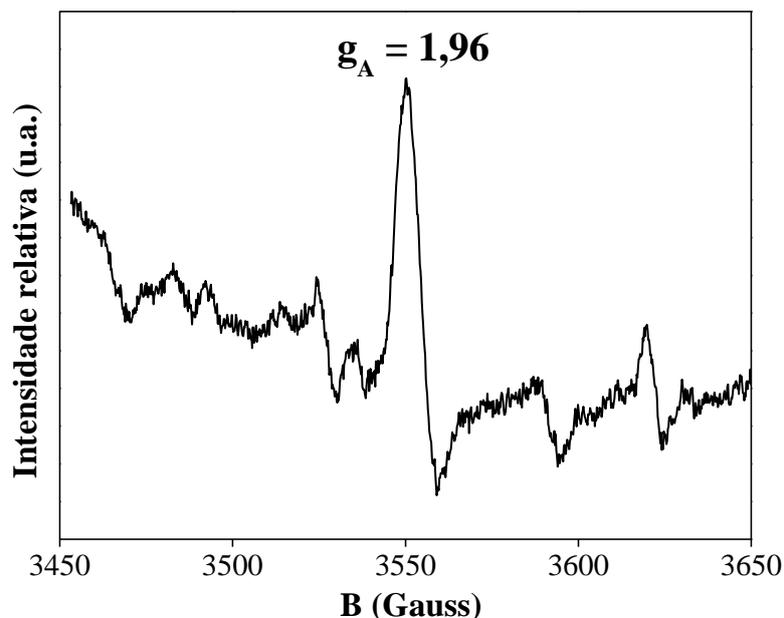


Figura 4.24 – Espectro de EPR do óxido CeO_2 ($x = 0$) na região em torno de $g_A = 1,96$.

De acordo com MOOG *et al.* (2014(a)), a origem deste sinal não é um consenso na literatura, podendo ser gerado devido à presença de elétrons desemparelhados em vacâncias de oxigênio estabilizados por impurezas ou defeitos estruturais, a elétrons deslocalizados entre íons na vizinhança direta das vacâncias ou ainda a íons Ce^{+3} em sítios com baixa simetria na rede do CeO_2 . Nos espectros dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,01$ e $0,03$ (ampliados na Figura 4.25), o sinal em $g_A = 1,96$ continua presente.

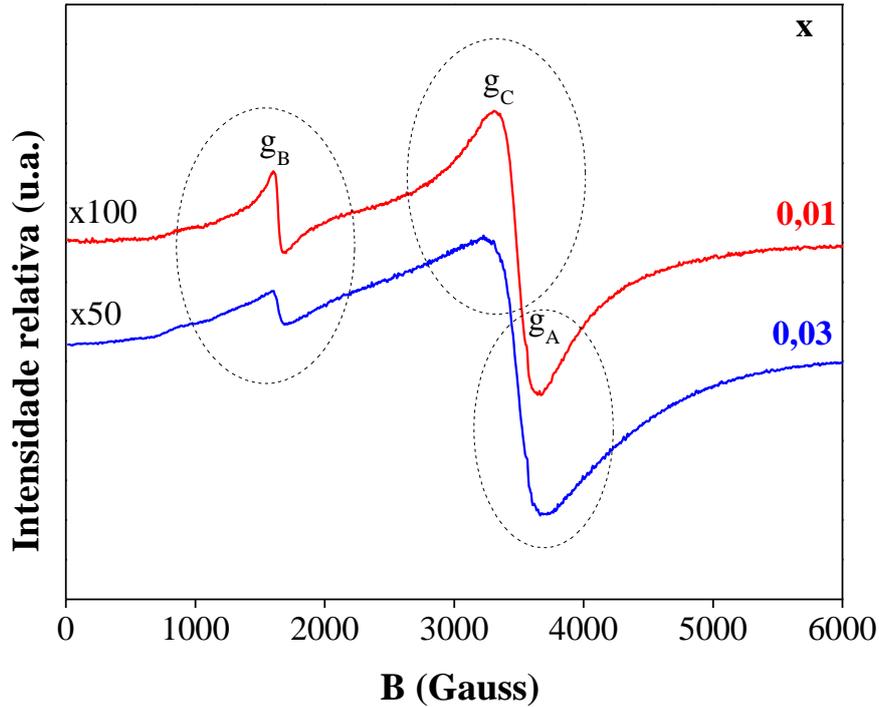


Figura 4.25 – Espectros de EPR dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,01$ e $0,03$) determinados à temperatura ambiente.

Além do sinal em $g_A = 1,96$, surgem, nestes espectros (Figura 4.25), mais dois sinais em $g_B = 4,3$ e em $g_C = 2,0$. A literatura (MOOG *et al.*, 2014(a), ZHANG *et al.*, 2010, LIANG *et al.*, 2009) sugere que o sinal em $g_B = 4,3$ está relacionado à presença de espécies Fe^{+3} localizados em sítios octaédricos isolados com distorção ortorrômbica, enquanto o sinal intenso e largo em $g = 2,0$ provavelmente representa espécies Fe^{+3} em pares ou *clusters* acopladas por fortes interações spin-spin. De acordo com MOOG *et al.* (2014(a)), estes *clusters* estão localizados na estrutura do CeO_2 . Estes autores sugerem ainda que, nos sítios octaédricos ocupados por íons Fe^{+3} isolados, há três diferentes comprimentos de ligação Fe-O, que variam de 1,93 a 2,15 Å.

O sinal em $g_C = 2,0$ permanece nos espectros dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com teores mais elevados de Fe, em contrapartida os sinais em $g_B = 4,3$ e $g_A = 1,96$ não mais podem ser identificados nestes espectros. Em um primeiro momento, poder-se-ia afirmar precipitadamente que, em concentrações molares de Fe acima de 3%, as espécies Ce^{+3} e as espécies isoladas de Fe^{+3} não mais estariam presentes. No entanto, ao analisar-se com cuidado a Figura 4.23, observa-se a presença, no espectro da amostra com 15% de Fe ($\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$), de um fraco sinal em $g_B = 4,3$, evidenciando a

presença de Fe^{+3} em sítios octaédricos isolados mesmo em concentrações relativamente elevadas de Fe. Segundo MOOG *et al.* (2014(a)), em amostras com elevado teor de Fe, interações do tipo dipolo podem diminuir a resolução do espectro e, dessa forma, ocultar determinados sinais, o que pode ser o caso dos óxidos mistos com 5 e 10% de Fe cujos espectros são os mais intensos. *Mas por que teores maiores de Fe (15 e 20% em mol) reduziram a intensidade dos espectros de EPR e permitiram a identificação de determinados sinais que não puderam ser verificados em concentrações menores de Fe (5 e 10%)?* Esta questão será retomada ainda nesta seção na discussão dos resultados de medidas de magnetização das amostras.

As medidas de EPR forneceram informações importantes acerca da natureza química dos íons Fe^{+3} inseridos na estrutura do CeO_2 principalmente para baixos teores de dopagem (até 3%). Para um melhor entendimento do ambiente químico do Fe em concentrações mais elevadas do dopante, foram realizadas análises de magnetização e de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

De qualquer maneira, a técnica de EPR mostrou que o Fe inserido na estrutura do CeO_2 pelo método de Pechini se apresenta como íons trivalentes Fe^{+3} e ocupa as posições do Ce^{+4} na estrutura fluorita (formação de soluções sólidas substitucionais), corroborando os resultados de DRX e de espectroscopia Raman. Ademais, os íons Fe^{+3} podem ser encontrados isoladamente ou na forma de pares ou *clusters* na rede cristalina do CeO_2 , o que sugere que as vacâncias de oxigênio associadas ao Fe^{+3} possuem diferentes ambientes químicos conforme esquematizado na Figura 4.26.

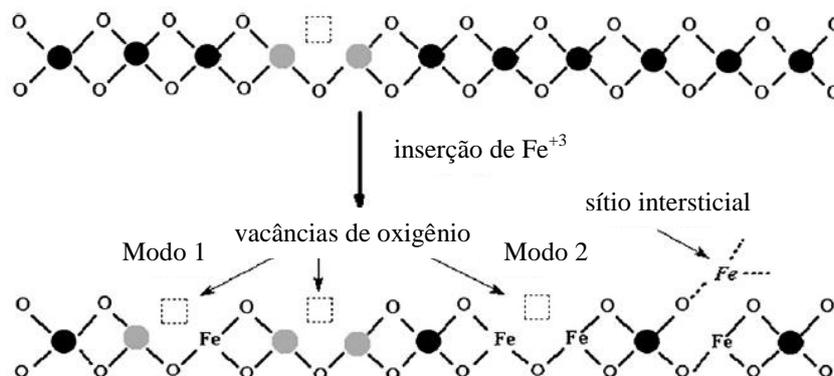


Figura 4.26 – Diferentes tipos de vacâncias de oxigênio presentes em óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ (● = Ce^{+4} , ● = Ce^{+3} , □ = vacâncias de oxigênio). Adaptado de CAI *et al.* (2010).

A Figura 4.26 mostra que as vacâncias de oxigênio podem ser do Modo 1 (espécies $\text{Ce}^{+3}-\square-\text{Fe}^{+3}$) (sítios de Fe^{+3} isolados) ou do Modo 2 ($\text{Fe}^{+3}-\square-\text{Fe}^{+3}$) (espécies Fe^{+3} em pares ou *clusters*). Não há evidências por EPR da locação de Fe^{+3} em sítios intersticiais tetraédricos, o que está de acordo com os resultados de espectroscopia Raman.

Como colocado anteriormente, recorreu-se a medidas de magnetização das amostras com o intuito de se obter maiores informações sobre a natureza química do Fe na estrutura do CeO_2 . Neste sentido, curvas de magnetização *versus* intensidade do campo magnético aplicado (curvas do tipo M-H) foram levantadas, à temperatura ambiente, para o CeO_2 não dopado e para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 1 hora. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.27.

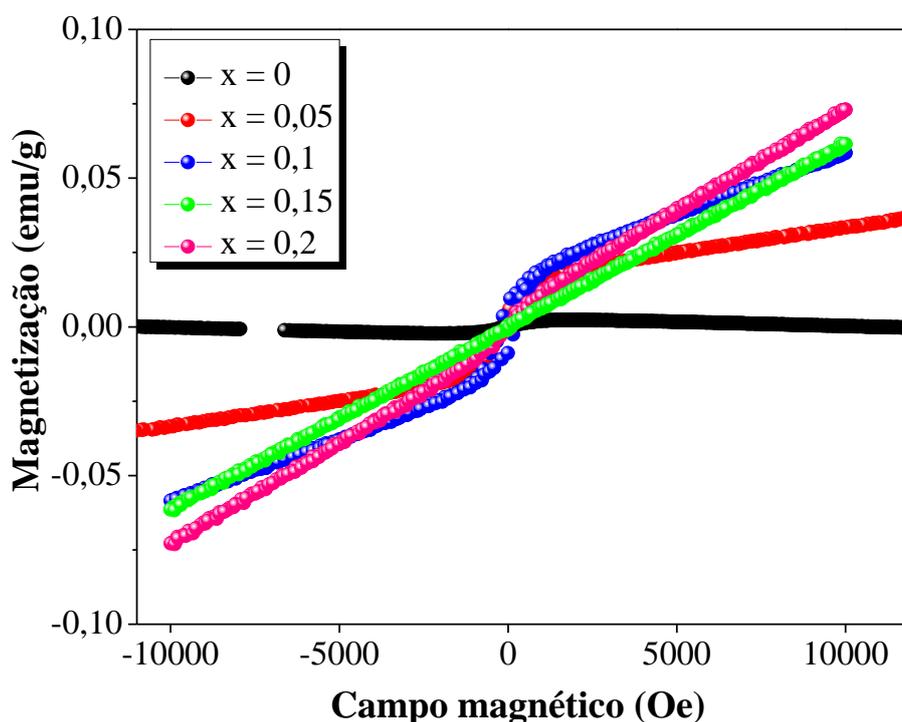


Figura 4.27 – Curvas M-H medidas à temperatura ambiente para o CeO_2 e para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 e a 500 °C.

As componentes para e ferromagnéticas das curvas apresentadas na Figura 4.27 foram calculadas a partir da Equação (4.13) e são apresentadas na Figura 4.28.

$$M(H) = \frac{2 \cdot M_S}{\pi} \cdot \tan^{-1} \left[\frac{H \pm H_C}{H_C} \tan \left(\frac{\pi \cdot M_R}{2 \cdot M_S} \right) \right] + \chi_{PM} \cdot H \quad (4.13)$$

em que H é o campo magnético aplicado; $M(H)$, a magnetização da amostra; M_S representa a magnetização de saturação; M_R , a magnetização remanescente; H_C , o campo coercivo, e χ_{PM} , a susceptibilidade paramagnética.

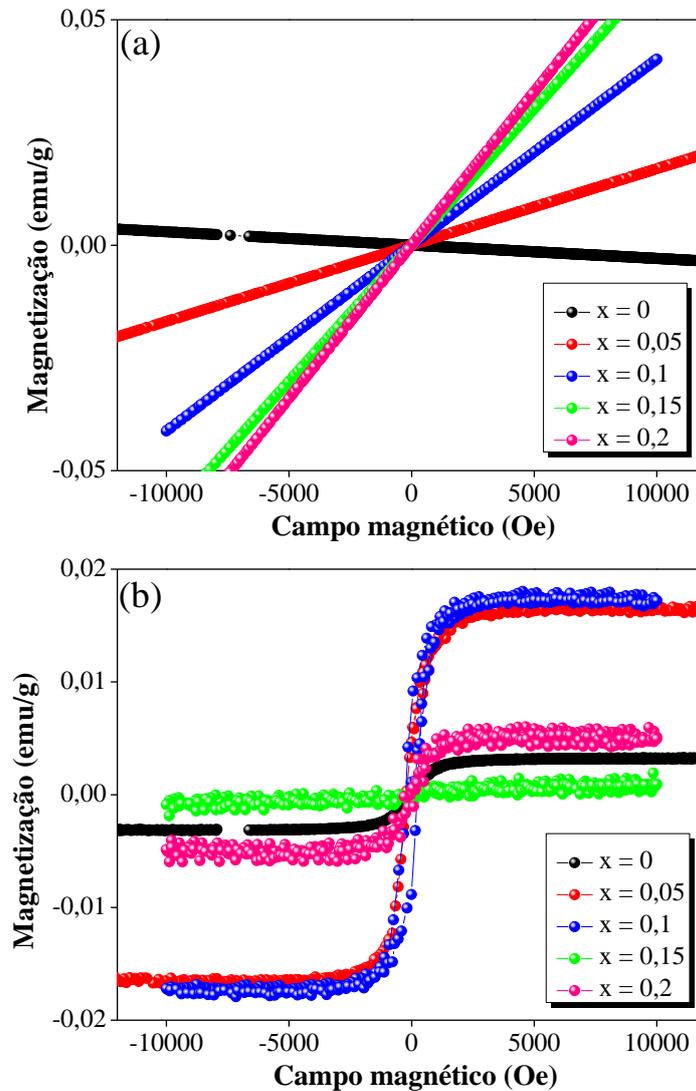


Figura 4.28 – Componentes paramagnéticas (a) e ferromagnéticas (b) das curvas M-H obtidas para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.

O primeiro termo da Equação (4.13) corresponde à componente ferromagnética (histerese), enquanto o segundo define a componente paramagnética (relação linear em função do campo magnético).

Na prática, a componente ferromagnética foi determinada a partir da subtração da componente linear das curvas M-H apresentadas na Figura 4.27. O ajuste linear foi realizado em campos magnéticos elevados e, desse modo, pôde-se estimar os valores de susceptibilidade paramagnética (χ_{PM}), que são apresentados na Tabela 4.15 juntamente com os valores das demais propriedades magnéticas calculadas para o CeO_2 e para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

Tabela 4.15 – Parâmetros magnéticos estimados a partir das curvas M-H para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	$\chi_{PM} \times 10^{-6}$ (emu/(g.Oe))	M_S (emu/g)	$M_R \times 10^{-3}$ (emu/g)	H_C (Oe)
x = 0	-0,29	0,003	0,28	82
x = 0,05	1,69	0,016	4,7	212
x = 0,1	4,12	0,017	9,0	245
x = 0,15	6,05	0	0	-
x = 0,2	6,80	0,005	0,45	71

O CeO_2 é um sólido diamagnético, entretanto os íons Ce^{+3} ($4f^1$) e Fe^{+3} ($3d^5$) são paramagnéticos e, dessa forma, é de se esperar um aumento da componente paramagnética, refletida em um aumento do valor da susceptibilidade paramagnética em função do aumento do teor de Fe^{+3} na rede cristalina do CeO_2 , conforme de fato verificado na Figura 4.28(a) e na Tabela 4.15.

Em contrapartida, nos deparamos com uma situação interessante ao analisarmos a Figura 4.28(b). O CeO_2 é um material isolante com uma elevada constante dielétrica ($k \sim 26$) e, dessa forma, era de se esperar que este óxido apresentasse comportamento unicamente diamagnético. No entanto, de acordo com a Figura 4.28(b), o CeO_2 apresenta também uma componente ferromagnética. Neste sentido, surge a questão: *Qual é a explicação para o comportamento ferromagnético do CeO_2 à temperatura ambiente se tratando de um composto diamagnético?*

A origem do comportamento ferromagnético pode estar relacionada à presença de vacâncias aniônicas na estrutura. Quando oxigênio deixa a rede cristalina do CeO₂, vacâncias aniônicas são formadas, conforme evidenciado pelos resultados de DRX e espectroscopia Raman. Para cada átomo de oxigênio liberado, dois elétrons são deixados para trás, que passam a se localizar nos subníveis *4f* de dois átomos vizinhos de Ce, alterando a sua carga formal de +4 para +3, conforme esquematizado na Figura 4.29.

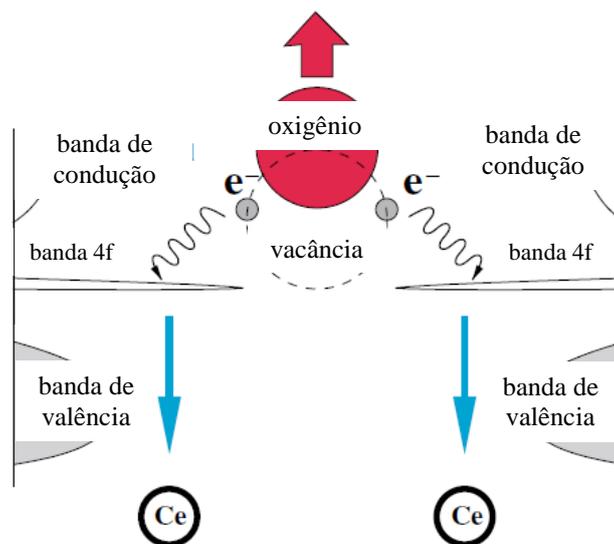


Figura 4.29 – Representação da formação de vacâncias de oxigênio em CeO₂. Adaptado de SKORODUMOVA *et al.* (2002).

O fenômeno do ferromagnetismo à temperatura ambiente (*Room Temperature Ferromagnetism*, RTFM) em óxidos isolantes foi relatado pela primeira vez por VENKATESAN *et al.* (2004) para filmes finos de HfO₂. O trabalho teve grande repercussão visto que os íons Hf⁺⁴ e O⁻² não são magnéticos, e os orbitais *d* e *f* dos íons Hf⁺⁴ estão cheios ou vazios (LIU *et al.*, 2008). VENKATESAN *et al.* (2004) propuseram que a presença de vacâncias de oxigênio originaria o fenômeno. A partir da publicação deste trabalho, diversos estudos foram conduzidos com o objetivo de se investigar a presença de RTFM em outros óxidos não magnéticos como CeO₂, TiO₂, In₂O₃, ZnO e SnO₂ (SHARMA *et al.*, 2009).

De acordo com PAUNOVIĆ *et al.* (2012), para a ocorrência do fenômeno RTFM, é necessário que um dos dois elétrons deixados pelo oxigênio se localize em um íon metálico, enquanto o outro é aprisionado em um orbital hidrogenoide em torno da

vacância aniônica, formando um centro F^+ (vacância com um elétron aprisionado). De acordo com os autores, centros F^0 (vacâncias com dois elétrons aprisionados) e centros F^{+2} (vacâncias sem elétrons aprisionados) não promovem interações ferromagnéticas.

Segundo RADOVIĆ *et al.* (2009) e SUNDARESAN *et al.* (2006), a presença de RTFM em compostos diamagnéticos se deve às interações de troca entre spins de elétrons desemparelhados oriundos das vacâncias aniônicas na superfície das nanopartículas. Para dar suporte a esta teoria, SHARMA *et al.* (2009) compararam as propriedades magnéticas de CeO_2 antes e após uma etapa de calcinação em atmosfera oxidante. Os autores mostraram que, após a calcinação em atmosfera oxidante, o CeO_2 se tornou paramagnético (a componente ferromagnética foi eliminada), o que sugere que as vacâncias de oxigênio são realmente responsáveis pelo fenômeno RTFM.

Por outro lado, LIU *et al.* (2008) refutam a teoria de que as vacâncias de oxigênio são responsáveis pela presença de ferromagnetismo. De acordo com estes autores, o RTFM em CeO_2 é função apenas do tamanho de partícula e não da concentração de vacâncias aniônicas; partículas com tamanho inferior a 20 nm apresentariam este comportamento independentemente da presença de vacâncias de oxigênio. Os autores chegaram à essa conclusão por meio da realização de medidas de magnetização de nanopartículas de CeO_2 (5-20 nm) após uma etapa de tratamento térmico, que consistiu de oxidação ou redução a 600 °C por 3 horas. Os autores verificaram que ambos os procedimentos de tratamento térmico levaram à formação de nanopartículas diamagnéticas, ou seja, mesmo o processo de redução das nanopartículas de CeO_2 com formação de vacâncias de oxigênio não resultou em partículas ferromagnéticas.

De forma geral, o ferromagnetismo tem sido proposto como um fenômeno universal em nanopartículas com tamanho extremamente pequeno, porém o seu mecanismo não está bem esclarecido (WANG *et al.*, 2013). A literatura (SUNDARESAN *et al.*, 2006, RADOVIĆ *et al.*, 2009) propõe que o fenômeno RTFM em óxidos isolantes se estende apenas às nanopartículas, enquanto os materiais mássicos permanecem diamagnéticos. RADOVIĆ *et al.* (2009) mostraram que o CeO_2 mássico apresenta apenas resposta diamagnética, ao passo que, na forma de nanopartículas, uma fraca componente ferromagnética também se faz presente.

Os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados neste trabalho estão inseridos no conceito de semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductors*,

DMSs), que contempla óxidos isolantes em cuja estrutura são diluídos metais de transição. Neste caso, o óxido isolante é a matriz de CeO_2 e as espécies condutoras, os íons Fe^{+3} . Os DMSs também apresentam o fenômeno do RTFM cuja origem mais uma vez é uma questão de debate na literatura.

Uma das teorias mais aceitas até o momento foi proposta por COEY *et al.* (2004) para explicar a presença de RTFM em filmes finos de SnO_2 dopados com Fe. Esta teoria é conhecida como troca mediada por centro F. Um centro F consiste, conforme colocado anteriormente, de um elétron aprisionado em uma vacância de oxigênio. No caso de DMSs em que Fe^{+3} é a impureza (dopante), este elétron ocupa um orbital que se sobrepõe aos orbitais d de dois íons Fe^{+3} vizinhos. A interação dos íons magnéticos e o elétron aprisionado na vacância aniônica dá origem aos chamados *bound magnetic polarons* (BMPs) representados na Figura 4.30 (COEY *et al.*, 2004). Esta interação acarreta um acoplamento ferromagnético.

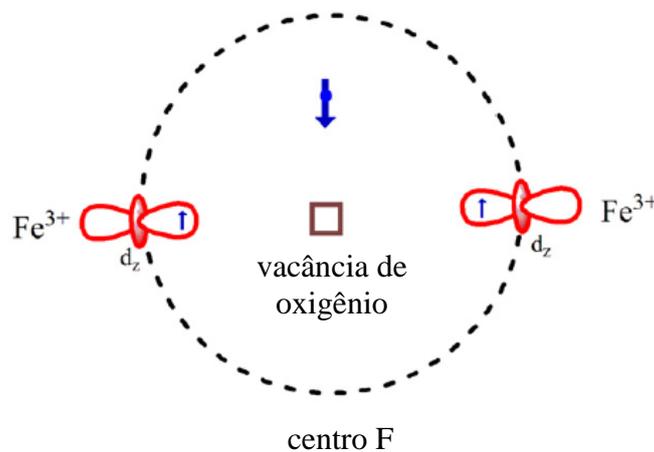


Figura 4.30 – Representação de um *bound magnetic polaron* (BMP) em óxidos em que espécies Fe^{+3} são diluídas. Adaptado de VERMA *et al.* (2012).

O aumento da densidade dos centros F aumenta a sobreposição dos BMPs e, de acordo com WANG *et al.* (2013), a RTFM tem sido descrita como a interação mútua dos BMPs. A Figura 4.31 ilustra a interação entre dois pólarons, que tem sido apontada como a origem do fenômeno RTFM em DMSs.

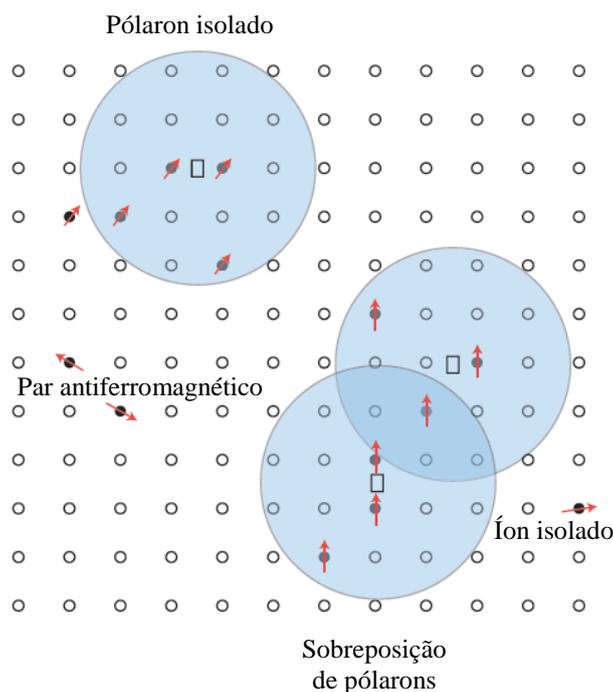


Figura 4.31 – Exemplo de sobreposição de BMPs. Adaptado de COEY *et al.* (2005).

Na Figura 4.28(b), foi mostrado que todas as amostras com exceção da $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ apresentam, em maior ou menor grau, comportamento ferromagnético. Observa-se que a componente ferromagnética torna-se mais intensa até um teor de dopagem de 10% de Fe, enquanto aumentos posteriores levam a uma diminuição do ferromagnetismo. As amostras com 5 e 10% de Fe ($\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, respectivamente) apresentam as histereses mais bem definidas.

O ferromagnetismo dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente pode ser avaliado de forma quantitativa através dos valores de M_S , M_R e H_C (Tabela 4.15). Os valores de todos os parâmetros aumentam até uma concentração de 10% de Fe e, a partir desta concentração, sofrem uma diminuição. A Tabela 4.16 reúne valores de parâmetros magnéticos de amostras de CeO_2 e óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados por diferentes metodologias para efeito de comparação.

Tabela 4.16 – Dados reportados na literatura: parâmetros magnéticos determinados à temperatura ambiente para CeO₂ e óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} preparados por diferentes métodos de síntese.

Composto	Método de síntese e/ou tamanho de partícula	Temperatura de calcinação (°C)	Parâmetros magnéticos a 300 K	Referência
CeO ₂	15 nm	500 (1 h)	H _C ~ 100 Oe	SUNDARESAN <i>et al.</i> (2006)
CeO ₂	auto propagação/ <10 nm	sem etapa de calcinação	M _S ~ 0,0055 emu/g	RADOVIĆ <i>et al.</i> (2009)
Ce _{0,88} Fe _{0,12} O ₂	auto propagação/ <10 nm	sem etapa de calcinação	M _S ~ 0,018 emu/g	RADOVIĆ <i>et al.</i> (2009)
CeO ₂	reação em estado sólido	1300 (24 h) + 1350 (48 h)	M _S ~ 0,00077 emu/g H _C ~ 112,36 Oe	SHARMA <i>et al.</i> (2009)
Ce _{0,99} Fe _{0,01} O ₂	reação em estado sólido	1300 (24 h) + 1350 (48 h)	M _S ~ 0,0169 emu/g H _C ~ 912,07 Oe	SHARMA <i>et al.</i> (2009)
Ce _{0,97} Fe _{0,03} O ₂	reação em estado sólido	1300 (24 h) + 1350 (48 h)	M _S ~ 0,0452 emu/g H _C ~ 101,69 Oe	SHARMA <i>et al.</i> (2009)
Ce _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	reação em estado sólido	1300 (24 h) + 1350 (48 h)	M _S ~ 0,0314 emu/g H _C ~ 744,39 Oe	SHARMA <i>et al.</i> (2009)
CeO ₂	método hidrotérmico/8,21 nm	sem etapa de calcinação	M _S ~ 0,0026 emu/g	PHOKHA <i>et al.</i> (2012)

O valor de M_S calculado neste trabalho para o CeO₂ (0,003 emu/g) é da mesma ordem de grandeza do valor determinado por RADOVIĆ *et al.* (2009) para CeO₂ sintetizado pelo método de auto propagação e sem etapa de calcinação (0,0055 emu/g) e maior do que o valor encontrado por SHARMA *et al.* (2009) (0,00077 emu/g) para CeO₂ obtido por reação em estado sólido e calcinado a 1350 °C por 48 h. A elevada temperatura de calcinação empregada por estes autores provavelmente levou a uma sinterização da amostra e conseqüentemente a uma diminuição da concentração de vacâncias aniônicas, o que, por sua vez, pode explicar o valor extremamente baixo de M_S .

Os valores dos parâmetros magnéticos calculados para os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} do presente trabalho estão de acordo com a literatura. O maior valor de M_S calculado neste trabalho foi para o óxido misto Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} (0,017 emu/g). RADOVIĆ *et al.* (2009) obtiveram valor semelhante de M_S (0,018 emu/g) para o óxido misto Ce_{0,88}Fe_{0,12}O_{2-δ}. PHOKHA *et al.* (2013) calcularam o maior valor de M_S (0,03 emu/g) para o óxido misto Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} com 5% de Fe; um aumento do teor de Fe para 7% levou a uma diminuição deste valor.

Conforme relatado anteriormente, neste trabalho a contribuição ferromagnética atinge um valor máximo para o óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ ($x = 0,1$) e, a partir deste teor de Fe, seu valor diminui, mesmo que vacâncias de oxigênio continuem a ser formadas em teores mais elevados conforme mostrado pelas análises de DRX e espectroscopia Raman. Esta constatação sugere, portanto, que outro mecanismo não associado às vacâncias aniônicas afeta o comportamento magnético dos óxidos mistos. De acordo com a literatura, o mecanismo mais provável é conhecido como interação de super troca, ilustrada na Figura 4.32.

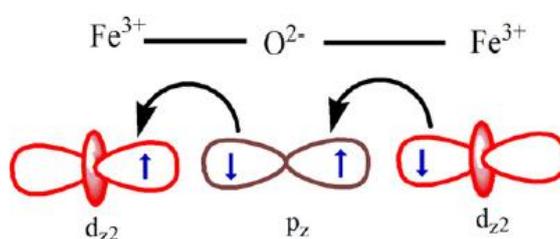


Figura 4.32 – Mecanismo de super troca ($\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}\text{-Fe}^{+3}$). Fonte: VERMA *et al.* (2012).

Este mecanismo é atribuído à presença de pares de íons Fe^{+3} , que podem interagir entre si através da mediação de um ânion O^{-2} (WANG *et al.*, 2013). Qualquer interação de super troca do tipo $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}\text{-Fe}^{+3}$ é antiferromagnética (VERMA *et al.*, 2012) e, desse modo, pode cancelar parcialmente o ferromagnetismo originado pela presença de vacâncias aniônicas.

Dessa forma, as análises de magnetização sugerem que, para baixos teores de Fe ($x \leq 0,1$), os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ apresentam uma componente ferromagnética devido à presença de espécies conhecidas como pólarons, tais como $\text{Ce}^{+3}\text{-}\square\text{-Ce}^{+3}$, $\text{Ce}^{+3}\text{-}\square\text{-Fe}^{+3}$ e $\text{Fe}^{+3}\text{-}\square\text{-Fe}^{+3}$, em que \square representa uma vacância de oxigênio, o que evidencia, de forma indireta, a presença de vacâncias de oxigênio. Teores superiores de Fe acarretam, adicionalmente, a formação de ligações do tipo $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}\text{-Fe}^{+3}$, que possuem caráter antiferromagnético. Neste sentido, pode-se propor que a diminuição da intensidade dos espectros de EPR anteriormente apresentados para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com valores de $x > 0,1$ se deve à diminuição do ferromagnetismo causado pela formação de ligações $\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{-2}\text{-Fe}^{+3}$ antiferromagnéticas.

Ainda para complementar a investigação a respeito do ambiente químico do ferro, a espectroscopia Mössbauer foi outra técnica utilizada para as amostras com concentrações mais elevadas do dopante. Os espectros Mössbauer ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,2$) são mostrados na Figura 4.33. Todos os espectros foram ajustados com dois dubletos, nomeados como $\text{Fe}^{+3}(\text{A})$ e $\text{Fe}^{+3}(\text{B})$, que correspondem a íons Fe^{+3} em dois sítios cristalográficos diferentes (A e B).

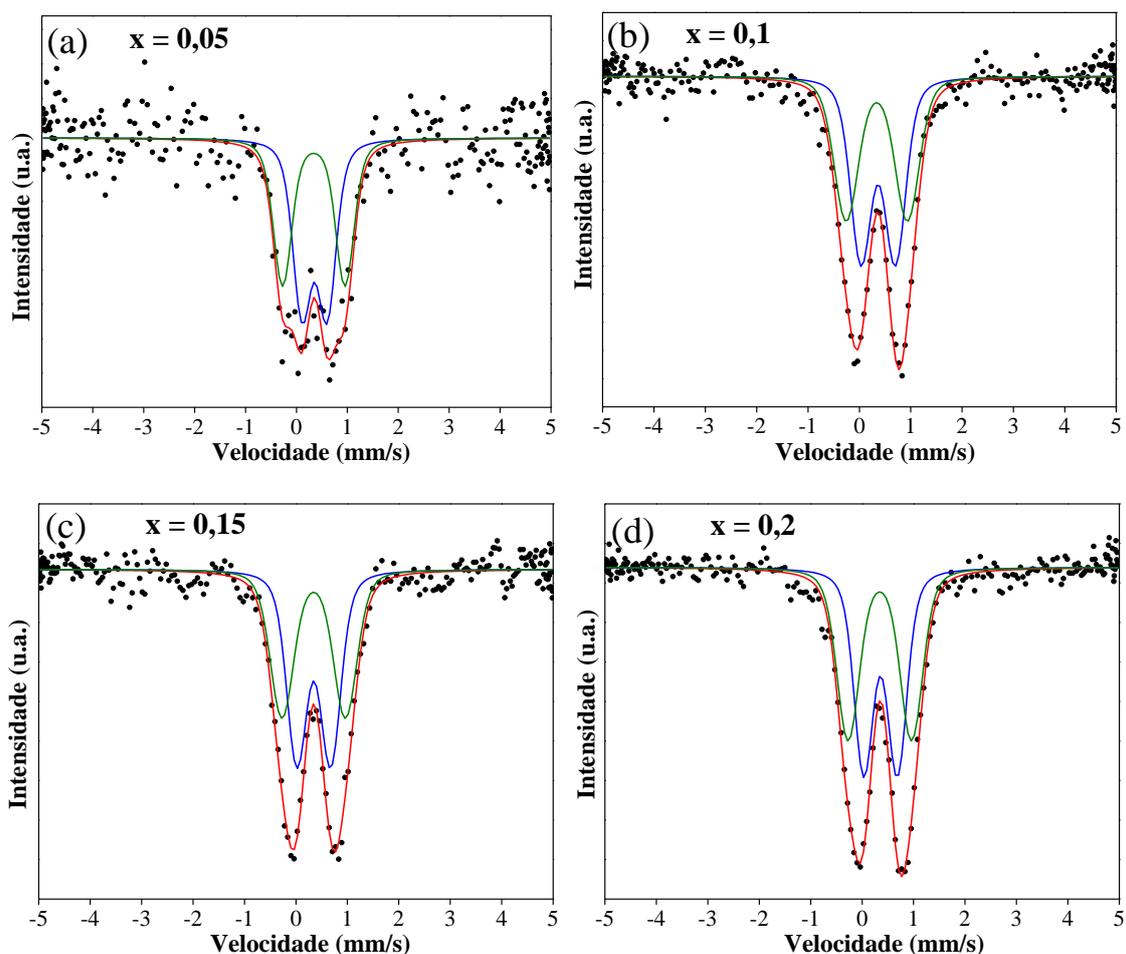


Figura 4.33 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,2$). A linha vermelha é o ajuste matemático dos dados experimentais e as linhas em azul e em verde representam, respectivamente, as contribuições associadas aos sítios $\text{Fe}^{+3}(\text{A})$ e $\text{Fe}^{+3}(\text{B})$.

A Tabela 4.17 agrupa os parâmetros hiperfinos obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

Tabela 4.17 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,2$).

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	$Fe^{+3}(A)$			$Fe^{+3}(B)$			$Fe^{+3}(B)/Fe^{+3}(A)$
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	A (%)	
$x = 0,05$	0,35	0,49	54	0,34	1,23	46	0,852
$x = 0,1$	0,37	0,67	53	0,34	1,19	47	0,887
$x = 0,15$	0,35	0,66	54	0,34	1,23	46	0,852
$x = 0,2$	0,36	0,65	51	0,34	1,23	49	0,961

δ = deslocamento isomérico, Δ = desdobramento quadrupolar, A = área Mössbauer relativa

Ambas as distribuições apresentam deslocamentos isoméricos médios similares $\delta \sim 0,34 - 0,37$ mm/s, típicos do cátion Fe^{+3} . De acordo com MOOG *et al.* (2014(a)), quanto maior o valor do deslocamento isomérico, maior é o caráter iônico da ligação química. Dessa maneira, os sítios $Fe^{+3}(A)$ com valores de δ na faixa de 0,35 a 0,37 mm/s provavelmente caracterizam sítios octaédricos com íons Fe^{+3} isolados, enquanto os sítios $Fe^{+3}(B)$ com $\delta = 0,34$ mm/s podem estar associados a ligações covalentes Fe-O, típicas de *clusters* de Fe^{+3} .

O desdobramento quadrupolar médio para o sítio $Fe^{+3}(A)$ ($\Delta \sim 0,49 - 0,67$ mm/s) e para o sítio $Fe^{+3}(B)$ ($\Delta \sim 1,19 - 1,23$ mm/s) indicam simetria octaédrica para ambos os casos, porém com um ambiente químico mais distorcido para $Fe^{+3}(B)$, pois apresenta valores mais elevados para Δ , mais uma evidência de que os sítios $Fe^{+3}(A)$ e $Fe^{+3}(B)$ representam, respectivamente, espécies isoladas e *clusters* de Fe^{+3} .

Os resultados de espectroscopia Mössbauer, neste sentido, trazem mais indícios de que os íons Fe^{+3} ocuparam as posições do Ce^{+4} na rede cristalina (sítios octaédricos) e não foram incorporados nas vacâncias de oxigênio (sítios tetraédricos). Os resultados obtidos por Mössbauer concordam com os resultados de espectroscopia Raman e DRX.

Devido ao baixo teor de Fe na amostra $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-\delta}$, o ajuste com duas componentes não foi bom o suficiente, no entanto, exceto para o desdobramento quadrupolar médio para $Fe^{+3}(A)$ ($\Delta \sim 0,49$ mm/s), uma tentativa de ajuste deste espectro forneceu parâmetros similares àqueles obtidos para todas as outras amostras. Como

pode ser visto na Figura 4.33(a), o baixo valor calculado para o desdobramento quadrupolar médio é resultado da baixa resolução do espectro.

Levando-se em consideração as áreas Mössbauer relativas, a razão $\text{Fe}^{+3}(\text{B})/\text{Fe}^{+3}(\text{A})$ é, em média, em torno de 0,863 para as amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,15$). Por outro lado, a razão para a amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ é de 0,961. Os valores das áreas relativas indicam que a concentração de espécies isoladas de Fe^{+3} é ligeiramente superior a de *clusters* de Fe^{+3} na rede cristalina. MOOG *et al.* (2014(a)) sintetizaram o óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ por duas diferentes rotas: coprecipitação (CP) e método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH). De acordo com as análises de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, a CP acarretou uma abundância relativa de 53% de íons Fe^{+3} isolados e 47% de Fe^{+3} em *clusters*, enquanto o método MH resultou em 79% dos íons isolados e apenas 21% em *clusters*. Os resultados encontrados em nosso trabalho (Tabela 4.17) sugerem que a distribuição de Fe^{+3} em sítios isolados e em *clusters* é similar aos resultados reportados por MOOG *et al.* (2014(a)) para o óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sintetizado por CP, conforme explicitado na Tabela.

Ainda de acordo com MOOG *et al.* (2014(a)), a diminuição do parâmetro de rede de óxidos mistos Ce-Fe sintetizados pelo método MH é mais pronunciada do que nos óxidos mistos preparados por CP em função da abundância relativa de sítios isolados e de *clusters* de Fe^{+3} . De acordo com os autores, os íons Fe^{+3} isolados criam ambientes químicos menos distorcidos estabilizados por vacâncias de oxigênio que afetam toda a rede cristalina.

No entanto, no caso do ambiente químico dos *clusters* de Fe^{+3} , a reorganização de oxigênio e de vacâncias em torno dos íons Ce^{+4} não tem o mesmo efeito sobre o parâmetro de rede e apenas o ambiente local do Ce^{+4} , próximo ao *cluster* de Fe^{+3} , é afetado. Assim, nos *clusters* de Fe^{+3} , somente uma pequena parcela de ligações $\text{Ce}^{+4}-\text{O}^{2-}$ tem seu comprimento diminuído, contribuindo menos para a redução do parâmetro de rede do que as espécies isoladas. Além disso, os autores reportaram que o comprimento das ligações Fe-O nos óxidos mistos sintetizados pelo método MH, determinado por EXAFS, era de apenas 1,98 Å, muito menor do que as ligações Ce-O (2,34 Å), o que também contribui para a contração da rede cristalina.

Os resultados obtidos em nosso trabalho (Tabela 4.17) mostram que a concentração de sítios isolados e de *clusters* são aproximadamente iguais entre si para

todas os teores de Fe^{+3} inseridos na rede do CeO_2 , o que pode explicar a contração da célula unitária ser pouco pronunciada, mesmo após a incorporação de 20% de Fe^{+3} conforme evidenciado pelo refinamento dos difratogramas dos óxidos mistos pelo método de Rietveld. Os parâmetros de rede calculados em nosso trabalho assemelham-se aos reportados por MOOG *et al.* (2014(a)) para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de CP.

Deve salientar-se que nenhum vestígio de fase magnética ordenada à temperatura ambiente foi identificada com base nos dados de Mössbauer, considerando-se um limite de detecção próximo a 1%. No entanto, não é possível excluir a presença de óxidos superparamagnéticos com temperatura de bloqueio inferior à temperatura ambiente. A análise de espectroscopia Mössbauer será retomada e tratada com maiores detalhes na seção 4.2.5.

Os resultados apresentados nesta seção mostraram que o Fe foi incorporado na forma de íons trivalentes (Fe^{+3}) na rede do CeO_2 , melhorando as suas propriedades eletrônicas através da diminuição da energia de *band gap*. O Fe^{+3} substituiu o Ce^{+4} na rede cristalina (formação de soluções sólidas substitucionais) e se localizou em sítios isolados ou em *clusters* com distorção ortorrômbica, não havendo evidências de locação de Fe^{+3} em sítios intersticiais tetraédricos. Os sítios isolados apresentaram um ambiente químico menos distorcido e maior caráter iônico das ligações Fe-O em relação aos *clusters*. As concentrações de espécies isoladas e de *clusters* de Fe^{+3} foram aproximadamente iguais.

Verificou-se que o CeO_2 e todos os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ apresentaram propriedades ferromagnéticas mesmo à temperatura ambiente (fenômeno RTFM) possivelmente devido ao seu reduzido tamanho de cristalito e à presença de vacâncias de oxigênio. Em concentrações elevadas de Fe^{+3} (15 e 20%), provavelmente interações de super troca ($\text{Fe}^{+3}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{+3}$) de caráter antiferromagnético também passaram a ocorrer, diminuindo o ferromagnetismo.

4.2.5 Medidas de redutibilidade

Verificou-se, pelos resultados apresentados nas seções anteriores, que a incorporação de Fe^{+3} ao CeO_2 alterou significativamente as suas propriedades estruturais. Vacâncias de oxigênio foram formadas, o tamanho de cristalito foi diminuído e criaram-se tensões na rede cristalina. Neste sentido, procura-se investigar,

nesta seção, a influência das mudanças estruturais causadas pela incorporação de Fe sobre a redutibilidade das amostras. Adicionalmente, almeja-se inferir o efeito da deposição das nanopartículas de ouro sobre as propriedades redox dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. Para tanto, serão discutidos os resultados das seguintes técnicas de caracterização:

- Redução à temperatura programada (TPR)
- Espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente após etapa de redução
- Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

Análises de TPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ foram conduzidas através do aquecimento das amostras da temperatura ambiente a 1000 °C à taxa de 10 °C/min em corrente de mistura 10% H_2/Ar . As amostras foram mantidas durante 1 hora na temperatura final sob corrente redutora. Os perfis de TPR obtidos são apresentados na Figura 4.34.

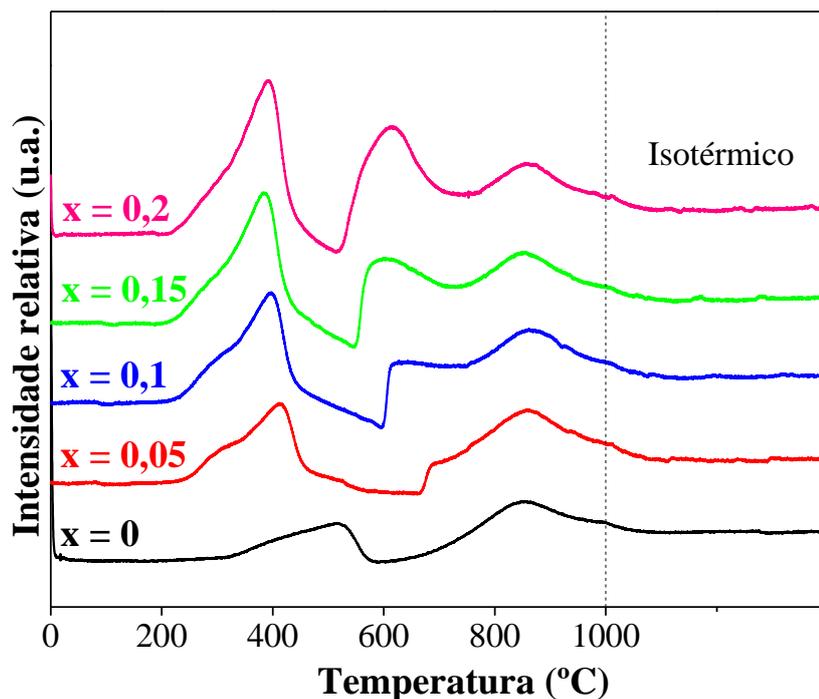


Figura 4.34 – Perfis de TPR do CeO_2 e dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini e calcinados a 300 °C por 30 minutos e a 500 °C por 5 horas. Condições de redução: $T_{\text{final}} = 1000$ °C, taxa de aquecimento = 10 °C/min, massa de catalisador = 150 mg, vazão da mistura 10% $\text{H}_2/\text{He} = 30$ mL/min.

Observa-se que a redução da céria pura (CeO_2 , $x = 0$) ocorre essencialmente em duas regiões de temperatura: a primeira em torno de 515 °C e a segunda centrada em 850 °C. Estas duas regiões são características da redução do CeO_2 e são atribuídas à redução dos cátions Ce^{+4} das camadas mais externas (redução superficial) e dos cátions Ce^{+4} das camadas mais internas (redução *bulk* ou mássica), respectivamente (LAGUNA *et al.*, 2011, ANEGGI *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2011).

De acordo com RAO E MISHRA (2003), a maior mobilidade dos íons O^{2-} superficiais auxilia na remoção do oxigênio da rede durante a redução, ao passo que os íons *bulk* necessitam ser transportados para a superfície antes de sua redução. Consequentemente, a redução *bulk* ocorre em temperaturas mais altas do que a redução superficial.

Para as amostras de CeO_2 dopadas com Fe^{+3} , os perfis de TPR se tornam mais complexos, apresentando três principais picos de redução: o pico denominado α (entre 380 e 420 °C), o pico β (entre 615 e 690 °C) e o pico γ (em torno de 860 °C). O pico α possui ainda um ombro em temperaturas ligeiramente inferiores, que será denominado

neste trabalho de pico α' . As temperaturas de redução dos óxidos mistos estão discriminadas na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Picos de redução dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Picos de redução (°C)			
	α'	α	β	γ
x = 0,05	315	415	690	860
x = 0,1	305	395	620	865
x = 0,15	290	385	605	855
x = 0,2	285	390	615	860

Observa-se que, com a incorporação de Fe^{+3} , a tendência geral é o deslocamento dos picos α' , α e β para temperaturas menores, o que indica uma melhoria na redutibilidade. LAGUNA *et al.* (2011) reportaram um aumento da redutibilidade do CeO_2 sintetizado pelo método de microemulsão e calcinado a 500 °C de 48 para 80% após a dopagem com 25% de Fe. LIANG *et al.* (2009) sugeriram que a presença de Fe^{+3} pode promover a redução do CeO_2 ou enfraquecer as ligações Ce-O na solução sólida $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. A temperatura do pico γ , possivelmente associado à redução dos cátions Ce^{+4} *bulk*, manteve-se constante (em torno de 860 °C) com o aumento da quantidade de dopante.

O pico α , em particular, torna-se mais intenso e é deslocado para temperaturas menores à medida que o teor de Fe é aumentado. LAGUNA *et al.* (2011) atribuem este pico à redução simultânea de íons Fe^{+3} e Ce^{+4} das soluções sólidas. Segundo LIANG *et al.* (2009), o pico α está associado à formação de vacâncias de oxigênio e o pico β pode ser atribuído à redução de espécies de Fe nas soluções sólidas. O pico β , segundo LAGUNA *et al.* (2011), pode representar etapas de redução intermediárias para geração de espécies Fe^0 , mas também pode se originar da redução de cátions Ce^{+4} situados próximos a íons Fe^{+3} . Segundo QIAO *et al.* (2011), o pico α pode ser atribuído à redução dos cátions Fe^{+3} da solução sólida Ce-Fe-O, enquanto o pico β está relacionado à redução dos cátions Fe^{+2} . O pico γ , por sua vez, corresponderia à redução dos cátions Ce^{+4} *bulks*.

Outros autores, no entanto, atribuem os picos de redução a espécies de Fe segregadas. De acordo com SHEN *et al.* (2013), por exemplo, que sintetizaram óxidos mistos Ce-Fe pelo método do citrato e realizaram a calcinação das amostras a 600 °C, os picos α e β podem ser associados, respectivamente, aos processos de redução Fe_2O_3 (Fe^{+3}) \rightarrow Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$, respectivamente. Os autores sugerem a existência de partículas de óxidos de ferro muito bem dispersas responsáveis pelos processos de redução, mas assumem que o pico α também possui uma contribuição oriunda da redução das espécies Fe-O-Ce nas soluções sólidas. Em nosso trabalho, foram empregadas diversas técnicas de caracterização e nenhuma delas identificou a presença de fases de óxidos de ferro segregadas. Dessa forma, acredita-se que os perfis de TPR apresentados na Figura 4.34 sejam característicos da redução das soluções sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e não de fases segregadas.

De acordo com WANG *et al.* (2012), o fato de o Fe dopado na estrutura da céria gerar tensões e distorções na rede cristalina, conseqüentemente leva à formação de vacâncias de oxigênio, que, segundo os autores, ligam-se a espécies menos estáveis de oxigênio, que, por sua vez, seriam reduzidas em temperaturas menores. Este mecanismo sugere que há uma certa interação sinérgica entre Fe-O e Ce-O.

A diminuição na temperatura de redução é de grande interesse do ponto de vista catalítico uma que o oxigênio da rede pode ser manipulado em temperaturas mais baixas (WANG *et al.*, 2011), o que é particularmente importante para reações do tipo redox, como a redução de NO por CO.

GUPTA *et al.* (2010) investigaram a redução do óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado pelo método de combustão em solução através das técnicas de TPR e XPS. De acordo com os autores, as reduções de Fe^{+3} a Fe^{+2} e de Ce^{+4} a Ce^{+3} ocorrem simultaneamente a 600 °C, sendo que Fe metálico não é detectado nesta temperatura. O trabalho de GUPTA *et al.* (2009) mostrara que durante a redução do óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ em H_2 a 550 °C, Fe^{+3} fora totalmente convertido a Fe^{+2} , enquanto a redução de Ce^{+4} a Ce^{+3} fora apenas parcial. A estrutura reduzida foi sugerida ser $\text{Ce}^{+4}_{0,68}\text{Ce}^{+3}_{0,22}\text{Fe}^{+2}_{0,1}\text{O}_{1,79}$.

Calcular o percentual de redução dos óxidos sintetizados neste trabalho é uma tarefa bastante arriscada e imprecisa visto que a redução da céria ($\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$), principalmente quando possui elevado valor de área específica, não é o único fenômeno de consumo de H_2 . Outros processos como a estocagem de H_2 e a redução de espécies

nitrato e carbonato também consomem H_2 , por esse motivo não é recomendado expressar a redutibilidade das amostras contendo cério em termos de grau de redução definida por TPR (ZOTIN *et al.*, 1993).

Além destes fatores, nota-se, nos perfis de TPR dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, a presença de uma espécie de "pico negativo", que na verdade é uma descida anormal do perfil para valores abaixo da linha de base e, após esta descida, verifica-se uma subida abrupta do sinal. Quanto maior o teor de Fe nas amostras, mais pronunciado é este fenômeno. Este pico foi observado nas temperaturas de 660, 595, 545 e 515 °C para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,2$, respectivamente.

Com o intuito de se descobrir qual o fenômeno que ocorre com os óxidos mistos nesta região de temperatura, realizou-se uma análise de TPR do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ empregando-se a mesma metodologia utilizada anteriormente, porém com os produtos sendo analisados por espectrometria de massas ao invés de detector TCD. Os perfis de concentração dos compostos H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e CO_2 ($m/z = 44$) são apresentados na Figura 4.35.

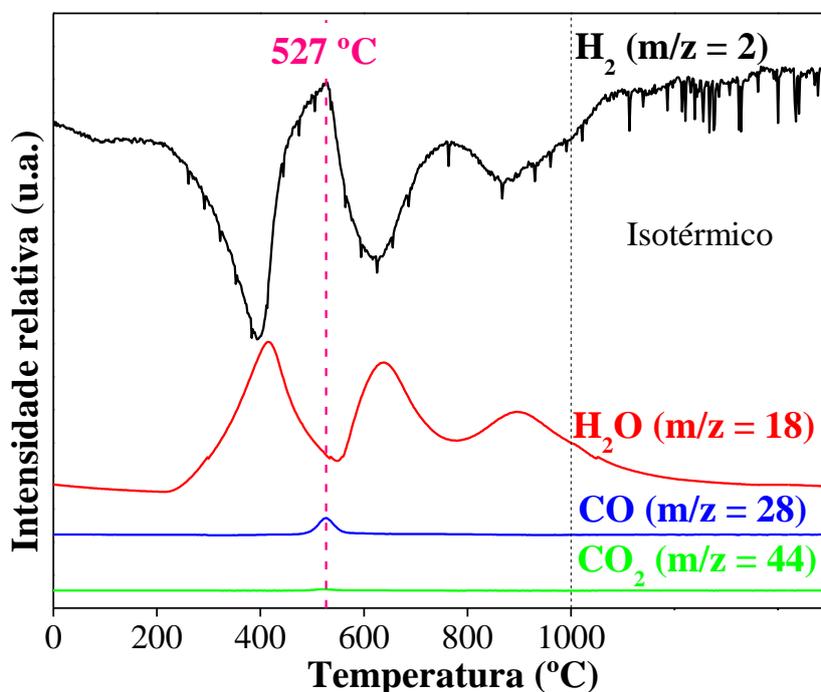


Figura 4.35 – Perfis de concentração de H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e CO_2 ($m/z = 44$) durante análise de TPR do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ obtidos por espectrometria de massas. Condições de redução: $T_{final} = 1000$ °C, taxa de aquecimento = 10 °C/min, massa de catalisador = 150 mg, vazão de mistura de $10\%H_2/He = 60$ mL/min.

Através da análise da Figura 4.35, identificaram-se três picos de redução (diminuição do sinal de H_2) nas temperaturas em torno de 395, 625 e 865 °C, sendo que em todas estas temperaturas houve formação de H_2O . Estas temperaturas estão de acordo com o perfil de TPR do óxido analisado mostrado na Figura 4.34.

Na temperatura de 527 °C, entretanto, observa-se que o sinal referente ao H_2 é nitidamente superior à linha de base inicial, o que sugere uma liberação de H_2 . Nesta mesma temperatura, verifica-se a liberação dos compostos CO e CO_2 , mas não de H_2O . Provavelmente, trata-se de uma decomposição residual de algum composto orgânico que ficou retido na estrutura do óxido ou a decomposição de carbonatos. Os resultados de ATG discutidos na seção 4.2.1, apesar de terem sugerido que a temperatura de 500 °C era adequada para a calcinação dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, também mostraram que a presença de Fe dificultou a eliminação do material orgânico presente na resina polimérica, deslocando a decomposição de uma quantidade significativa das amostras para uma faixa de temperatura mais elevada, ie, de 250-350 °C.

Em função de todos os motivos mencionados para não se inferir o grau de redução dos óxidos mistos pelos perfis de TPR, decidiu-se determinar a capacidade de armazenamento de oxigênio como uma medida indireta da redutibilidade das amostras. Os resultados serão discutidos posteriormente ainda nesta seção.

A possível influência da deposição de nanopartículas de ouro sobre a redutibilidade do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ foi avaliada através da comparação dos perfis de TPR do óxido antes e após a deposição das nanopartículas. Os perfis de TPR, apresentados na Figura 4.36, foram adquiridos empregando-se a mesma metodologia utilizada nas análises anteriores.

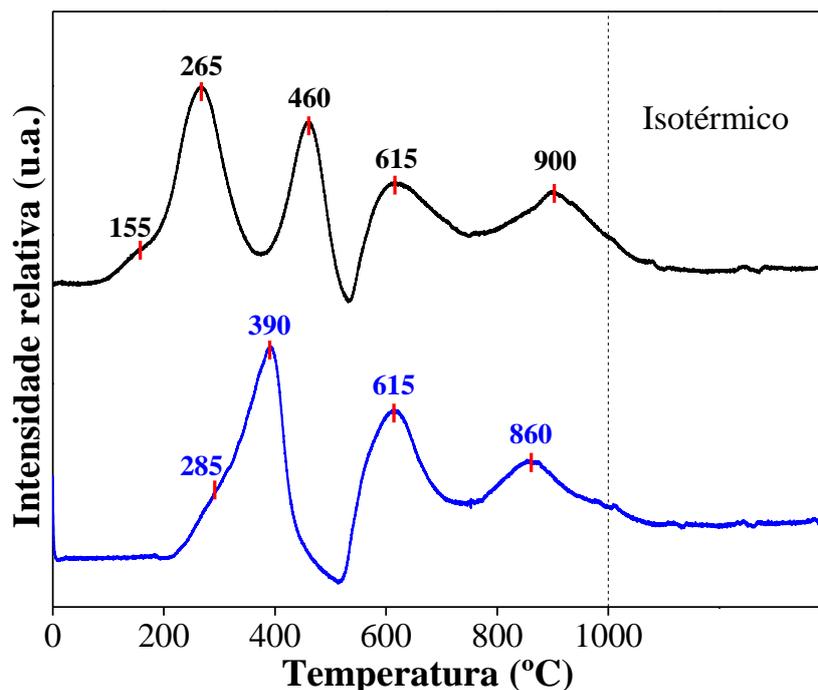


Figura 4.36 – Perfis de TPR do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (linha azul) e do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (linha preta). As temperaturas dos picos de redução estão indicadas nos perfis. Condições de redução: $T_{\text{final}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de catalisador = 150 mg , vazão da mistura $10\% \text{ H}_2/\text{He} = 30\text{ mL}/\text{min}$.

A presença das nanopartículas de ouro alterou significativamente o perfil de redução do óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. O pico α em $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um ombro α' em $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi o mais afetado pela deposição. Observa-se que, após a deposição das nanopartículas, a redução da amostra teve início em temperaturas mais baixas. Um novo pico de redução foi registrado em $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um ombro em $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, a presença das nanopartículas não parece ter afetado a redução dos íons Ce^{+4} bulk.

Adicionalmente, verifica-se a presença de outro pico de redução em $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode corresponder ao consumo de H_2 que anteriormente era consumido apenas na temperatura de redução do pico β ($615\text{ }^{\circ}\text{C}$) uma vez que aparentemente a área deste pico parece diminuir. Dessa forma, a presença de nanopartículas de ouro teve efeito benéfico sobre a redutibilidade dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

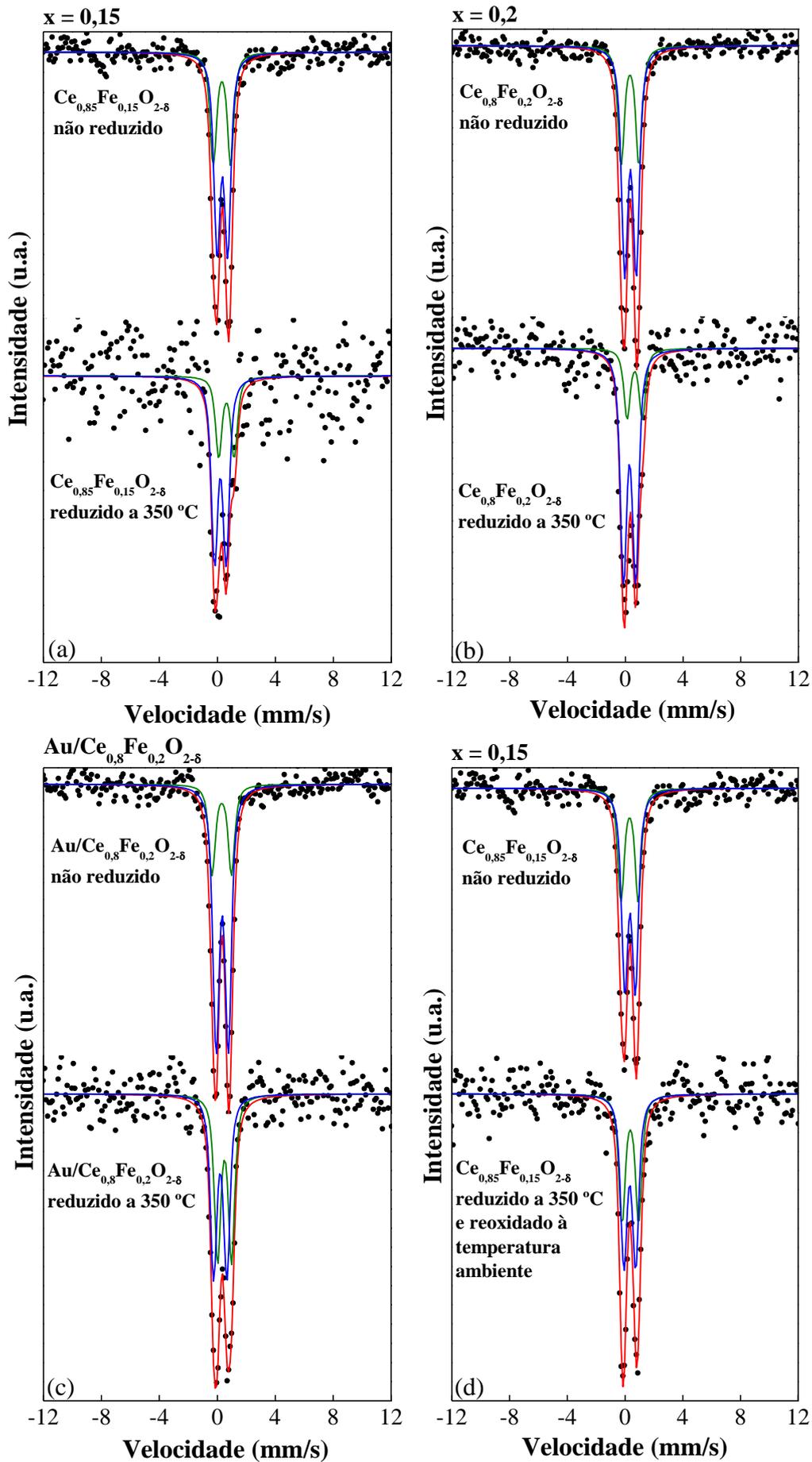
CARABINEIRO *et al.* (2010) também reportaram uma diminuição das temperaturas de redução do CeO_2 quando promovido com 1% de Au pelo método de dupla impregnação. LAGUNA *et al.* (2010) sugeriram que o Au facilita a redução dos íons Ce^{+4} em contato íntimo com ele. LIAO *et al.* (2012), por sua vez, mostraram que o

primeiro pico de redução em catalisadores de Au suportados em óxidos mistos de Ce-Fe se dá em temperaturas inferiores a 160 °C.

HERNÁNDEZ *et al.* (2010) investigaram a redução de óxidos mistos Ce-Eu antes e após a deposição de 1% (m/m) de Au. Os autores reportaram que o pico de redução registrado em temperaturas mais baixas, típico da redução de Ce^{+4} superficial, foi deslocado para temperaturas menores após a deposição do ouro como uma indicação do aumento da redutibilidade do óxido misto. Os autores atribuíram esta intensificação da redutibilidade à interação entre as partículas de ouro e as vacâncias de oxigênio. BOCCUZZI *et al.* (1999) afirmaram que a molécula de H_2 pode ser facilmente dissociada em sítios de ouro, dando origem a átomos de hidrogênio que podem reagir com os átomos de oxigênio adsorvidos ou ocasionar um derramamento de hidrogênio (*spillover*) nos suportes, onde estes átomos podem reduzir os sítios superficiais do suporte.

Para uma melhor compreensão do efeito da incorporação de Fe^{+3} na rede cristalina do CeO_2 e da deposição de nanopartículas de ouro sobre a redutibilidade dos óxidos mistos, as amostras foram investigadas por espectroscopia Mössbauer. Para tanto, os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ foram analisados antes e após uma etapa de redução a 350 °C com o intuito de se avaliar o efeito do procedimento de redução sobre a natureza química dos íons Fe^{+3} e também, de forma indireta, investigar a mudança nos catalisadores de forma geral (Figuras 4.37(a)-(c)). A temperatura de 350 °C foi escolhida para simular o pré-tratamento a que as amostras são submetidas antes dos testes catalíticos.

Adicionalmente, a amostra $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ reduzida a 350 °C foi analisada após uma etapa de reoxidação à temperatura ambiente (Figura 4.37(d)). O catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ também foi analisado após ser reduzido a 224 °C em vez de 350 °C (Figura 4.37(e)). O motivo da escolha desta temperatura será discutido posteriormente nesta seção.



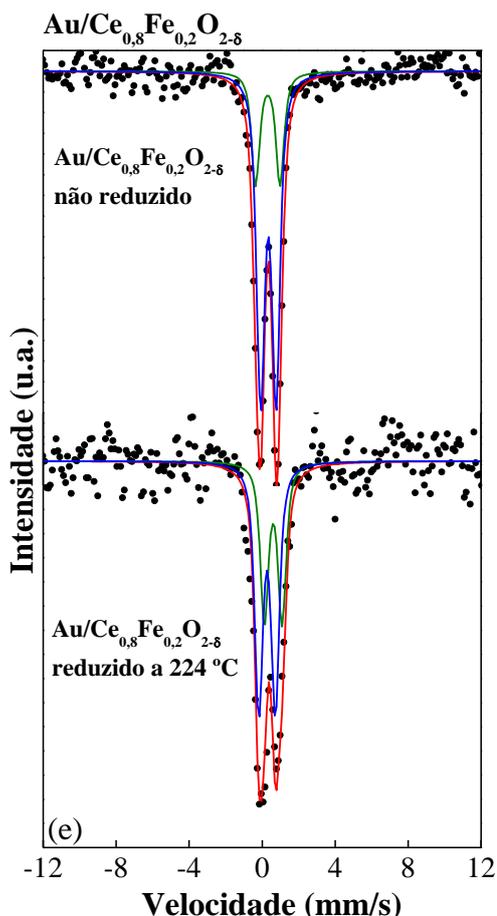


Figura 4.37 – Espectros Mössbauer ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$: (a) $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $350\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reoxidada à temperatura ambiente após redução a $350\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido e reduzido a $224\text{ }^\circ\text{C}$. A linha vermelha é o ajuste matemático dos dados experimentais e as linhas em azul e em verde representam, respectivamente, as contribuições associadas aos sítios Fe^{+3} isolados e espécies Fe^{+3} em *clusters*.

As três amostras analisadas na forma não reduzida apresentaram espectros Mössbauer muito similares entre si, em que se observaram apenas dois picos centrais. Não foi possível a obtenção de uma boa razão sinal/ruído devido à presença do cério, um elemento com um núcleo muito pesado que dispersa uma grande quantidade da radiação γ , diminuindo, por conseguinte, a qualidade dos espectros. A razão sinal/ruído apresentou uma melhora ao aumentar-se o teor de Fe de 15 para 20%. Os três espectros foram ajustados por dois dubletos cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Parâmetros dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

Catalisador	Fe^{+3} em <i>clusters</i> de OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce			Fe^{+3} isolado em $OFeCe_3$		
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
$Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$	$0,32 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,2$	37 ± 16	$0,35 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,09$	63 ± 16
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	$0,33 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,1$	35 ± 13	$0,36 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,07$	65 ± 13
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	$0,31 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,2$	26 ± 11	$0,34 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,06$	74 ± 11

Todos os deslocamentos isoméricos estão referidos a α -Fe à temperatura ambiente.

De acordo com os valores de deslocamento isomérico (δ) e de desdobramento quadrupolar (Δ) apresentados na Tabela 4.19, os dubletos puderam ser atribuídos a espécies de Fe^{+3} de alto spin situados em sítios octaédricos com distorção ortorrômbica e axial. Esta distorção é refletida no elevado valor de Δ . A princípio, estes valores obtidos poderiam se referir a óxidos de ferro superparamagnéticos ou a soluções sólidas do tipo $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com íons Fe^{+3} localizados nas posições substitucionais do Ce^{+4} na rede fluorita do CeO_2 . Para distinguir-se entre estas duas possibilidades, seria necessária a obtenção dos espectros Mössbauer a baixas temperaturas.

No entanto, levando-se em consideração que, durante a etapa de síntese, as amostras foram calcinadas a 500 °C em ar por 5 horas, é muito provável que, caso tivessem sido formadas pequenas partículas superparamagnéticas de óxido de ferro, as mesmas teriam sinterizado e, dessa forma, os espectros deveriam apresentar sextetos ao invés de dubletos. Por este motivo, pode-se considerar que os sinais obtidos correspondem a íons Fe^{+3} localizados em soluções sólidas $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$.

Os valores dos parâmetros hiperfinos de ambos os dubletos (ver Tabela 4.19) são muito próximos aos valores reportados por MOOG *et al.* (2014(a)). Houve uma intersecção dos resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos no CBPF e na UNLP (análise dos óxidos mistos $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ na forma não reduzida) (Tabelas 4.17 e 4.19). Nota-se que os valores de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar foram os mesmos, o que confirma a reprodutibilidade da técnica. Apenas os valores das áreas relativas de espécies isoladas e de *clusters* diferiram, mas há de se levar em conta o elevado valor do erro deste parâmetro obtido nas análises da UNLP.

Considerando-se que, em uma solução sólida do tipo $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, os íons Fe^{+3} se localizam aleatoriamente nos sítios octaédricos da rede fluorita, cada ânion O^{2-} ocupa o centro de um tetraedro que tem os íons Ce^{+4} e Fe^{+3} nos vértices. Esta disposição iônica é responsável pela formação de tetraedros $OFeCe_3$ com íons Fe^{+3} isolados e de tetraedros OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce que geram os chamados *clusters* de Fe^{+3} . As populações relativas destes tetraedros dependem das razões Fe/Ce . Portanto, de acordo com MOOG *et al.* (2014(a)), o dubleto com menor valor de δ e maior Δ é atribuído a íons Fe^{+3} situados em *clusters* do tipo OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce , covalentemente ligados ao ânion O^{2-} e com o seu entorno fortemente distorcido, enquanto o segundo dubleto é gerado por íons Fe^{+3} localizados em sítios $OFeCe_3$ menos distorcidos (menor valor de Δ).

Os três catalisadores foram submetidos a uma etapa de redução a 350 °C em corrente de H_2 puro (50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min) durante 1 hora e então resfriados à temperatura ambiente em fluxo de H_2 . Os espectros Mössbauer foram medidos dentro de uma célula especialmente desenhada (DE BERTI *et al.*, 2015) em atmosfera de H_2 sem que os catalisadores entrassem em contato com o ar. Novamente, o aspecto dos três espectros, que apresentaram dois picos centrais, foi muito semelhante. Por outro lado, nota-se uma assimetria entre os picos de forma que o pico da esquerda tornou-se o mais intenso nos três casos.

A possível existência da fase superparamagnética Fe_3O_4 foi descartada uma vez que as amostras não apresentaram resposta magnética a ímãs de mão intensos de neodímio (3,5 kG). Todos os espectros foram ajustados novamente com dois dubletos cujos parâmetros hiperfinos calculados são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,15$ e $0,2$) e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ após redução por 1 hora a 350 °C.

Catalisador	Fe^{+2} em <i>clusters</i> de OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce			Fe^{+3} isolado em $OFeCe_3$		
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
$Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,3$	31 ± 15	$0,21 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,10$	69 ± 15
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	$0,6 \pm 0,1$	$1,1$ (*)	24 ± 9	$0,30 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,05$	76 ± 9
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	$0,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	48 ± 16	$0,20 \pm 0,09$	$0,92 \pm 0,07$	52 ± 16

Todos os deslocamentos isoméricos estão referidos a α -Fe à temperatura ambiente.

(*) parâmetro que se manteve fixo durante o ajuste.

Os dupletos atribuídos aos íons Fe^{+3} isolados, localizados em sítios OFeCe_3 , apresentaram parâmetros hiperfinos praticamente inalterados em relação aos catalisadores não reduzidos. Em contrapartida, os dupletos correspondentes aos denominados *clusters* de Fe^{+3} apresentaram um aumento muito expressivo no valor de δ , alcançando valores típicos de íons Fe^{+2} (ver Figura 4.38). Salienta-se que os valores de δ e Δ não corresponderam a espécies Fe_{1-x}O (MCCAMMON E PRICE, 1985).

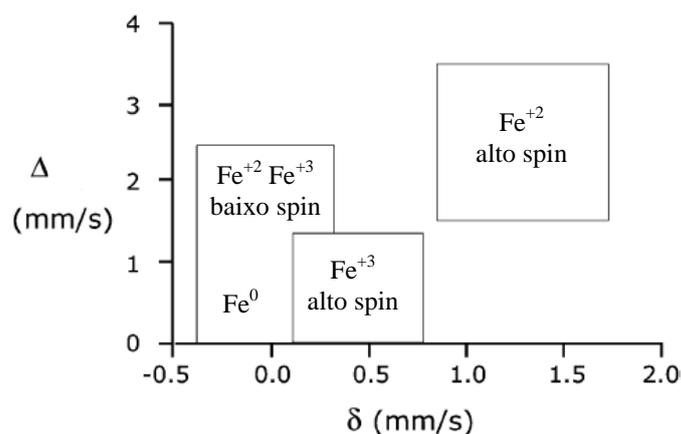


Figura 4.38 – Relação entre o desdobramento quadrupolar (Δ) e o deslocamento isomérico (δ) para diferentes estados de oxidação do Fe. Adaptado de NIEMANTSVERDRIET (2007).

Pode-se concluir, dessa forma, que o tratamento de redução previamente descrito permitiu reduzir os íons Fe^{+3} situados em *clusters* do tipo OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce a íons Fe^{+2} . No entanto, a redução não se estendeu aos íons Fe^{+3} em sítios isolados do tipo OFeCe_3 . Neste sentido, pode se especular que a maior simetria dos sítios OFeCe_3 conferiu uma maior estabilidade aos íons Fe^{+3} de alto spin neles situados.

MOOG *et al.* (2014(a)) investigaram, através de análises termogravimétricas, a redução de óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,1$ e $0,15$) sintetizados pelo método de coprecipitação (CP) e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH). Os autores haviam mostrado no mesmo estudo, por espectroscopia Mössbauer, que as amostras sintetizadas pelo método MH possuíam, para baixos teores de Fe, uma concentração maior de espécies isoladas de Fe^{+3} do que *clusters* de Fe^{+3} em relação à amostra preparada por CP. A amostra que apresentou a melhor redutibilidade foi a $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05$) preparada por MH, que, segundo os autores, se deve à elevada

concentração de sítios Fe^{+3} isolados, que afetam mais os vizinhos Ce^{+4} em relação aos *clusters*, tornando-os mais facilmente redutíveis.

Os autores afirmam que a maior proporção de íons Fe^{+3} isolados estabilizados na rede do CeO_2 contribuem para a criação de mais ligações iônicas em torno dos íons Ce^{+4} e Fe^{+3} com uma maior mobilidade de oxigênio do que no caso dos *clusters*, em que o caráter covalente da ligação metal-oxigênio em torno dos íons Fe^{+3} é maior.

Segundo os autores, a mobilidade de oxigênio e a redutibilidade dos cátions metálicos, quando os *clusters* de Fe^{+3} são as espécies dominantes (que é o caso dos óxidos mistos sintetizados por CP), são menores devido à reorganização da rede do oxigênio em torno dos íons Ce^{+4} e à locação das vacâncias de oxigênio em torno dos *clusters*. Neste caso, a redutibilidade aumenta com o teor de Fe uma vez que uma elevada concentração de *clusters* é necessária para afetar o máximo de íons Ce^{+4} .

MOOG *et al.* (2014(b)) realizaram estudos de redução do óxido misto $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{1,93}$ preparado por rota hidrotérmica assistida por micro-ondas com a utilização de uma mistura 5% H_2/Ar e taxa de aquecimento de 7 °C/min. Segundo os autores, a redução do Ce^{+4} se inicia antes do Fe^{+3} , mas é mais lenta. A velocidade de redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} alcança seu máximo a 370 °C, sendo esta primeira etapa de redução atribuída aos íons Fe^{+3} isolados. Os autores consideram que o maior caráter iônico das ligações Fe-O verificado em sítios isolados facilitaria a redução. A 550 °C, os autores verificaram um segundo pico de redução que foi relacionado aos *clusters* de Fe^{+3} uma vez que o maior caráter covalente das ligações Fe-O nestes sítios diminuiria a mobilidade do oxigênio na rede e conseqüentemente dificultaria a redução da amostra. A 590 °C, grande parte do ferro presente na amostra é reduzida a Fe metálico.

Os resultados encontrados em nosso trabalho indicam que até 350 °C apenas reduz-se o Fe^{+3} situado nos *clusters*. É necessário considerar que as condições experimentais empregadas não são as mesmas do trabalho de MOOG *et al.* (2014(a)). Adicionalmente, é importante mencionar que os erros dos parâmetros hiperfinos e das áreas são elevados devido à sobreposição dos dubletos e à baixa qualidade dos espectros. Os resultados encontrados neste trabalho, apesar dos condicionamentos, indicam que os íons Fe^{+3} que se reduzem mais facilmente são aqueles que se encontram em *clusters* do tipo OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce . Esta constatação está de acordo com os resultados apresentados por MOOG *et al.* (2014(a)) para os óxidos mistos sintetizados por coprecipitação.

Baseado em nossos resultados de espectroscopia Mössbauer e suportados pela literatura, pode-se sugerir que o primeiro pico (α) observado nos perfis de TPR dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ apresentados na Figura 4.34 corresponde à redução de Ce^{+4} superficial a Ce^{+3} , Fe^{+3} em *clusters* e Fe^{+3} em sítios isolados a Fe^{+2} , possivelmente nessa ordem, enquanto o pico β corresponde à redução de espécies Fe^{+2} a Fe^0 .

A presença das nanopartículas de ouro parece favorecer a redução de parte dos íons Fe^{+3} isolados uma vez que a área referente a este sítio diminuiu expressivamente em relação ao catalisador não reduzido (de 74 ± 11 para $52 \pm 16\%$). Nas amostras sem a presença de ouro, a alteração nas áreas relativas dos dois dubletos não foi tão significativa. Esta constatação pode explicar, ao menos parcialmente, a diminuição da temperatura de redução do pico α do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. No entanto, o elevado erro das áreas impede a confirmação deste resultado.

A amostra $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$, após ter sido reduzida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora foi, em um experimento adicional, reoxidada através do contato com o ar à temperatura ambiente. O espectro obtido é apresentado na Figura 4.37(d). Observa-se que permaneceram apenas dois picos centrais no espectro Mössbauer, mas a assimetria verificada no espectro do catalisador reduzido foi praticamente eliminada após o processo de reoxidação. O ajuste dos dados experimentais foi realizado da mesma forma que para o catalisador não reduzido, sendo que os parâmetros hiperfinos e as áreas calculadas foram as mesmas do sólido não reduzido dentro dos erros experimentais (Tabela 4.21).

Tabela 4.21 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o óxido misto $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ não reduzido (a), reduzido por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e reoxidado em ar à temperatura ambiente após redução a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (c).

Catalisador	Fe^{+3}/Fe^{+2} em <i>clusters</i> de OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce			Fe^{+3} isolado em $OFeCe_3$		
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
$Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ (a)	$0,32 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,2$	37 ± 16	$0,35 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,09$	63 ± 16
$Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ (b)	$0,60 \pm 0,20$	$1,1 \pm 0,3$	31 ± 15	$0,21 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,10$	69 ± 15
$Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ (c)	$0,37(*)$	$1,2 \pm 0,4$	43 ± 9	$0,33 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,20$	57 ± 9

Todos os deslocamentos isoméricos estão referidos a α -Fe à temperatura ambiente.

(*) parâmetro que se manteve fixo durante o ajuste.

Pode-se concluir, dessa forma, que os íons Fe^{+2} produzidos pelo procedimento de redução em H_2 puro a $350\text{ }^\circ\text{C}$ são reoxidados nas condições atmosféricas à temperatura ambiente, recuperando-se a estrutura inicial do sólido, o que sugere que a redução dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ é um processo reversível.

Outro experimento foi realizado com o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. A amostra foi reduzida à taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$ de H_2 puro a $224\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Esta temperatura foi selecionada, pois corresponde ao máximo do primeiro pico de redução no perfil de TPR realizado com H_2 puro apresentado no Apêndice D (o perfil de TPR mostrado anteriormente na Figura 4.36 correspondia à redução do catalisador empregando uma mistura $10\%\text{H}_2/\text{He}$ cujo máximo do primeiro pico ocorreu a $265\text{ }^\circ\text{C}$). Após a redução em H_2 puro, a amostra foi então resfriada à temperatura ambiente em atmosfera de H_2 . O espectro foi adquirido à temperatura ambiente sem que a amostra tivesse contato com ar (Figura 4.37(e)).

Mais uma vez, distinguiram-se apenas dois picos no centro do espectro e, de maneira semelhante ao observado com a amostra reduzida por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$, o pico da esquerda se apresentou mais intenso em relação ao da direita. A metodologia de ajuste dos espectros Mössbauer foi a mesma utilizada para a amostra reduzida por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Os parâmetros hiperfinos calculados são mostrados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Parâmetros hiperfinos dos dubletos de ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ não reduzido (a), reduzido por 1 hora a $224\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e reduzido por 1 hora a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Os catalisadores reduzidos foram medidos na própria atmosfera de H_2 sem contato com ar.

Catalisador	$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ em <i>clusters</i> de OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce			Fe^{+3} isolado em OFeCe_3		
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
$\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (a)	$0,31 \pm 0,03$	$1,30 \pm 0,20$	26 ± 11	$0,34 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,06$	74 ± 11
$\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (b)	$0,61 \pm 0,06$	$0,98 \pm 0,08$	39 ± 6	$0,27(*)$	$0,91 \pm 0,05$	61 ± 6
$\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (c)	$0,50 \pm 0,10$	$1,00 \pm 0,10$	48 ± 16	$0,20 \pm 0,09$	$0,92 \pm 0,07$	52 ± 16

Todos os deslocamentos isoméricos estão referidos a $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente.

(*) parâmetro que se manteve fixo durante o ajuste.

Após a redução a $224\text{ }^\circ\text{C}$, detectaram-se as mesmas espécies identificadas após a redução a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e notou-se que a quantidade de Fe^{+3} em sítios isolados diminuiu com o aumento da temperatura de redução, o que corrobora a hipótese de que a presença de Au

facilita a redução dos íons Fe^{+3} nestes sítios. Novamente, os elevados erros nos valores das áreas dos dubletos impede esta confirmação. Ainda assim, é possível afirmar que o primeiro pico identificado no perfil de TPR do catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e centrado em $265\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde, ao menos parcialmente, à redução de íons Fe^{+3} localizados em sítios isolados OFeCe_3 .

Conforme mencionado anteriormente, realizaram-se análises de OSC para comparar a capacidade de armazenamento de oxigênio dos diferentes catalisadores e, dessa forma, obter uma medida comparativa indireta da redutibilidade das amostras.

Esta análise possui importância em termos relativos e não absolutos visto que existem diversas metodologias na literatura para quantificar a OSC. Neste trabalho, os catalisadores foram reduzidos a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em corrente de 60 mL/min de H_2 puro e posteriormente entraram em contato com uma mistura de 5% O_2/He à temperatura ambiente. A Tabela 4.23 apresenta a quantidade de O_2 armazenada pelos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ nestas condições.

Tabela 4.23 – Valores de OSC determinados para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e para o catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	OSC ($\mu\text{molO}_2/\text{g}$)
$x = 0$	167
$x = 0,05$	269
$x = 0,1$	299
$x = 0,15$	342
$x = 0,2$	385
$\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	471

É possível observar que a quantidade de oxigênio estocada pelos materiais aumentou com o teor de Fe; enquanto o CeO_2 ($x = 0$) estocou $167\text{ } \mu\text{molO}_2/\text{g}$, o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ foi capaz de armazenar $385\text{ } \mu\text{molO}_2/\text{g}$ (um aumento de 130%). Esta melhoria na capacidade de troca de oxigênio é mais um indicativo da melhoria das propriedades redox do CeO_2 quando dopado com Fe, corroborando os resultados obtidos por TPR. Dessa forma, pode-se concluir que, com o aumento do teor de Fe^{+3} , a energia de ligação do oxigênio à rede cristalina do CeO_2 é diminuída e, assim, a sua

remoção é facilitada, melhorando a redutibilidade do catalisador. A menor energia de ligação do oxigênio é resultado do aumento das tensões na rede cristalina causado pela substituição do Ce^{+4} pelo Fe^{+3} , principalmente nos *clusters* de OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce como evidenciado pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

A deposição das nanopartículas de ouro melhorou a estocagem de oxigênio do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ de 385 para 471 $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ (86 $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ a mais, um aumento de 22%). Poder-se-ia imaginar, a princípio, que esta quantidade adicional de oxigênio pudera ter sido utilizada para oxidar as nanopartículas de ouro, que previamente haviam sido reduzidas, ao mais elevado estado de oxidação deste elemento (Au^{+3}) (Equação 4.14), entretanto, para esta oxidação seriam necessários apenas 34 e não 86 $\mu\text{molO}_2/\text{g}$. Dessa forma, pode-se afirmar que a deposição das nanopartículas melhorou as propriedades redox dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, o que está de acordo com os resultados de TPR e espectroscopia Mössbauer obtidos neste trabalho.



A Figura 4.39 apresenta a OSC dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ em função do teor de Fe^{+3} inserido. Observa-se uma dependência linear da OSC em função do teor de Fe. Esta relação linear é mais uma evidência de que o mecanismo de compensação de cargas (formação de vacâncias aniônicas) não foi alterado em toda a faixa de teores de Fe adicionados, corroborando os resultados de espectroscopia Raman e de DRX.

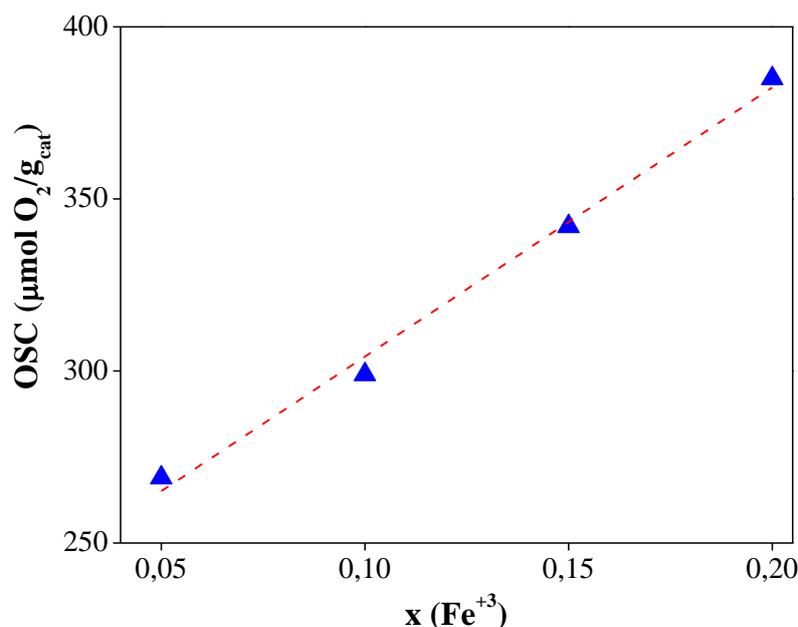


Figura 4.39 – Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em função do teor de Fe^{+3} inserido na estrutura. A linha tracejada vermelha indica o ajuste linear aos dados experimentais dado pela equação $y = 226 + 782*x$ ($R^2 = 0,99012$).

Nesta seção, discutiu-se a redutibilidade dos catalisadores. Os resultados mostraram que a incorporação de Fe^{+3} diminuiu as temperaturas de redução dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, sugerindo uma melhoria na redutibilidade. A redução das amostras em temperaturas mais baixas se inicia pelo Ce^{+4} superficial (que passa a Ce^{+3}) e pelos íons Fe^{+3} das soluções sólidas (que são reduzidos a Fe^{+2}). Possivelmente, a redução tem início pelos íons Fe^{+3} presentes nos *clusters* OFe_2Ce_2 e OFe_3Ce e, em seguida, se estende aos íons Fe^{+3} em sítios isolados $OFeCe_3$. Com o aumento da temperatura, os íons Fe^{+2} são provavelmente reduzidos a Fe metálico e, em temperaturas mais elevadas, há a redução do Ce^{+4} *bulk* para Ce^{+3} .

A presença das nanopartículas de ouro aumentou a redutibilidade dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. Pela análise dos resultados obtidos, acredita-se que as nanopartículas tenham um efeito particularmente importante sobre os íons Fe^{+3} localizados em sítios isolados nas soluções sólidas, facilitando a sua redução.

A redução dos catalisadores a 350 °C com H_2 se mostrou um evento reversível uma vez que as amostras puderam facilmente ser reoxidadas através do contato com ar mesmo à temperatura ambiente. Como consequência do aumento da redutibilidade, a

incorporação de Fe^{+3} levou a um aumento na capacidade de armazenamento de oxigênio dos óxidos mistos. A deposição das nanopartículas de ouro, por sua vez, aumentou ainda mais esta propriedade dos catalisadores.

4.3 Avaliação catalítica

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados de avaliação catalítica das amostras sintetizadas e devidamente caracterizadas conforme mostrado nas seções anteriores. O desempenho dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ na reação de redução de NO por CO foi avaliado em termos das conversões de NO e CO apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.40 e 4.41.

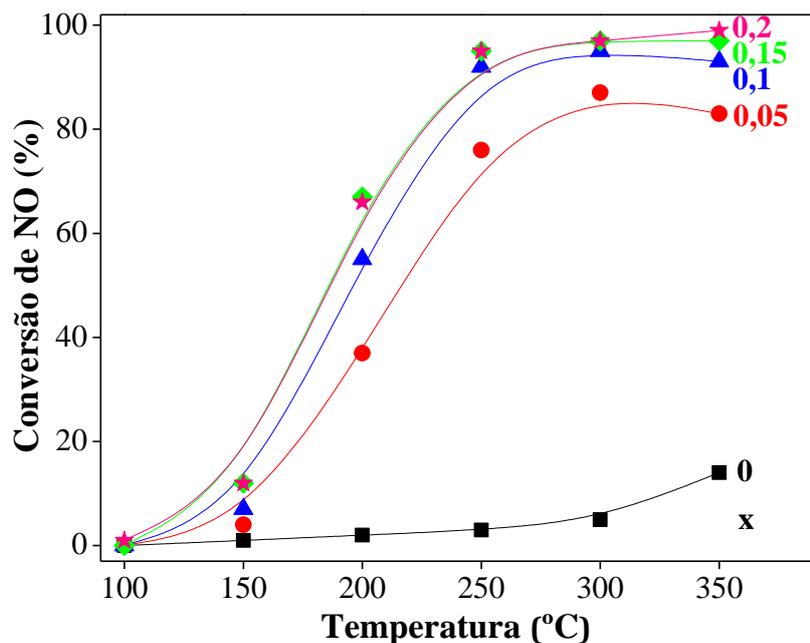


Figura 4.40 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 $cm^3/(g_{cat}.h)$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

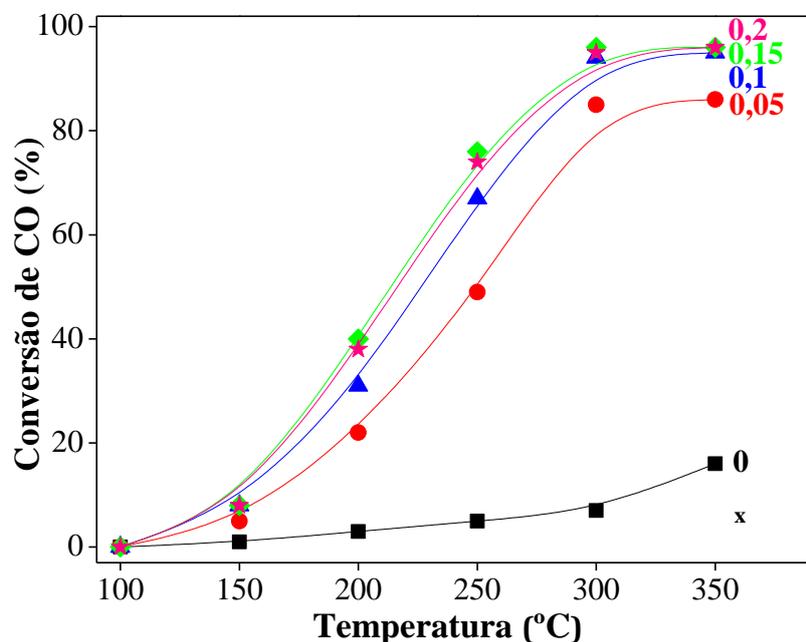


Figura 4.41 – Conversão de CO em função da temperatura de reação para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 $cm^3/(g_{cat}.h)$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

De acordo com as Figuras 4.40 e 4.41, a céria pura (CeO_2 , $x=0$) apresentou as mais baixas conversões de NO e de CO, ambas inferiores a 15% em toda a faixa de temperatura investigada. A incorporação de Fe^{+3} na rede cristalina do CeO_2 aumentou a sua atividade catalítica (as conversões de NO e CO aumentaram em toda a faixa de temperatura investigada).

Observa-se que as moléculas de NO e CO começaram a ser convertidas a 150 °C e sua conversão aumentou com a temperatura para todos os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Na faixa de 150 a 250 °C, as conversões de NO foram superiores às de CO, mas a 300 °C ambas as conversões se tornaram similares. A 350 °C, por sua vez, as conversões de CO superaram ligeiramente as de NO. A Figura 4.42 apresenta a seletividade a N_2 para o CeO_2 e os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ em função da temperatura de reação.

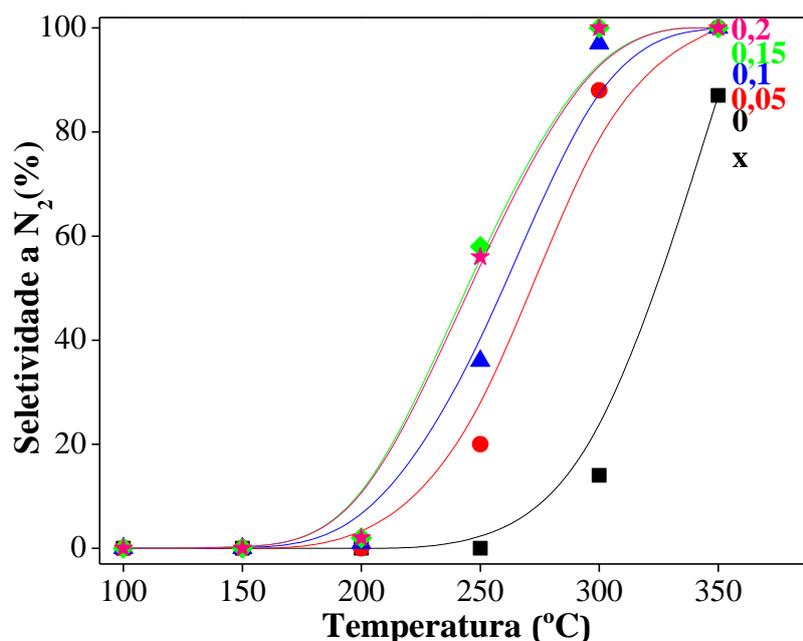


Figura 4.42 – Seletividade a N_2 em função da temperatura de reação para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 $\text{cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

A Figura 4.42 mostra que a seletividade a N_2 aumentou com o teor de Fe^{+3} em toda a faixa de temperatura investigada. Da temperatura ambiente a 200 °C, a produção de N_2 foi insignificante (menor do que 3% para todas as amostras). Nesta faixa de temperatura, a reação procedeu no sentido de formação de N_2O . A seletividade a N_2

rapidamente aumentou a 250 °C, e alcançou o valor de 100% a 350 °C para todas as amostras, com exceção do CeO₂ (x=0) cuja seletividade máxima a N₂ foi registrada como 87%. A Tabela 4.24 resume os resultados de desempenho catalítico dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} em função da temperatura.

Tabela 4.24 – Resultados de atividade catalítica dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} em diferentes temperaturas. Pré-tratamento em H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h).

Ce _{1-x} Fe _x O _{2-δ}	T (°C)	X _{NO} (%)	X _{CO} (%)	S _{N2} (%)	S _{N2O} (%)
x = 0	150	1	1	0	100
	200	2	3	0	100
	250	3	5	0	100
	300	5	7	14	86
	350	14	16	87	13
x = 0,05	150	4	5	0	100
	200	37	22	0	100
	250	76	49	20	80
	300	87	85	88	12
	350	83	86	100	0
x = 0,1	150	7	8	0	100
	200	55	31	1	99
	250	92	67	36	64
	300	95	94	97	3
	350	93	95	100	0
x = 0,15	150	12	8	0	100
	200	67	40	2	98
	250	95	76	58	42
	300	97	96	100	0
	350	97	96	100	0
x = 0,2	150	12	8	0	100
	200	66	38	2	98
	250	95	74	56	44
	300	97	95	100	0
	350	99	96	100	0

X_{NO} e X_{CO} representam as conversões de NO e CO, respectivamente.
S_{N2} e S_{N2O} são as seletividades, respectivamente, a N₂ e N₂O.

A Tabela 4.24 revela que os óxidos mistos $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ apresentaram praticamente o mesmo desempenho catalítico, com a conversão de NO chegando a 99% e a de CO não ultrapassando os 96% nas temperaturas de 300 e 350 °C.

Os resultados de atividade catalítica e de seletividade a N_2 obtidos neste trabalho permitem inferir que os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados pelo método de Pechini apresentam excelente desempenho catalítica na reação de redução de NO por CO. YAO *et al.* (2013)(a) empregaram, na mesma reação (proporção NO:CO: He = 1:2:17, GHSV = 12.000 mL/(g.h)), óxidos mistos $Ce_{0,67}M_{0,33}O_2$ ($M = Zr^{+4}$, Ti^{+4} e Sn^{+4}) sintetizados pelo método de coprecipitação e calcinados a 550 °C. Os autores observaram que a seletividade a N_2 para o CeO_2 puro e para todos os óxidos mistos, com exceção do catalisador $Ce_{0,67}Sn_{0,33}O_2$, teve início na temperatura de 275 °C com valores abaixo de 10%. Em nosso trabalho, a 250 °C, a seletividade a N_2 já é muito mais elevada para todos os óxidos mistos (20% para o óxido misto menos ativo ($x = 0,05$) e 56% para o mais ativo ($x = 0,2$) - ver Tabela 4.24). No entanto, o catalisador $Ce_{0,67}Sn_{0,33}O_2$ preparado por YAO *et al.* (2013)(a) se mostrou extremamente ativo e seletivo a N_2 . Para este catalisador, a conversão de NO a N_2 teve início na temperatura de 150 °C. Os autores reportaram que a conversão de NO teve início a 275 °C para o CeO_2 puro e para os óxidos mistos $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ e $Ce_{0,67}Ti_{0,33}O_2$, à medida que, para o catalisador $Ce_{0,67}Sn_{0,33}O_2$, a conversão se iniciou a 125 °C. Os resultados apresentados por YAO *et al.* (2013)(a) destacam a importância da escolha do elemento dopante.

As reações que ocorrem na superfície dos catalisadores dependem da temperatura. Pode-se afirmar, de acordo com os resultados dos testes catalíticos obtidos que, na faixa de temperatura compreendida entre 150 e 200 °C, a reação global predominante para todos os óxidos mistos é:



Na faixa de 300 a 350 °C para o CeO_2 , 250 a 300 °C para $Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$, e 200 a 250 °C para $Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-\delta}$ e $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, além da reação (4.15), outra reação ocorre simultaneamente:



Por fim, a 350 °C para os óxidos mistos $\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, e a 300 e 350 °C para $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, a reação (4.16) predomina. É por causa da estequiometria das reações (4.15) e (4.16), que a conversão de NO foi superior a de CO em temperaturas relativamente baixas e, em temperaturas mais elevadas, ambas as conversões tenderam a ficar próximas para todos os óxidos mistos.

YAO *et al.* (2013)(b) observaram que, ao empregar o CeO_2 como catalisador na reação de redução de NO por CO, a conversão de NO e a seletividade a N_2 foram negligenciáveis em temperaturas inferiores a 225 °C, mas aumentaram com a temperatura. De acordo com os autores, a melhoria do desempenho catalítico com a temperatura se deve ao fato de o CeO_2 poder ser reduzido pelo CO com formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, o aumento da temperatura poderia fornecer energia suficiente para a dissociação da molécula de NO nas vacâncias de oxigênio superficiais.

YAO *et al.* (2013)(a) empregaram os catalisadores CeO_2 e $\text{Ce}_{0,67}\text{M}_{0,33}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}^{+4}$, Ti^{+4} e Sn^{+4}) na reação de redução de NO por CO e verificaram que o único catalisador que apresentou atividade em temperaturas inferiores a 250 °C foi o $\text{Ce}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_2$, que também foi o catalisador que apresentou a maior OSC (2443 $\mu\text{molH}_2/\text{g}$), enquanto a OSC dos demais óxidos mistos se concentrou na faixa de 1590-1630 $\mu\text{molH}_2/\text{g}$. Este resultado sugere que, mesmo com a utilização de cátions dopantes homovalentes (+4), o desempenho catalítico do CeO_2 pode ser melhorado caso sua redutibilidade seja melhorada, o que foi possível, segundo os autores, devido ao equilíbrio redox $2\text{Ce}^{+4} + \text{Sn}^{+2} \leftrightarrow 2\text{Ce}^{+3} + \text{Sn}^{+4}$. Estes resultados da literatura mostram o quanto é importante a síntese de materiais com elevada redutibilidade para a redução de NO.

Em resumo, pode-se afirmar que a atividade catalítica e a seletividade a N_2 são funções da facilidade de remoção do oxigênio da rede do CeO_2 , ou seja, da redutibilidade da amostra. Como mostrado anteriormente nos perfis de TPR dos óxidos mistos, a inserção de Fe^{+3} na rede cristalina do CeO_2 pelo método de Pechini resultou em um aumento da facilidade de remoção do oxigênio da rede, que possui maior labilidade. O aumento da redutibilidade é ocasionado pela intensificação das tensões e deformações na rede cristalina causada pela dopagem com Fe^{+3} como mostrado por

meio do refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld e pelos espectros Mössbauer e de EPR.

A estabilidade do CeO_2 na reação é retratada na Figura 4.43 através de testes de longa duração em que foram monitoradas a conversão de CO e a seletividade a N_2 em função do tempo.

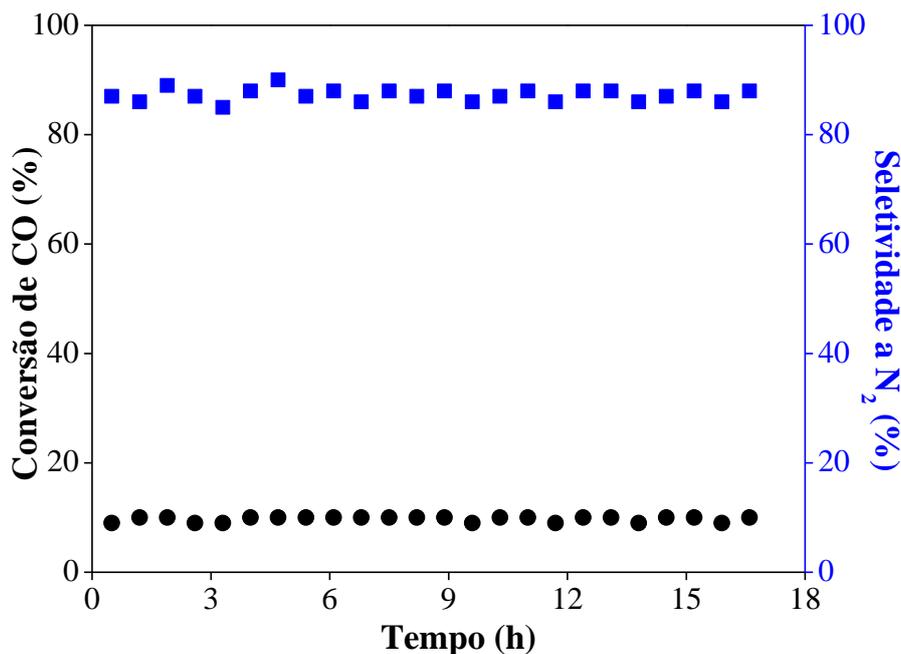


Figura 4.43 – Estabilidade do catalisador CeO_2 em termos de conversão de CO e seletividade a N_2 em testes de longa duração. Pré-tratamento em H_2 puro a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Condições reacionais: $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$, composição da carga: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, $\text{GHSV} = 60.000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$.

O CeO_2 se mostrou um catalisador altamente estável uma vez que não foi verificada diminuição da atividade catalítica e da seletividade a N_2 após 17 horas de reação na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Findados os testes de avaliação catalítica dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, realizou-se então a avaliação do desempenho do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ na reação proposta. O desempenho catalítico do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ antes e após a deposição de 1% (m/m) de nanopartículas de Au é mostrado nas Figuras 4.44 a 4.47.

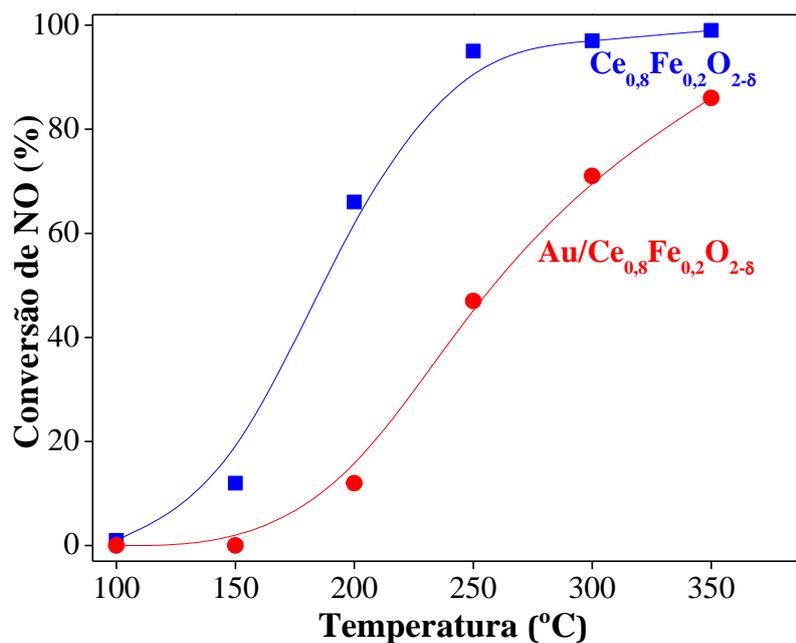


Figura 4.44 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os catalisadores $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = $60.000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

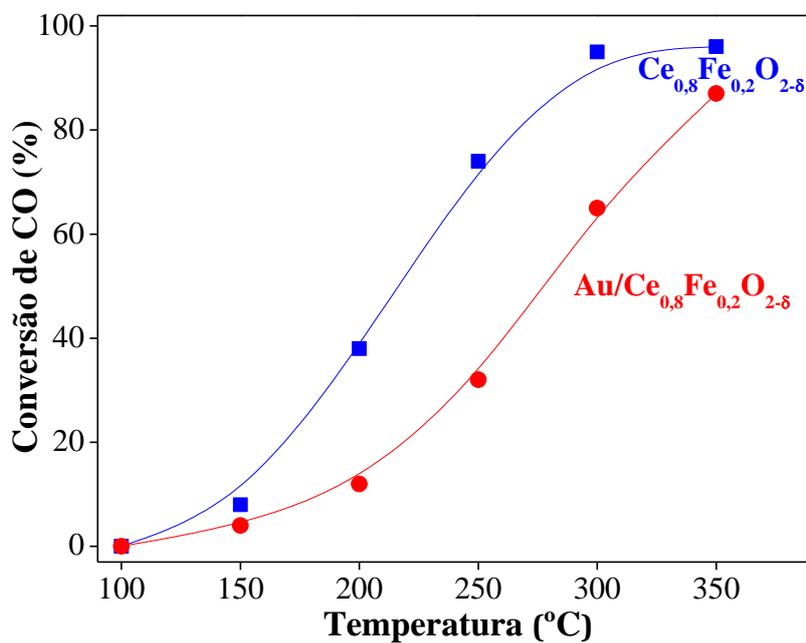


Figura 4.45 – Conversão de NO em função da temperatura de reação para os catalisadores $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = $60.000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

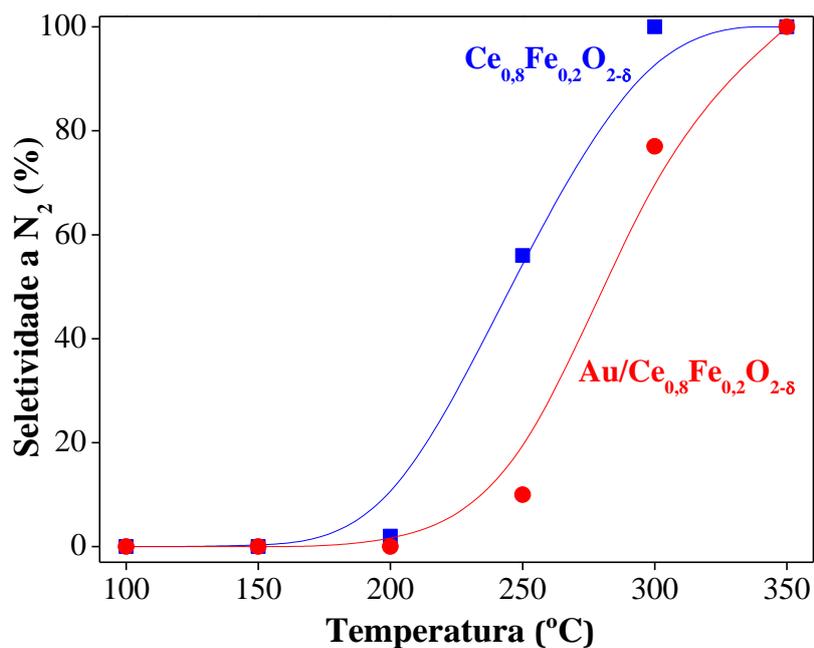


Figura 4.46 – Seletividade a N₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Pré-tratamento em H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

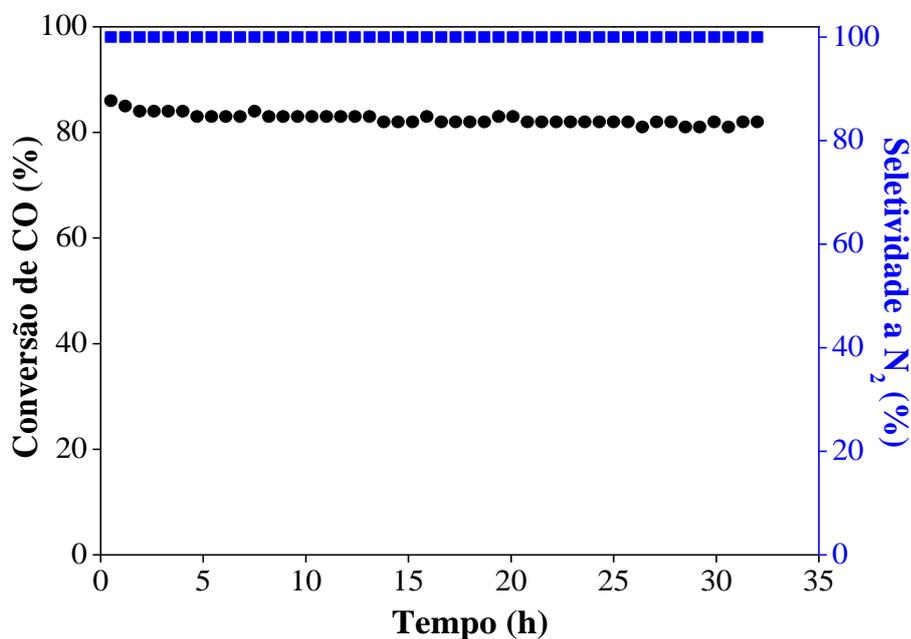


Figura 4.47 – Estabilidade do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} em termos de conversão de CO e seletividade a N₂ em testes de longa duração. Pré-tratamento em H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Condições reacionais: T = 350 °C, composição da carga: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h).

As Figuras 4.44 a 4.46 trazem resultados surpreendentes para este trabalho, pois não se esperava uma diminuição do desempenho catalítico após a deposição das nanopartículas de ouro. A redução do desempenho catalítico foi verificada em todas as temperaturas investigadas. Por outro lado, o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} apresentou elevada estabilidade uma vez que nem a conversão de CO nem a seletividade a N₂ diminuíram após 32 horas de reação a 350 °C (Figura 4.47).

A primeira hipótese sugerida para a diminuição da atividade catalítica foi a possível eliminação incompleta do agente redutor e estabilizante (THPC) utilizado durante a síntese das nanopartículas de ouro. Para testar esta hipótese, o catalisador foi novamente calcinado, dessa vez *in situ* com 50 mL/min de uma mistura 5% O₂/He a 400 °C durante 5 horas. O catalisador foi então testado na reação de redução de NO por CO na faixa de temperatura de 50 a 350 °C (mantidas as condições anteriores de velocidade espacial), e não houve mudanças no desempenho catalítico. Portanto, esta hipótese foi descartada.

A segunda hipótese levantada foi a obtenção de partículas de ouro muito grandes que, dessa forma, não teriam atividade catalítica considerável. Não se acredita que este seja o caso neste trabalho, pois, de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para este catalisador, as partículas de ouro suportadas no óxido misto apresentaram tamanho médio de 4,1 nm, com distribuição de tamanho relativamente estreita. Espera-se que partículas com tais dimensões apresentem atividade catalítica. Muito provavelmente as imagens obtidas representam bem a amostra como um todo visto que se exploraram muitas regiões da amostra e nenhuma delas revelou partículas muito maiores do que o valor médio (4,1 nm). Destaca-se que as amostras empregadas nas análises de microscopia eletrônica de transmissão foram previamente reduzidas a 350 °C por 1 hora em 50 mL/min de H₂ puro para que se pudesse estudar o catalisador o mais próximo possível da condição experimental com que é admitido no meio reacional.

A terceira hipótese investigada foi a possível sinterização das nanopartículas de Au durante o pré-tratamento de redução a que o catalisador foi submetido (redução por 1 hora em 50 mL/min de H₂ puro a 350 °C). Para testar esta hipótese, diferentes amostras do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} foram pré-tratadas em 50 mL/min de H₂ puro em três diferentes condições de temperatura: (i) 125 °C por 1 hora, (ii) 350 °C por 1 hora e (iii) 500 °C por 5 horas. Em todas as condições, empregou-se a mesma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.48.

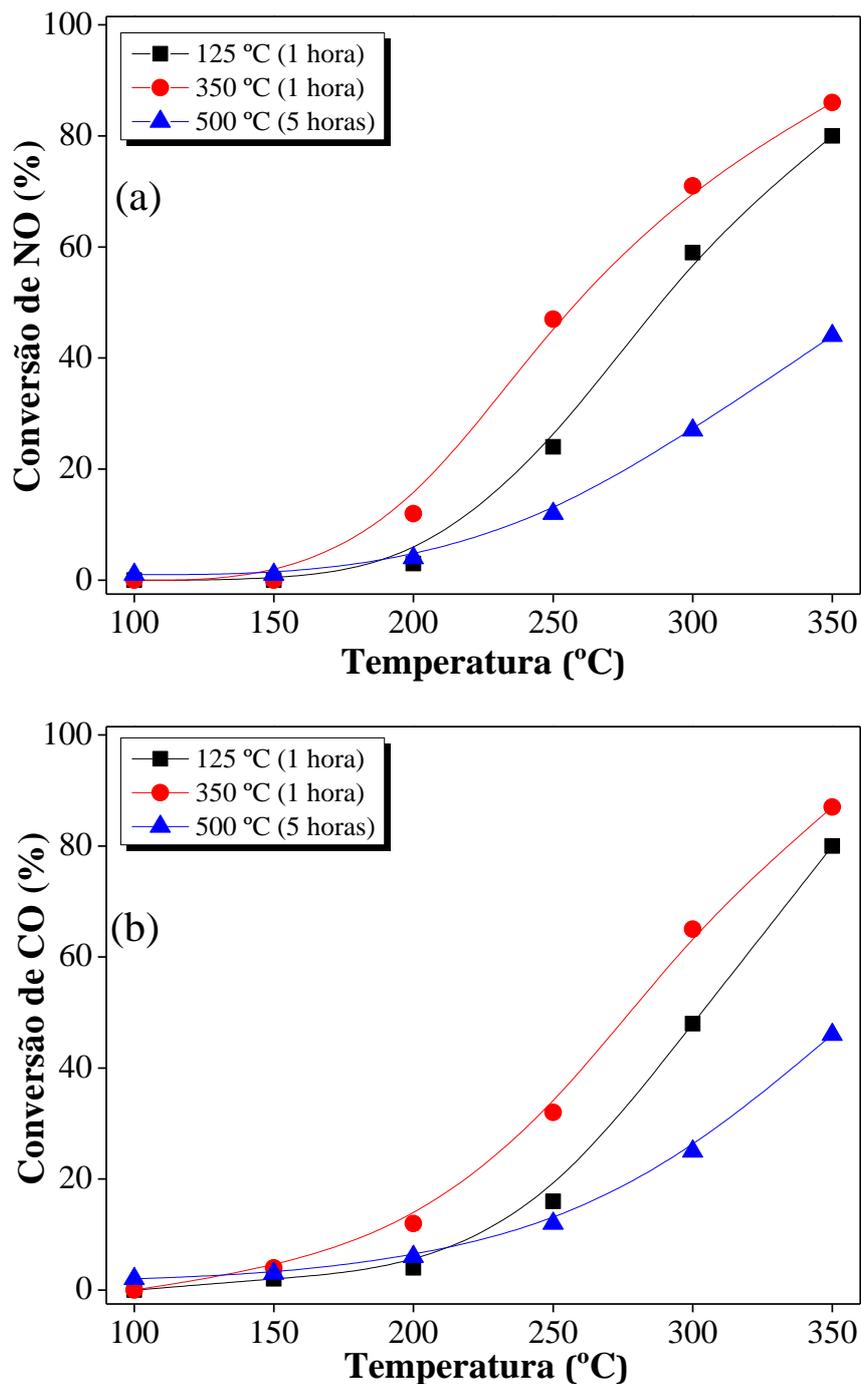


Figura 4.48 – Influência das condições de redução do catalisador $\text{Au/Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ sobre as conversões de (a) NO e (b) CO. Condições de redução: 50 mL/min de H_2 puro a (i) 125 °C (1 hora) (■), (ii) 350 °C (1 hora) (●), (iii) 500 °C (5 horas) (▲). Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 $\text{cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

A Tabela apresentada no Apêndice E compara os resultados de desempenho catalítico do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ reduzido a 350 °C com os do catalisador Au/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ reduzido nas diferentes condições apresentadas anteriormente.

De acordo com os resultados, verifica-se que o catalisador com o melhor desempenho na reação de redução do NO por CO foi o óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ reduzido a 350 °C em H_2 puro por 1 hora. O catalisador à base de ouro apresentou desempenho catalítico inferior para todas as condições de pré-tratamento. Observa-se que a conversão de NO passou a ter início a 200 °C quando se empregou o catalisador de ouro, ao passo que, com o óxido misto, a sua conversão iniciava-se a 150 °C. A conversão de CO e a seletividade a N_2 também foram diminuídas pela deposição das nanopartículas.

Dentre as três condições investigadas, o pré-tratamento de redução a 350 °C por 1 hora em H_2 puro foi o que forneceu os melhores resultados do ponto de vista catalítico. É provável que, em temperaturas mais elevadas (500 °C, por exemplo), ocorra a sinterização das nanopartículas de ouro, levando a uma diminuição drástica da atividade catalítica conforme mostrado na Figura 4.48.

Em temperaturas inferiores a 350 °C (como 125 °C, por exemplo), é provável que o catalisador não seja adequadamente ativado, o que faz sentido uma vez que, de acordo com o perfil de TPR apresentado na Figura 4.36, a redução deste catalisador tem início em temperaturas mais elevadas (primeiro pico de redução centrado em 265 °C com ombro em 155 °C). HERNÁNDEZ *et al.* (2010) reportaram que o processo de redução de óxidos mistos Ce-Eu, que tem como efeito imediato o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, resulta em uma redispersão das partículas de ouro (Figura 4.49).

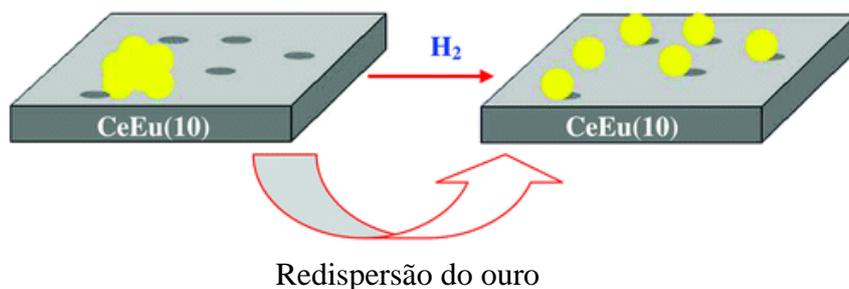


Figura 4.49 – Redispersão de partículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e európio através do procedimento de redução em atmosfera de H_2 . Adaptado de HERNÁNDEZ *et al.* (2010).

Esta mudança na distribuição do ouro seria possível, segundo os autores, devido à maior facilidade de interação ouro/suporte por meio das vacâncias de oxigênio. Esta constatação pode explicar porque a amostra reduzida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ foi mais ativa do que a reduzida a $125\text{ }^\circ\text{C}$ em nosso trabalho. A $125\text{ }^\circ\text{C}$, segundo os perfis de TPR obtidos, não houve redução do suporte (óxido misto cério-ferro), ou seja, vacâncias de oxigênio não foram originadas e, dessa forma, o ouro não foi redisperso na matriz óxida. A $350\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, a superfície do óxido misto foi, ao menos, parcialmente reduzida, gerando vacâncias de oxigênio, que facilitam a redispersão do ouro, o que teve como consequência direta, o aumento da atividade catalítica.

O catalisador de ouro pré-reduzido a $125\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora foi utilizado em um experimento adicional para investigar a sua possível ativação com o meio reacional. Para tanto, o catalisador foi avaliado durante a subida de temperatura da ambiente até $350\text{ }^\circ\text{C}$ e novamente durante a diminuição da temperatura. Os resultados são mostrados na Figura 4.50.

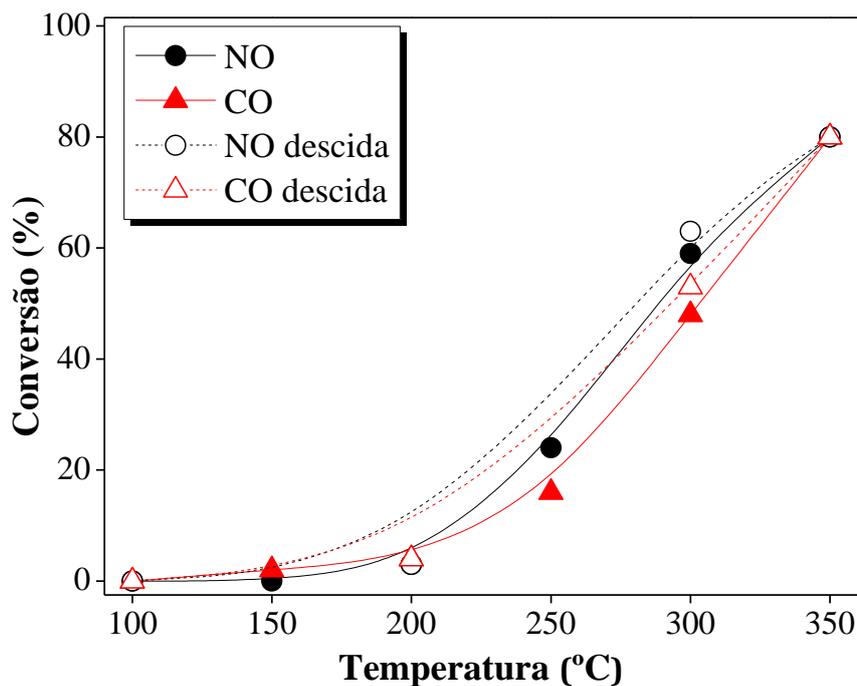


Figura 4.50 – Estabilidade do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} reduzido a 125 °C por 1 hora em H₂ puro (50 mL/min) em termos das conversões de NO e de CO durante a elevação e a diminuição da temperatura de reação. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h). As linhas representam apenas uma guia para os olhos.

A Figura 4.50 mostra que, mesmo o catalisador tendo sido exposto ao meio reacional à temperatura de 350 °C, a sua ativação não ocorreu uma vez que as conversões de NO e CO durante a diminuição da temperatura de reação não diferiram das conversões de subida, o que permite inferir que o pré-tratamento a que os catalisadores são submetidos anteriormente às reações possui significativa influência sobre o desempenho catalítico.

De acordo com os resultados obtidos, não se acredita que as nanopartículas de ouro tenham sinterizado com o pré-tratamento de redução a 350 °C, até porque as imagens de HRSTEM utilizadas para a obtenção da distribuição de tamanho de partícula (como por exemplo a Figura 4.15) foram adquiridas para amostras previamente reduzidas justamente com o intuito de se levar em conta o efeito do pré-tratamento a que os catalisadores são submetidos anteriormente às reações sobre o tamanho de partícula.

A quarta hipótese levantada para tentar explicar a diminuição das conversões de NO e CO após a deposição das nanopartículas de ouro é um possível bloqueio das vacâncias de oxigênio pelo ouro. Segundo LAGUNA *et al.* (2011), as vacâncias de oxigênio atuam como centros de nucleação para a deposição de ouro, favorecendo a sua dispersão, sendo que a interação das nanopartículas de ouro com as vacâncias de oxigênio promove mudanças no ambiente eletrônico do ouro devido à transferência eletrônica entre eles (HERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

HERNÁNDEZ *et al.* (2010) verificaram, através de análises de espectroscopia Raman, que após a deposição de nanopartículas de ouro sobre um suporte $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$, a quantidade de vacâncias de oxigênio do suporte diminuiu. De acordo com os autores, este resultado pode ser interpretado como uma interação ouro-suporte por meio das vacâncias de oxigênio ("efeito de preenchimento das vacâncias por ouro"). Ainda segundo os autores, esta interação é energeticamente favorável e modifica as propriedades eletrônicas do metal.

Estes autores obtiveram partículas de ouro suportadas de 16 nm e atribuíram este tamanho diminuto à elevada dispersão do metal induzida pela presença de uma elevada concentração de vacâncias de oxigênio no suporte. Em nosso trabalho, verificamos, por meio das análises de HRSTEM, que as partículas de ouro apresentam tamanho médio de 4,1 nm com estreita distribuição de tamanho e dispersão calculada de 15%. É muito provável que a elevada concentração de vacâncias de oxigênio nos suportes $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ sintetizados em nosso trabalho, conforme sugerido pelas análises de DRX e espectroscopia Raman, seja responsável pela elevada dispersão das nanopartículas de ouro. Além disso, a interação ouro-suporte em nosso trabalho pode ser categorizada como um fenômeno SMOI (*strong metal-oxide interaction*), que é responsável por modificações eletrônicas das nanopartículas de ouro.

Esta alteração na configuração eletrônica das partículas de ouro pode modificar a interação com as moléculas reagentes (NO e CO), o que poderia explicar a diminuição da atividade catalítica do catalisador à base de ouro (efeito eletrônico). Além do efeito eletrônico, pode haver, nesse caso, também a presença de efeitos de preenchimento uma vez que, se as vacâncias de oxigênio realmente estiverem sendo bloqueadas pelas partículas de ouro, as mesmas ficam impedidas de dissociar a molécula de NO para produzir N_2 . Esta hipótese é viável visto que a seletividade a N_2 também foi diminuída após a deposição das nanopartículas de ouro, sendo favorecida a formação de N_2O ao

invés de N_2 (ver Figura 4.46). De acordo com HERNÁNDEZ *et al.* (2010), durante o processo de síntese, um átomo individual de ouro pode ocupar a vacância aniônica, atuando como um sítio de nucleação para o crescimento de um *cluster* de ouro.

HERNÁNDEZ *et al.* (2010) compararam o desempenho catalítico de dois catalisadores (Au/CeO_2 e $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$) na reação de oxidação de CO por O_2 . Os catalisadores apresentaram partículas de ouro com tamanho semelhante e propriedades texturais similares, no entanto o catalisador dopado com Eu^{+3} apresentou concentração de vacâncias superior em relação ao catalisador não dopado. Os testes catalíticos mostraram que o catalisador $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ teve desempenho catalítico inferior ao Au/CeO_2 , e os autores atribuíram este resultado a duas principais possibilidades: (i) a perda de sítios ativos para a reação (vacâncias de oxigênio) pela presença de partículas de ouro interagindo com as vacâncias, (ii) mudança nas propriedades eletrônicas das partículas de ouro induzidas pela direta interação com as vacâncias de oxigênio uma vez que, em geral, as vacâncias possuem carga negativa, que pode ser transferida para a partícula metálica, o que pode diminuir a sua interação com as moléculas de CO, por exemplo. Em nosso trabalho, tivemos evidências, por meio de análises de magnetização dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente, da presença de elétrons aprisionados nas vacâncias de oxigênio (formação de pólarons).

Dentre todas as hipóteses listadas para tentar compreender a diminuição das conversões de NO e CO verificadas após a deposição das nanopartículas de ouro sobre o óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, a que apresenta maior probabilidade de explicar os resultados dos testes catalíticos obtidos em nosso trabalho é a que faz referência aos efeitos eletrônicos e de preenchimento presentes no catalisador (quarta hipótese). Análises de DRIFTS foram realizadas e serão apresentadas posteriormente (seção 4.4) com o intuito de se averiguar a interação das moléculas reagentes (NO e CO) com os catalisadores, o que pode fornecer informações acerca da presença ou não destes efeitos em nosso trabalho.

Em suma, esta seção apresentou os resultados dos testes catalíticos realizados com os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$. Os resultados mostraram que a céria não dopada com Fe^{+3} é um catalisador pouco eficiente para a redução de NO por CO na faixa de temperatura investigada (temperatura ambiente a 350 °C). No entanto, à medida que o teor de Fe^{+3} nos óxidos mistos aumenta, os valores de conversão de NO e CO e de seletividade a N_2 também aumentam. Esta melhoria no

desempenho catalítico é função do aumento da redutibilidade das amostras com o teor de Fe^{+3} , conforme evidenciado por TPR e espectroscopia Mössbauer. A deposição das nanopartículas de ouro diminuiu tanto as conversões de NO e CO quanto a seletividade a N_2 em todas as temperaturas investigadas. Algumas hipóteses foram levantadas para tentar explicar esta diminuição do desempenho catalítico, no entanto apenas uma, que considera a presença de efeitos eletrônicos e de preenchimento envolvendo as nanopartículas de ouro e as vacâncias de oxigênio, não foi descartada e merece maior atenção.

A seção 4.4 se concentrará na proposição de uma rota reacional para a redução de NO por CO sobre os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ que seja capaz de explicar os resultados dos testes catalíticos apresentados nesta seção, e também no estudo da modificação do suporte causada pela deposição das nanopartículas de ouro, que tem como consequência alterações significativas no desempenho catalítico.

4.4 Investigação do mecanismo reacional da redução de NO por CO sobre óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ promovidos e não promovido com nanopartículas de ouro

A seção 4.3 apresentou os resultados de desempenho catalítico dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e do catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ na reação de redução de NO por CO. Esta seção, por sua vez, tem por objetivo propor uma rota de reação entre NO e CO sobre estes catalisadores e investigar o efeito da deposição de nanopartículas de ouro sobre a reação.

Neste sentido, para uma melhor compreensão das etapas de reação entre NO e CO na presença de óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com e sem a deposição de nanopartículas de ouro, diversas análises foram realizadas, tais como a adsorção simultânea de NO e CO, a adsorção individual desses reagentes, análises de TPD e DRIFTS. Estas técnicas forneceram informações que auxiliaram na proposição de uma rota reacional, que é um passo fundamental para uma abordagem mecanística.

4.4.1 Proposição de rota para a reação entre NO e CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente

O primeiro estudo realizado foi a adsorção simultânea de NO e CO à temperatura ambiente monitorada por analisador de gases (TESTO 350 XL). O intuito deste experimento foi investigar a interação das moléculas reagentes NO e CO com os catalisadores à temperatura ambiente.

Para tanto, o reator contendo as amostras previamente reduzidas (350 °C por 1 hora em 50 mL/min de H_2) encontrava-se, inicialmente, fechado com He. Por meio da mudança da válvula da posição *bypass* para reator, a mistura reacional (0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 $cm^3/(g_{cat}\cdot h)$) passou a fluir pelo leito catalítico, e a concentração dos gases NO, CO, NO_2 e O_2 foi monitorada em função do tempo (experimento transiente qualitativo) pelo equipamento TESTO 350 XL. A Figura 4.51 mostra a variação da concentração dos gases em função do tempo para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ com $x = 0; 0,1$ e $0,2$ e para o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

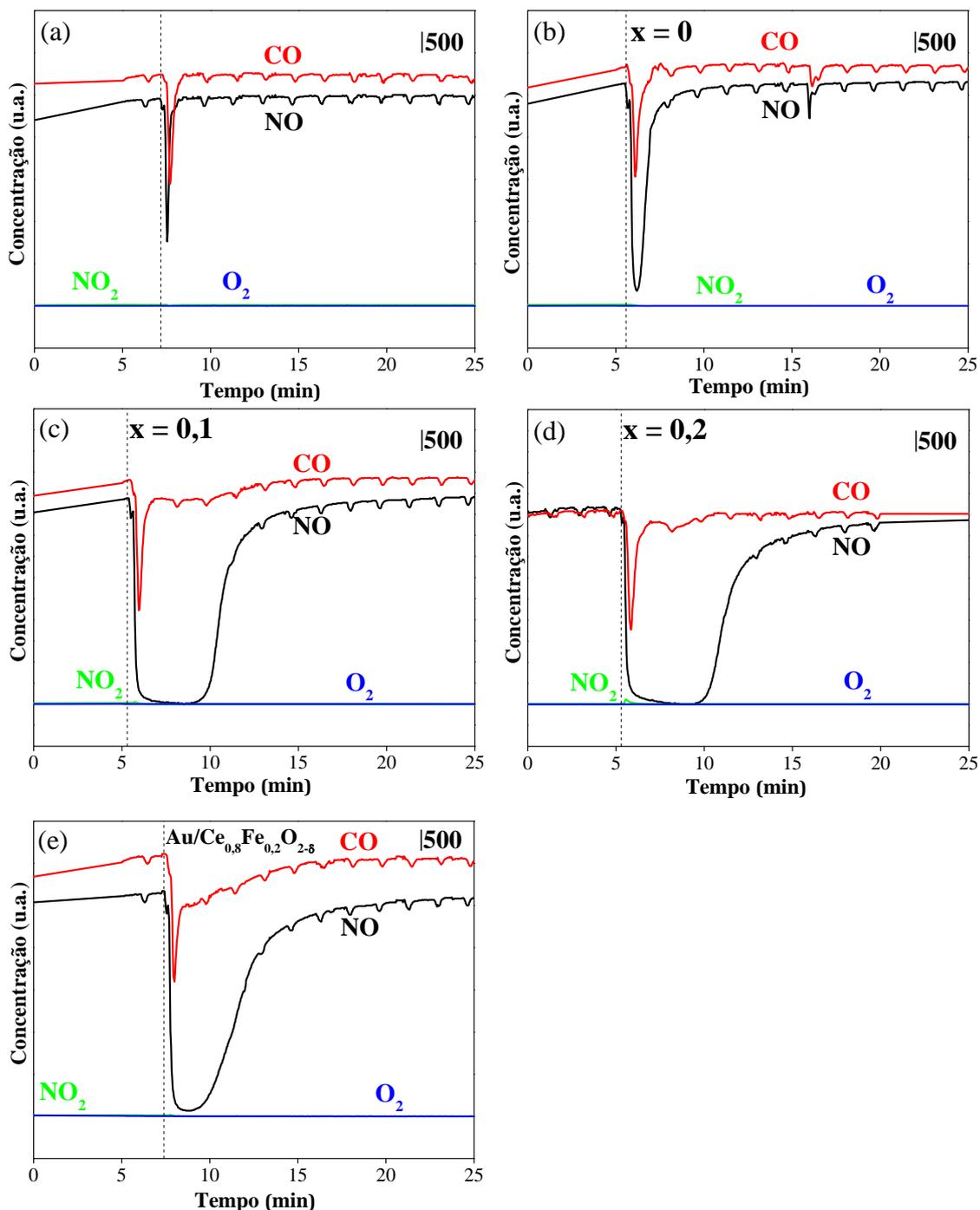


Figura 4.51 – Concentração dos gases (NO, CO, NO₂ e O₂) determinada pelo analisador de gases TESTO 350XL em função do tempo durante o experimento de adsorção simultânea de NO e CO presentes na mistura reacional sobre os catalisadores previamente reduzidos em 50 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora: (a) reator vazio, (b) CeO₂, (c) Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, (d) Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, (e) Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Condições reacionais: 0,5% v/v NO, 0,5% v/v CO, balanço em He, GHSV = 60.000 cm³/(g_{cat}.h). As linhas tracejadas verticais representam o instante em que o reator foi aberto à mistura reacional.

A Figura 4.51(a) mostra a variação da concentração dos gases com o passar do tempo para o reator vazio. Verificou-se uma diminuição das concentrações de NO e CO quando o reator foi aberto, o que corresponde ao volume morto. Quando o reator continha o catalisador CeO₂ (Figura 4.51(b)), observou-se tanto NO quanto CO sendo convertidos durante alguns minutos, mas o consumo de NO foi maior. À medida que a concentração de Fe⁺³ na rede cristalina dos óxidos mistos aumentou (Figuras 4.51(c)-(d)), os consumos de NO e CO aumentaram, sendo o perfil de concentração de NO sempre mais afetado do que o de CO.

A deposição das nanopartículas de ouro teve um efeito interessante sobre a reação à temperatura ambiente. Para o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, o consumo de NO foi aparentemente menor do que para o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, mas por outro lado, o consumo de CO foi maior para o catalisador com ouro, o que permite sugerir que as nanopartículas de ouro facilitam a oxidação de CO a CO₂, mas diminuem o consumo de NO.

Durante a adsorção simultânea de NO e CO, foi possível verificar a mudança gradual da coloração dos catalisadores de cinza escuro para as suas respectivas cores originais (ver Figura 4.1), o que sugere a reoxidação da superfície das amostras. Visto que o analisador de gases TESTO empregado neste trabalho não realiza a medição das concentrações de N₂, N₂O e CO₂, optou-se por realizar injeções cromatográficas dos gases efluentes do reator no tempo de dois minutos após a sua abertura para as misturas reacionais. As espécies nitrogenadas detectadas por cromatografia foram N₂ e N₂O (análise qualitativa). A literatura reporta que a produção de N₂ só é possível se a molécula de NO for dissociada. Neste sentido, tem-se a primeira evidência de que os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} possuem a capacidade de dissociar a molécula de NO mesmo à temperatura ambiente.

A produção de O₂ não foi identificada pelo analisador de gases para nenhum dos catalisadores, enquanto o NO₂ somente foi detectado para os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} com x = 0,1 e 0,2 em quantidades negligenciáveis. Por este motivo, é possível supor que os átomos de O oriundos da dissociação da molécula de NO foram consumidos para a oxidação de CO a CO₂ (verificada pela diminuição da concentração de CO e pela formação de CO₂ identificada pela técnica de DRIFTS cujos resultados serão apresentados posteriormente), para a produção de N₂O (composto determinado nas

injeções cromatográficas) e para a reoxidação da superfície das amostras previamente reduzidas (confirmada pela mudança na coloração).

O experimento de adsorção simultânea à temperatura ambiente sobre os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e sobre o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ forneceu, portanto, diversas informações importantes para este trabalho, listadas a seguir:

(i) NO é dissociado à temperatura ambiente pelos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ (Equação 4.17):



(ii) O oxigênio resultante da dissociação da molécula de NO reoxida as superfícies dos catalisadores, eliminando as vacâncias aniônicas (Equação 4.18):



em que \square simboliza uma vacância de oxigênio e O_R é o oxigênio da rede do óxido misto.

(iii) Os compostos nitrogenados produzidos foram N_2 e N_2O , provavelmente pelas reações (4.19) e (4.20), respectivamente:



em que (g) simboliza espécies em fase gasosa.

(iv) Não foi verificada a produção de O₂, sugerindo que a decomposição da molécula de NO (Equação 4.21) não ocorre à temperatura ambiente:



(v) A formação de NO₂ (Equação 4.22) foi detectada apenas para os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} com x = 0,1 e 0,2 em concentrações negligenciáveis:



(vi) A molécula de CO pode ser oxidada a CO₂ mesmo à temperatura ambiente (Equação 4.23):



Conforme mencionado anteriormente, a natureza do experimento de adsorção simultânea de NO e CO à temperatura ambiente foi qualitativa-transiente. Neste sentido, para se obter uma estimativa quantitativa das espécies consumidas e produzidas, realizaram-se experimentos de adsorção individual das moléculas de NO e CO à temperatura ambiente acompanhados por espectrometria de massas.

Os perfis de adsorção de NO sobre os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} e sobre o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} obtidos à temperatura ambiente (após redução prévia com 60 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora) são apresentados na Figura 4.52. O NO foi acompanhado pelo sinal (m/z) = 30, descontando-se a contribuição da fragmentação do N₂O, que, por sua vez, foi monitorado pelo sinal (m/z) = 44. Acompanhou-se o N₂ através do sinal m/z = 28. Os sinais referentes ao O₂ e ao NO₂ (m/z = 32 e 46, respectivamente) não foram plotados, pois esses compostos não foram verificados por espectrometria de massas.

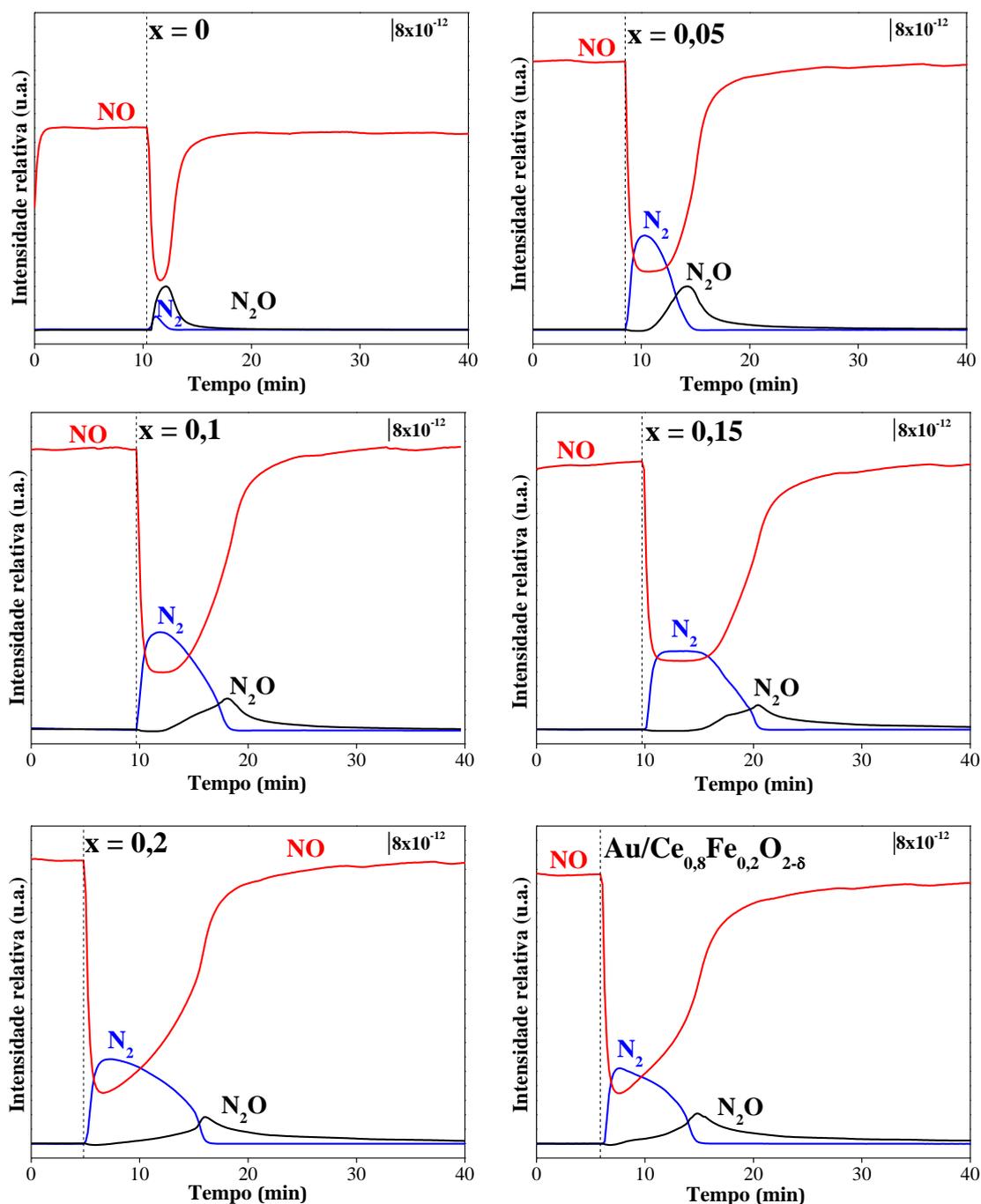


Figura 4.52 – Perfis de adsorção de NO sobre os catalisadores $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtidos por espectrometria de massas à temperatura ambiente. Pré-tratamento das amostras em 60 mL/min de H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições da adsorção: 60 mL/min de mistura 1% NO/He. As linhas tracejadas indicam o momento da mudança da válvula de *bypass* para reator.

Assim como mostrado anteriormente nas análises de adsorção simultânea de NO e CO sobre os catalisadores, é possível verificar também na Figura 4.52 um aumento do consumo de NO à medida que a concentração de Fe^{+3} nos óxidos mistos aumenta. Nota-

se que para o CeO_2 ($x = 0$), NO foi principalmente convertido a N_2O , sendo apenas uma pequena quantidade transformada em N_2 .

No caso dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x \geq 0,05$), este quadro se inverteu, ou seja, a formação de N_2 foi favorecida em relação a de N_2O . Adicionalmente, é importante observar que existe um padrão na variação da concentração dos compostos formados em função do tempo. Inicialmente, o NO é convertido apenas a N_2 . Ao longo do processo de adsorção de NO, a formação de N_2 alcança um máximo e então começa a diminuir, enquanto tem início a formação de N_2O , até o momento em que NO não é mais convertido a N_2 nem a N_2O . A deposição das nanopartículas de ouro, assim como evidenciado pelos resultados da adsorção simultânea, diminuiu o consumo de NO e reduziu consideravelmente a produção de N_2 . A Tabela 4.25 apresenta a quantificação do NO consumido e das espécies formadas (N_2 e N_2O) durante o experimento (o volume morto foi descontado nos cálculos de consumo de NO).

Tabela 4.25 – Quantificação das espécies consumidas e produzidas durante a adsorção de NO à temperatura ambiente sobre os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e o catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, usando espectrometria de massas.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	Consumo de NO ($\mu\text{mol/g}$)	Quantidade desorvida ($\mu\text{mol/g}$)		Razão $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$	NO convertido em produtos (%)
		N_2	N_2O		
$x = 0$	223	3	23	0,1	23
$x = 0,05$	853	70	45	1,6	27
$x = 0,1$	1070	110	43	2,6	29
$x = 0,15$	1200	121	33	3,7	26
$x = 0,2$	1390	132	38	3,5	24
$\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	1170	88	44	2	23

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.25, verifica-se que o óxido puro CeO_2 consumiu 223 μmol de NO por grama de catalisador durante o processo de adsorção, o que levou à formação de 3 $\mu\text{mol/g}$ de N_2 e 23 $\mu\text{mol/g}$ de N_2O (razão $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ igual a 0,1). Por meio do balanço de massa para o nitrogênio, foi possível calcular a parcela de NO efetivamente consumida para a formação dos produtos N_2 e N_2O . Para todos os catalisadores, este valor se concentrou na faixa relativamente estreita de 23-29%, o que indica que a maior parte do NO consumido (71-77%) na verdade ficou adsorvida na superfície dos catalisadores.

O aumento da concentração de Fe^{+3} nas amostras aumentou a conversão de NO e também a razão $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$, que passou a ser de 3,47 para o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. A deposição de nanopartículas de ouro acarretou uma menor interação das moléculas de NO com os óxidos mistos uma vez que a quantidade de NO consumida diminuiu, e prejudicou a formação de N_2 (razão $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O} = 2$).

Baseado nos resultados dos experimentos de adsorção simultânea de NO e CO monitorada pelo analisador de gases TESTO e de adsorção de NO acompanhada por espectrometria de massas, propôs-se uma rota para a adsorção de NO à temperatura ambiente sobre óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, ilustrada na Figura 4.53, baseada no esquema proposto por DATURI *et al.* (2001) para a adsorção de NO em CeO_2 e óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ na temperatura de 500 °C.

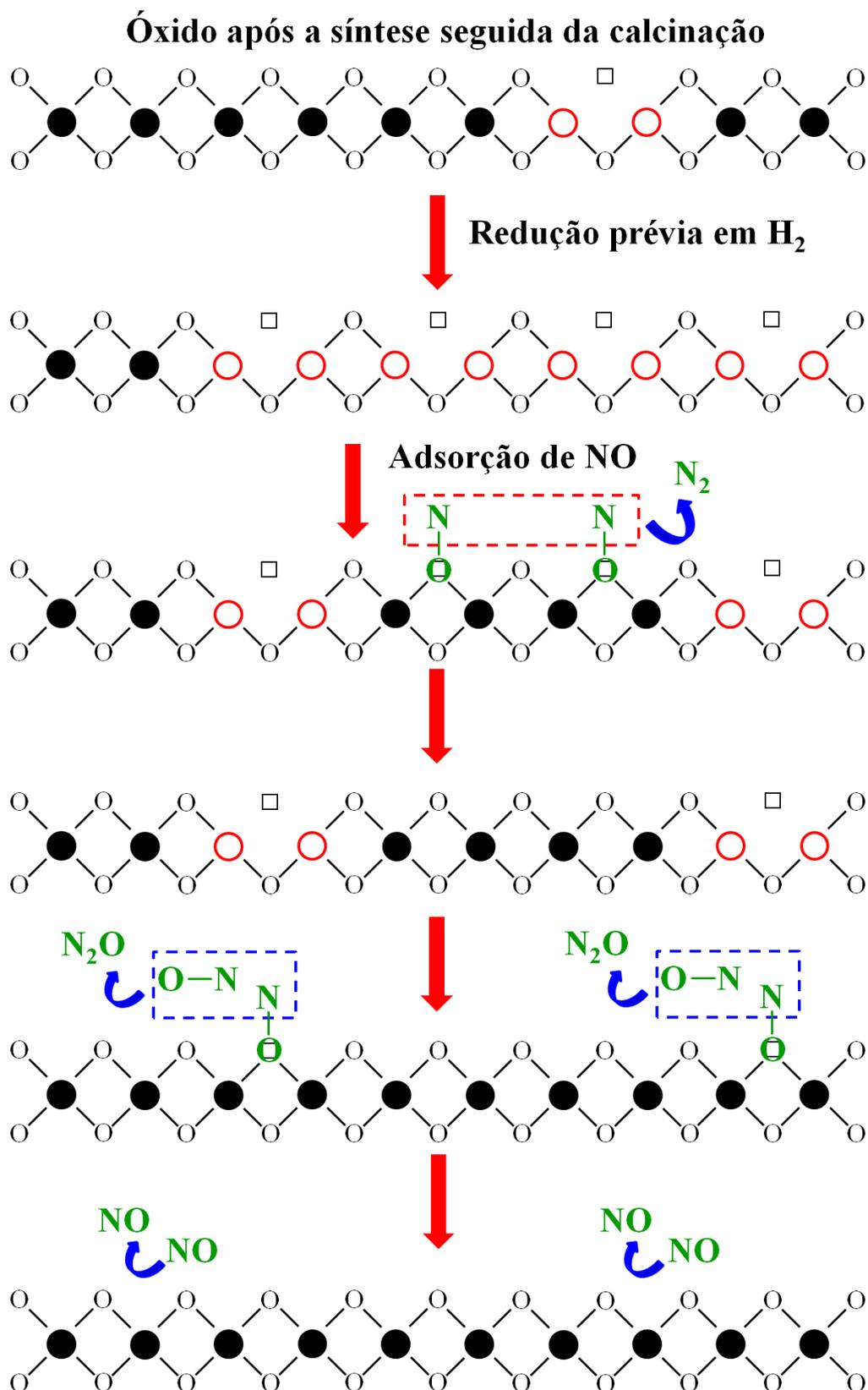


Figura 4.53 – Rota proposta para a adsorção de NO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente ($\bullet = Ce^{+4}$, $\circ = Fe^{+3}$, Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , $\square =$ vacâncias de oxigênio). Adaptado de DATURI *et al.* (2001) e CAI *et al.* (2010).

O esquema proposto na Figura 4.53 sugere que inicialmente a etapa de redução empregada neste trabalho (350 °C por 1 h em atmosfera de H₂) gerou uma elevada concentração de vacâncias de oxigênio na superfície dos óxidos mistos, além de espécies reduzidas Ce⁺³ e Fe⁺², conforme evidenciado pelos resultados de TPR e espectroscopia Mössbauer. No momento em que o reator foi aberto à mistura 1% NO/He à temperatura ambiente, as moléculas de NO foram adsorvidas nas vacâncias de oxigênio superficiais e, devido à elevada concentração destas vacâncias aniônicas, as moléculas de NO puderam adsorver em sítios adjacentes, o que favoreceu a ligação química entre os átomos de N das moléculas de NO adsorvidas, levando à formação de N₂, enquanto os átomos de O oriundos da dissociação do NO reoxidaram parcialmente a superfície.

Como consequência da reoxidação superficial parcial, as vacâncias passaram a se localizar mais distantes umas das outras, dificultando a formação das ligações N-N superficiais e a consequente liberação de N₂. À esta altura, a reação entre os átomos de N adsorvidos e moléculas de NO em fase gasosa passou a ser favorecida (mecanismo do tipo Eley-Rideal), passando a produzir N₂O e não mais N₂. Quando a superfície tornou-se completamente reoxidada e não mais havia vacâncias de oxigênio disponíveis, a quimissorção de NO se encerrou. Esta proposta de rota de adsorção explica a alteração na coloração das amostras de cinza escuro (amostras reduzidas) para as respectivas cores originais (amostras reoxidadas) e também a variação da concentração de N₂ e N₂O em função do tempo.

Dessa forma, pôde-se propor que a interação de NO com óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} à temperatura ambiente ocorre através das seguintes etapas reacionais:



A sequência reacional mostra que inicialmente NO adsorve nas vacâncias de oxigênio presentes na superfície dos óxidos mistos (Equação 4.29), onde é dissociado pela própria ação das vacâncias. Os átomos de nitrogênio oriundos da dissociação reagem entre si formando N₂, que rapidamente é eliminado da superfície do catalisador,

à medida que os átomos de oxigênio provenientes da dissociação da molécula de NO reoxidam a superfície (ocupam as vacâncias), tornando-se parte da rede do óxido misto, sendo por isso codificados como O_R (Equação 4.30). A diminuição da concentração de vacâncias tem como consequência a modificação do caminho reacional, com a formação de N_2O (através de um mecanismo do tipo Eley-Rideal) e não mais de N_2 (Equação 4.31). De acordo com DATURI *et al.* (2001), mesmo que moléculas de N_2O fossem porventura formadas no início do experimento (quando a concentração de vacâncias de oxigênio é elevada), possivelmente seriam decompostas pelas vacâncias (Equações 4.32 e 4.33), então N_2 seria liberado para a fase gasosa e o oxigênio oriundo da dissociação reoxidaria a superfície do catalisador.



DATURI *et al.* (2001) observaram a formação de N_2 , mas não de N_2O durante os experimentos de adsorção de NO a 500 °C sobre CeO_2 e óxidos mistos $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ previamente tratados com uma mistura 2% H_2 em argônio a 500 °C por 1 hora. Os autores atribuíram a conversão de NO às vacâncias de oxigênio presentes nos óxidos mistos $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ e sugeriram que as moléculas de NO podem ser adsorvidas e dissociadas ao mesmo tempo nas vacâncias aniônicas. SILVEIRA *et al.* (2008) reportaram a liberação de N_2 e N_2O durante a adsorção de NO à temperatura ambiente sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ previamente reduzidos.

A rota reacional proposta e esquematizada na Figura 4.53 mostra as moléculas de NO interagindo do CeO_2 . De acordo com KUMAR *et al.* (2014), as três superfícies mais comumente encontradas em nanopartículas de CeO_2 possuem os índices de Miller (111), (110) e (100), representados na Figura 4.54. Simulações atômicas mostram que a remoção de átomos de oxigênio dos planos (100) e (110) do CeO_2 é favorecida em relação ao (111). Em termos de facilidade de perda de oxigênio, os planos (100) e (111) são considerados, respectivamente, o mais e o menos reativo.

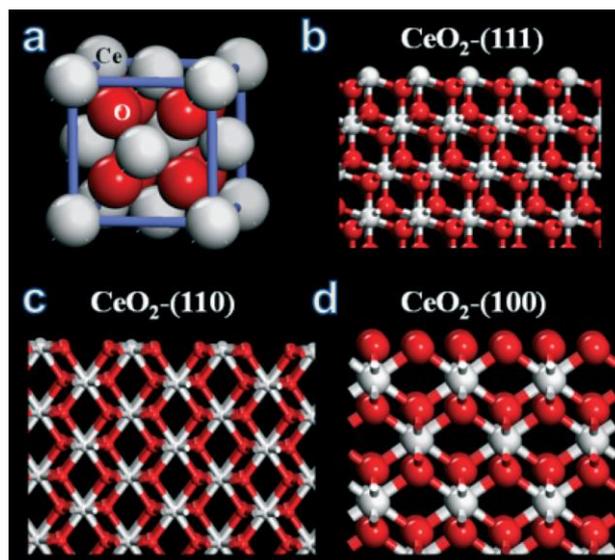


Figura 4.54 – Óxido de cério (CeO₂): (a) estrutura fluorita, (b) plano (111), (c) plano (110), (d) plano (100). Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio, e as cinzas, átomos de cério. Fonte: KUMAR *et al.* (2014).

Experimentos em separado foram realizados adsorvendo-se apenas CO sobre os catalisadores. Os perfis de adsorção de CO sobre os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} (x = 0; 0,1 e 0,2) e sobre o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} à temperatura ambiente são apresentados na Figura 4.55. Os catalisadores foram previamente reduzidos a 350 °C por 1 hora em H₂ puro. As espécies CO, CO₂ e O₂ foram monitoradas por espectrometria de massas por meio do acompanhamento dos sinais m/z = 28, 44 e 32, respectivamente. A Tabela 4.26 apresenta a quantificação do CO consumido durante a adsorção (o volume morto foi descontado nos cálculos de consumo de CO).

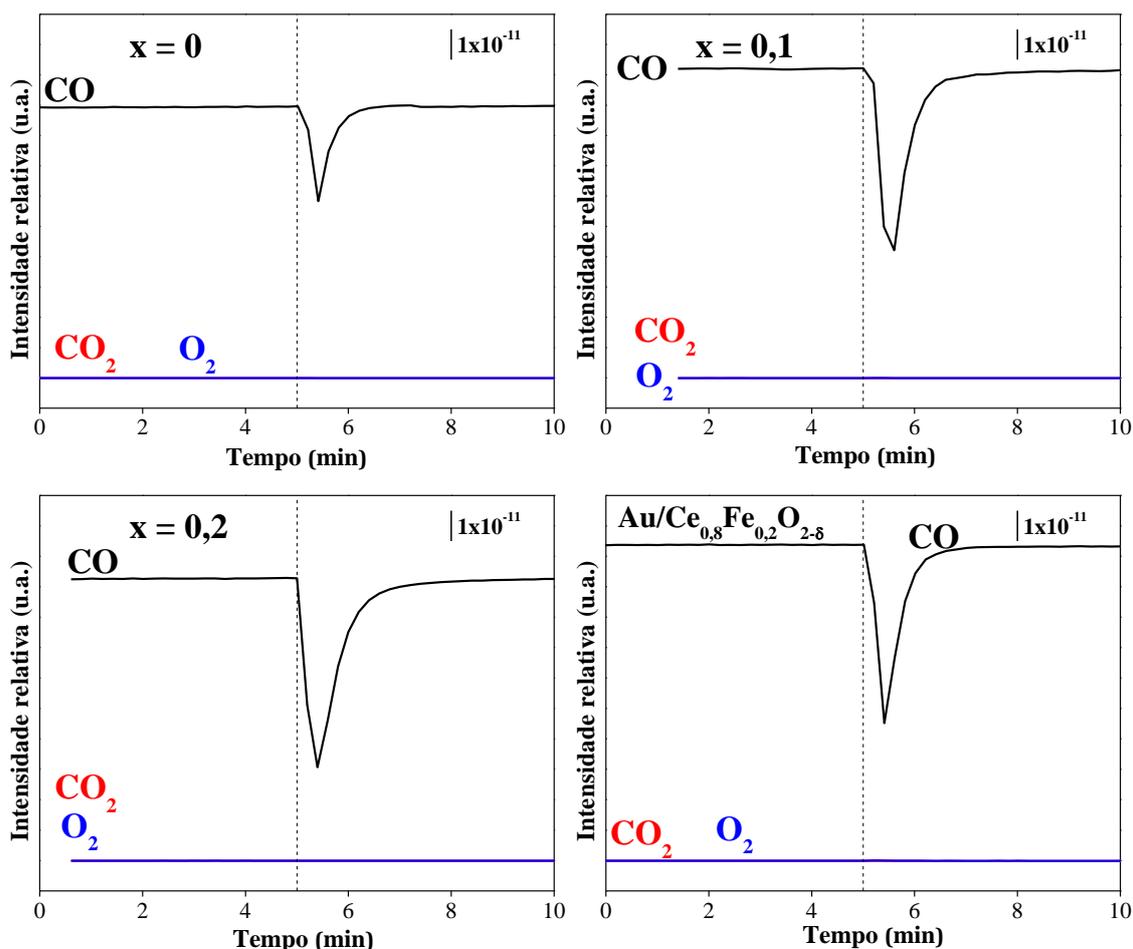


Figura 4.55 – Perfis de adsorção de CO sobre os catalisadores $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente obtidos por espectrometria de massas. Pré-tratamento das amostras em 60 mL/min de H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições da adsorção: 60 mL/min de mistura 5% CO/He. As linhas tracejadas indicam o momento da mudança da válvula de *bypass* para reator.

Tabela 4.26 – Quantificação de CO adsorvido à temperatura ambiente sobre os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, usando espectrometria de massas.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	Volume adsorvido de CO ($\mu\text{mol/g}$)
x = 0	4,6
x = 0,1	235
x = 0,2	479
$\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	425

A Figura 4.55 revela que, durante a adsorção de CO sobre os catalisadores, não houve desprendimento de nenhum gás, como CO_2 ou O_2 , o que provavelmente se deve

ao pré-tratamento de redução a que as amostras foram submetidas anteriormente à adsorção de CO, o qual possivelmente removeu grande parte do oxigênio lábil da superfície dos catalisadores que poderia ter reagido com o CO para formar CO₂. Dessa forma, esta análise teve por objetivo verificar a afinidade da molécula de CO pelos diferentes catalisadores. CO provavelmente deve ter sido molecularmente adsorvido ou levou à formação de espécies carbonato na superfície. A quantidade de CO adsorvida (Tabela 4.26) é muito inferior a de NO (Tabela 4.25), o que revela que possivelmente a superfície possui maior facilidade para a adsorção de NO do que CO.

O aumento do teor de Fe⁺³ na estrutura do CeO₂ aumentou a quantidade de CO adsorvida. A incorporação de 20% de Fe na rede cristalina aumentou em mais de 100 vezes a quantidade de CO quimissorvida. No entanto, a deposição das nanopartículas de ouro reduziu a quantidade de CO adsorvida em 11%.

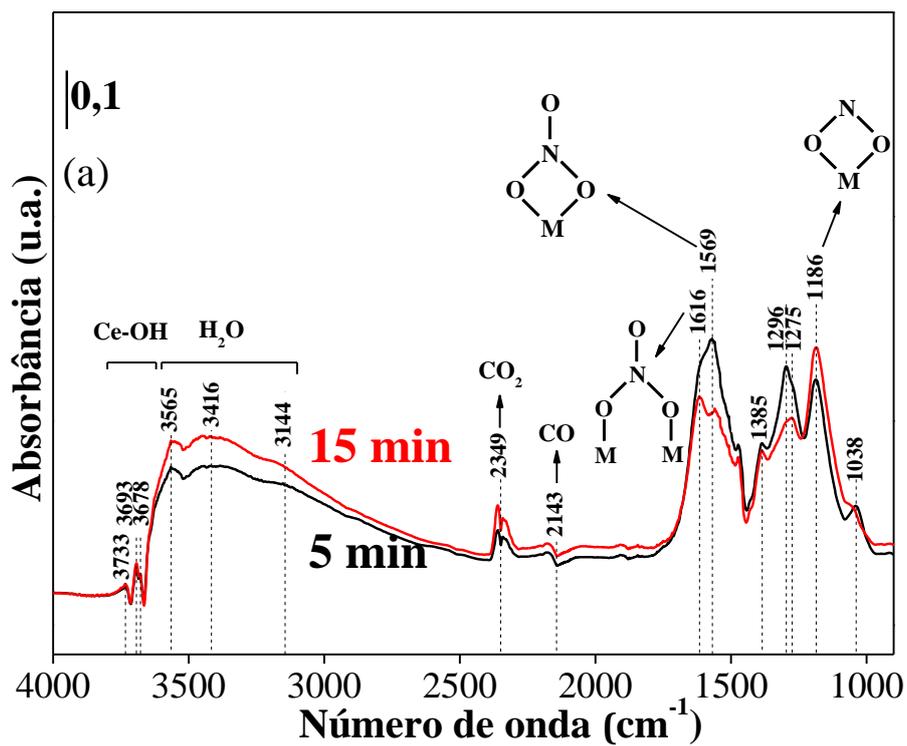
Os testes catalíticos e as análises de adsorção de NO revelaram que os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} são muito ativos para a dissociação da molécula de NO e conseqüentemente para a formação de N₂ durante os primeiros minutos de contato dos catalisadores com o meio reacional à temperatura ambiente. No entanto, com o passar do tempo de reação, os óxidos perdem esta capacidade uma vez que a superfície é reoxidada. Além disso, as análises realizadas mostraram que a deposição das nanopartículas de ouro diminuiu a dissociação da molécula de NO. Em contrapartida, o ouro aumentou a conversão de CO a CO₂ nos testes catalíticos realizados à temperatura ambiente, o que indica que o oxigênio utilizado para realizar esta oxidação não foi proveniente apenas da dissociação da molécula de NO, mas, de alguma forma, a superfície do catalisador também forneceu oxigênio para esta reação.

Dessa forma, surgem algumas perguntas como:

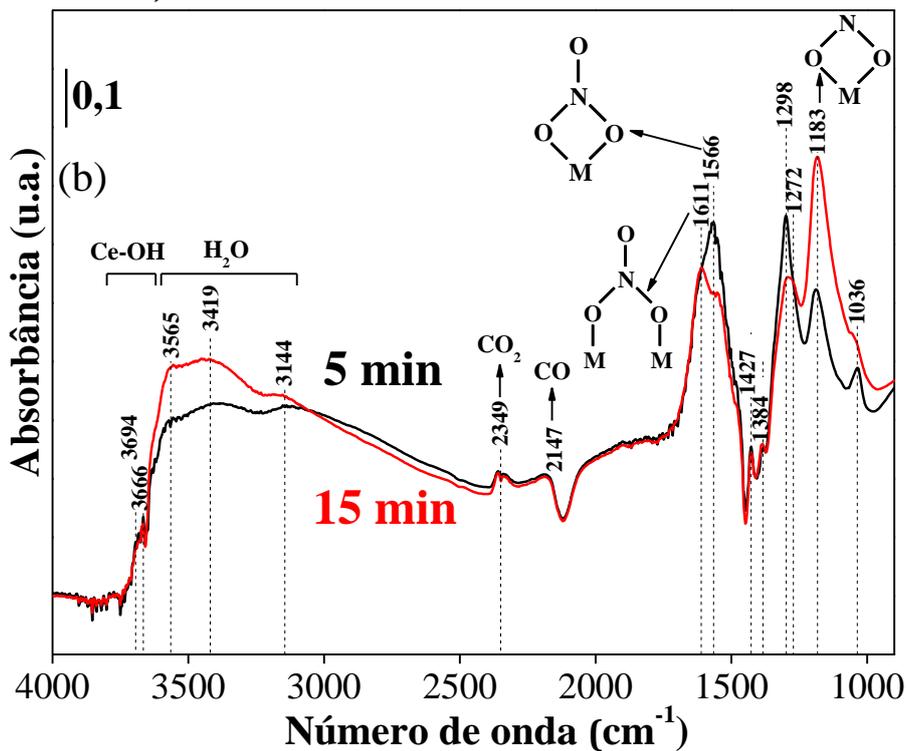
- (i) *Qual é a mudança que ocorre na superfície dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} que os tornam inativos à dissociação da molécula de NO com o passar do tempo de exposição à mistura reacional?*
- (ii) *Quais as espécies que permanecem adsorvidas na superfície dos catalisadores?*
- (iii) *Por que a deposição das nanopartículas de ouro diminui a dissociação da molécula de NO e a formação de N₂, mas aumenta a oxidação de CO a CO₂ à temperatura ambiente?*

Para tentar responder a estas questões, análises de DRIFTS foram realizadas em corrente de NO e CO (análises em fluxo) para simular a reação à temperatura ambiente sobre os catalisadores CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (previamente reduzidos a 350 °C por 1 hora em H_2). Os espectros de infravermelho (IV) foram coletados nos tempos de 5 e 15 minutos em fluxo reacional e são apresentados na Figura 4.56 com a identificação das principais frequências de adsorção.

$x = 0$



$x = 0,1$



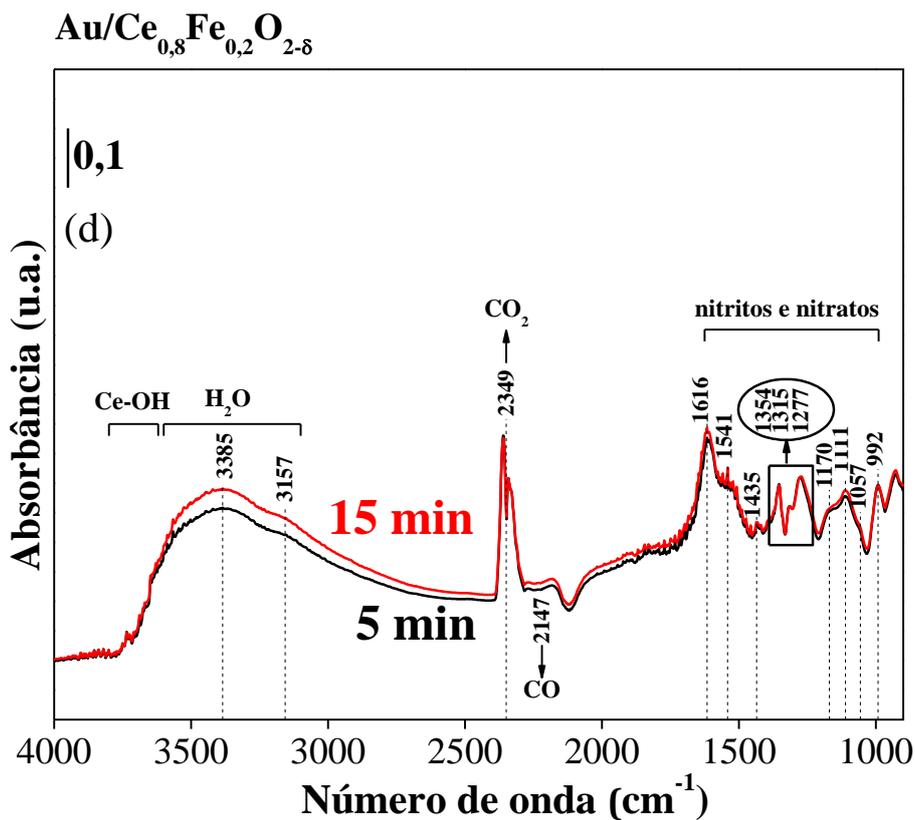
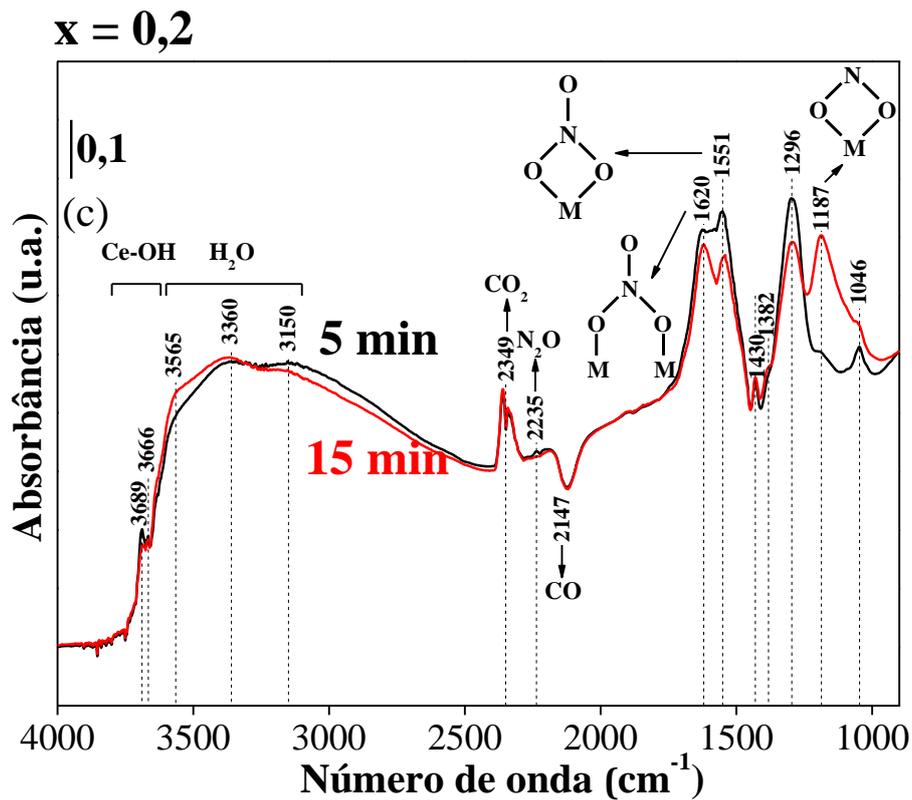


Figura 4.56 – Espectros de DRIFT adquiridos em 5 e 15 minutos em fluxo reacional para os catalisadores previamente reduzidos em H₂ puro a 350 °C por 1 hora: (a) CeO₂, (b) Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, (c) Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, (d) Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total dos gases: 45 mL/min, proporção NO:CO:He = 1:1:118.

Os espectros coletados para o CeO_2 e os óxidos mistos $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ são muito semelhantes entre si, sendo que as principais diferenças entre eles são as intensidades relativas das bandas de adsorção. O catalisador à base de ouro, por sua vez, apresenta espectros de DRIFT com diferenças significativas em relação aos demais catalisadores.

Observa-se que, na região de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, há diversas bandas que se sobrepõem em determinadas frequências para todos os catalisadores. Esta região é típica da adsorção de nitritos, nitratos e carbonatos, sendo que a distinção entre estas espécies não é trivial justamente devido à sobreposição. Os espectros apresentados nas Figuras 4.56(a)-(c) foram segmentados em três regiões principais para uma melhor discussão dos resultados: (i) a região de adsorção de nitritos, nitratos e carbonatos ($1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), (ii) a região de adsorção de CO, CO_2 , NO e N_2O ($1700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) e (iii) a região de adsorção de água e hidroxilas ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

(i) Região de adsorção de nitritos, nitratos e carbonatos ($1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$)

Os espectros obtidos para o CeO_2 e para os óxidos mistos $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ são significativamente alterados na região de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ com o tempo de exposição ao fluxo reacional. Para o catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, verifica-se que esta região não é visivelmente modificada com a mudança do tempo de exposição.

A fim de compreender as diferentes formas com que as espécies nitritos e nitratos podem existir sobre a superfície dos óxidos, a Figura 4.57 deve ser analisada.

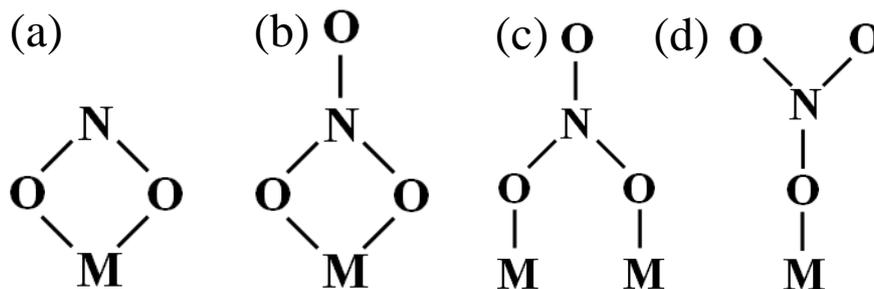


Figura 4.57 – Diferentes configurações das espécies nitritos/nitratos identificadas nos espectros de IV dos óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$: (a) nitrito bidentado quelato, (b) nitrato bidentado quelato, (c) nitrato bidentado em ponte, (d) nitrato monodentado. M representa um metal.

A principal banda identificada na região de $1000-1700\text{ cm}^{-1}$ que aumenta de intensidade com o passar do tempo de reação à temperatura ambiente está centrada em $1183-1187\text{ cm}^{-1}$ nos espectros do óxido puro e dos óxidos mistos (Figuras 4.56(a)-(c)), no entanto esta banda não foi registrada nos espectros do catalisador à base de ouro (Figuras 4.56(d)). É consenso na literatura que esta frequência pode ser atribuída a nitritos bidentados quelatos adsorvidos em posições regulares Ce^{+4} (espécies do tipo $Ce^{+4}=O_2N$) (AZAMBRE *et al.*, 2010). As intensidades relativamente baixas observadas na região de $1375-1520\text{ cm}^{-1}$ em comparação à região de $1183-1187\text{ cm}^{-1}$ sugerem, segundo AZAMBRE *et al.* (2009), que as espécies de nitritos adsorvidas não possuem os modos $\nu(N=O)$ correspondentes típicos de nitritos monodentados, o que significa que adotam preferencialmente as configurações bidentado quelato ou bidentado em ponte em vez de monodentado.

De acordo com AZAMBRE *et al.* (2010), a formação de nitritos superficiais (NO_2^-) pode ocorrer, em catalisadores à base de CeO_2 , por meio da transferência de elétrons de centros reduzidos Ce^{+3} para moléculas de NO_2 (formadas pela oxidação de NO em algum outro sítio) através da seguinte reação superficial:



em que \square representa uma vacância de oxigênio.

Uma forma alternativa para a formação dos nitritos superficiais é a interação direta do NO com espécies hidroxila, em que água é produzida como subproduto:



De acordo com as reações (4.34) e (4.35), são necessários defeitos estruturais e/ou hidroxilas superficiais para a formação das espécies nitritos. De qualquer forma, a maior facilidade de formação de nitritos em relação a nitratos se deve ao fato de que, para a formação de nitritos, é requerido apenas a transferência de um elétron ou o consumo de hidroxilas altamente reativas, enquanto que a formação de nitratos requer diversas etapas elementares, incluindo transferências de oxigênio, que possuem um custo energético adicional (AZAMBRE *et al.*, 2010).

A formação de água pela reação (4.35) pode explicar o aumento da intensidade na região de 3100-3600 cm^{-1} dos espectros de todos os óxidos com o tempo de reação à temperatura ambiente. Esta região é típica da adsorção de H_2O (LIU *et al.*, 2011, AZAMBRE *et al.*, 2009). Segundo HADJIIVANOV (2000), é comum que a formação de espécies NO_x^- seja acompanhada pela evolução de água, pois os ânions nitrito/nitratos gerados podem substituir os grupos OH superficiais, o que, no nosso trabalho, representa mais uma evidência da formação destas espécies na superfície.

Em oposição à região de nitritos (1183-1187 cm^{-1}), as seguintes bandas tornam-se menos intensas com o passar do tempo de 5 para 15 minutos de exposição à mistura reacional para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$, com $x = 0; 0,1$ e $0,2$:

-1616 cm^{-1} ($x = 0$), 1611 cm^{-1} ($x = 0,1$), 1620 cm^{-1} ($x = 0,2$);

-1569 cm^{-1} ($x = 0$), 1566 cm^{-1} ($x = 0,1$), 1551 cm^{-1} ($x = 0,2$);

-1296 cm^{-1} ($x = 0$), 1298 cm^{-1} ($x = 0,1$), 1296 cm^{-1} ($x = 0,2$);

-1275 cm^{-1} ($x = 0$), 1272 cm^{-1} ($x = 0,1$);

Todas as bandas na região de 1000-1700 cm^{-1} podem representar a adsorção de espécies nitritos/nitratos/carbonatos na superfície dos óxidos. A molécula de NO tem

preferência em relação a de CO na adsorção em CeO_2 e óxidos mistos à base de CeO_2 devido ao seu elétron desemparelhado, que configura um orbital π antiligante semi-preenchido (Figura 4.58). Esta característica leva a molécula a possuir um caráter anfótero, podendo doar o elétron desemparelhado para uma superfície ou então aceitar um elétron da superfície para preencher o orbital semi-preenchido, o que significa que o NO pode participar de uma série de reações superficiais (ROY *et al.*, 2009).

Neste sentido, a molécula pode quimissorver na superfície de óxidos mistos à base de céria na forma de complexas espécies de nitritos e nitratos, inibindo, dessa forma, a adsorção de CO, principalmente em temperaturas mais baixas (YAO *et al.*, 2013(a), DENG *et al.*, 2015, LIU *et al.*, 2011). Por este motivo, assumir-se-á daqui por diante, que as bandas observadas na região de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ são referentes à adsorção de espécies nitritos ou nitratos.

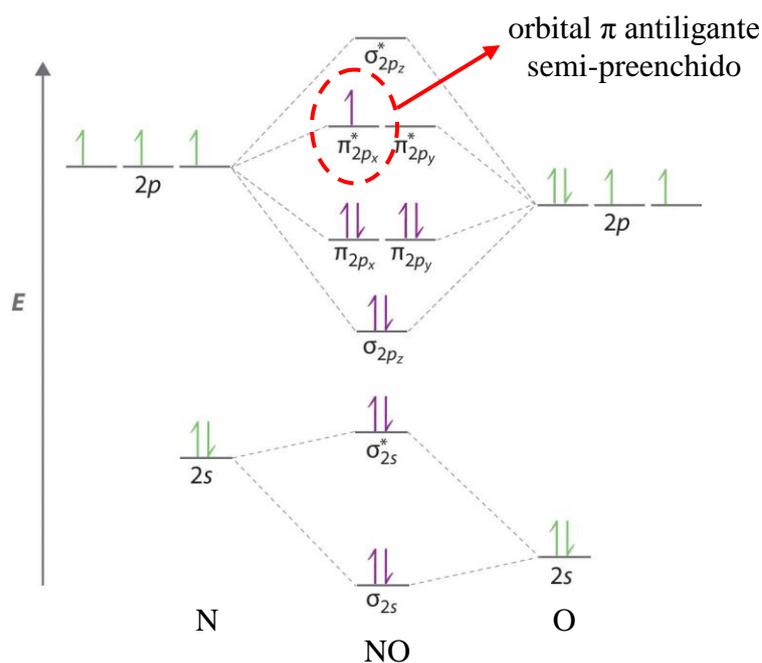


Figura 4.58 - Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de NO. Destaque para o orbital π antiligante semi-preenchido. Fonte: CHEMWIKI.

A banda verificada na região de 1611 a 1620 cm^{-1} nos espectros de todos os óxidos pode ser atribuída a espécies de nitratos bidentados adsorvidos em ponte em sítios Ce^{+x} (AZAMBRE *et al.*, 2009, LIU *et al.*, 2011, YAO *et al.*, 2013(a)).

A banda intensa observada na região de 1551-1569 cm^{-1} (para os diferentes óxidos) é atribuída à adsorção de nitratos bidentados quelatos em diferentes posições (AZAMBRE *et al.*, 2010, YAO *et al.*, 2013(a)). Estas bandas são mais intensas do que as referentes à adsorção de nitratos bidentados em ponte no tempo de 5 minutos de exposição à mistura reacional, porém, nos espectros coletados em 15 minutos em fluxo, a diminuição da intensidade da banda dos nitratos quelatos é mais evidente em relação a de nitratos em ponte.

As bandas na região de 1551-1569 cm^{-1} (para os diferentes óxidos), além de perderem intensidade, são deslocadas para menores números de onda com o passar do tempo de reação. Após 15 minutos em fluxo reacional, os óxidos CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresentam a banda centrada, respectivamente, em 1559, 1552 e 1541 cm^{-1} . A banda na região de 1296-1298 cm^{-1} é atribuída, por alguns autores, a nitratos monodentados (AZAMBRE *et al.*, 2009, SHEN *et al.*, 2013), e por outros a nitratos bidentados quelatos (HADJIIVANOV, 2000). De qualquer modo, trata-se provavelmente de alguma configuração de espécies nitrato.

As bandas observadas em frequências menores (região de 1036-1046 cm^{-1}) são associadas a nitratos uma vez que, de acordo com AZAMBRE *et al.* (2008), nitritos não possuem modos de vibração em torno de 1000 cm^{-1} , em contrapartida, torna-se difícil distinguir as diferentes configurações dos nitratos nesta região. AZAMBRE *et al.* (2010) e SHEN *et al.* (2013) associam a região de 1010-1040 cm^{-1} a nitratos monodentados, ao passo que LIU *et al.* (2011) a atribuem a nitratos bidentados (1010-1060 cm^{-1}). De qualquer maneira, esta região provavelmente também pode ser associada a nitratos.

De acordo com a literatura (HADJIIVANOV, 2000, AZAMBRE *et al.*, 2010, LIU *et al.*, 2011, YAO *et al.*, 2013(a)), as bandas em 1272-1275 cm^{-1} e em 1475 cm^{-1} provavelmente correspondem à adsorção de nitratos monodentados em diferentes sítios Ce^{+x} . Estas bandas estão presentes nos espectros do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, mas não nos espectros do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, o que pode sugerir que espécies monodentadas de nitratos são mais facilmente convertidas do que espécies bidentadas (em ponte e/ou quelatos), principalmente quando a concentração de vacâncias de oxigênio é maior.

Por fim, as regiões de 1382-1385 e 1427-1430 cm^{-1} , muito menos intensas em relação às demais bandas identificadas na região de 1000-1700 cm^{-1} , foram menos afetadas em termos de intensidade com o tempo de reação. Estas bandas são de difícil atribuição e podem corresponder a espécies carbonato. YAO *et al.* (2013)(a), por exemplo, associam a banda em 1380 cm^{-1} à adsorção de carbonatos polidentados coordenados à céria reduzida. Também podem corresponder a íons nitrato livres (1380 cm^{-1}) (HADJIIVANOV, 2000) ou a espécies hiponitritos (1386 cm^{-1}) (LI *et al.*, 1997). LI *et al.* (1997) ainda atribuem a banda em torno de 1425 cm^{-1} a alguma configuração de nitrito.

De qualquer modo, o que se registra é que, com o aumento do tempo de reação à temperatura ambiente, a população de nitritos na superfície dos óxidos aumenta, enquanto a concentração de nitratos adsorvidos com diferentes configurações diminui, o que permite inferir que os nitratos são dessorvidos da superfície e/ou convertidos a nitritos.

Uma constatação muito importante verificada com as análises de DRIFTS neste trabalho é que, com o aumento do teor de Fe^{+3} nos óxidos mistos, a formação inicial de nitratos (representada, por exemplo, pela banda em 1298 cm^{-1}) é facilitada em relação à formação de nitritos. No tempo de 5 minutos em fluxo, a razão entre as intensidades das bandas de nitratos (1298 cm^{-1}) e de nitritos (1187 cm^{-1}) aumenta na sequência $x = 0 < x = 0,1 < x = 0,2$ para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$. Isto evidencia a importância das vacâncias de oxigênio na formação das espécies superficiais adsorvidas, ou seja, como a concentração de vacâncias é maior na amostra com maior teor de Fe^{+3} , mais moléculas de NO conseguem ser dissociadas, e o oxigênio oriundo da dissociação pode oxidar os nitritos a nitratos, o que explica um decréscimo relativo de nitritos em relação a nitratos com o aumento do teor de ferro.

Mesmo no tempo de 15 minutos em fluxo, constata-se que, dentre os três óxidos, o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ foi o que manteve a maior razão entre as intensidades das bandas de nitratos e de nitritos. Esta constatação indica que este catalisador é o mais ativo para a reação à temperatura ambiente uma vez que a população de nitratos tem maior dificuldade de ser convertida a nitritos, ou seja, este é o óxido que melhor resiste à reoxidação superficial, resultado da maior concentração de vacâncias aniônicas. Este resultado está de acordo com as análises de adsorção simultânea de NO e CO e de

adsorção individual de NO, em que se observa que NO é convertido por mais tempo no óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ em relação aos demais óxidos.

Por outro lado, ao se analisar as bandas individuais de nitritos bidentados quelatos ($1183\text{-}1187\text{ cm}^{-1}$), nitratos bidentados em ponte ($1611\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$) e nitratos bidentados quelatos ($1551\text{-}1569\text{ cm}^{-1}$) em função do tempo de exposição à mistura reacional à temperatura ambiente, é possível observar que a população de nitritos aumenta (a banda aumenta), enquanto a de nitratos diminui (as bandas diminuem). Todas as configurações assumidas pelas espécies nitratos identificadas em nosso trabalho (monodentados, bidentados quelatos e bidentados em ponte) são convertidas em nitritos, porém, quanto maior a concentração de vacâncias aniônicas na superfície, maior o tempo necessário para que o óxido seja reoxidado, e, dessa forma, o catalisador permanece ativo por mais tempo à temperatura ambiente.

Ao se analisar os espectros referentes ao catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, duas características chamam a atenção de imediato: a primeira diz respeito às intensidades dos espectros, que são consideravelmente reduzidas em relação ao catalisador não promovido com ouro, e a segunda está relacionada à variação da intensidade dos espectros com o tempo uma vez que não se observam diferenças significativas na região de $1000\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$ nos espectros coletados em 5 e 15 minutos em fluxo reacional.

Como as bandas nesta região estão centradas em frequências diferentes das bandas verificadas para os óxidos mistos (e são de difícil atribuição), realizaram-se adicionalmente análises de DRIFTS para as adsorções individuais dos gases NO ou CO sobre as amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ previamente reduzidas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora em $40\text{ mL}/\text{min}$ de H_2 puro para se avaliar o efeito da presença de nanopartículas de ouro no catalisador sobre a interação com as moléculas reagentes. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente com a câmara fechada após 1, 15 e 30 minutos da admissão dos gases. As vazões utilizadas, neste caso, foram de $40\text{ mL}/\text{min}$ de mistura 5% CO/He (para adsorção de CO) e $40\text{ mL}/\text{min}$ de mistura 1% NO/He (para adsorção de NO). Os espectros referentes à adsorção de NO e de CO podem ser encontrados, respectivamente, nos Apêndices F e G.

Os espectros de DRIFT coletados durante a reação entre NO e CO à temperatura ambiente sobre o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresentados na Figura 4.56(d) se assemelham mais aos espectros obtidos para a adsorção de NO do que aos espectros da adsorção de CO sobre este mesmo catalisador (ver Apêndices F e G). Além disso, as

mesmas duas características mencionadas anteriormente para os espectros coletados durante a reação à temperatura ambiente sobre o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} (baixa intensidade dos espectros na região de 1000-1700 cm⁻¹ em relação ao óxido Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e variação não significativa da intensidade dos espectros com o tempo) também foram verificados para os espectros de DRIFT adquiridos durante a adsorção de NO sobre o catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Dessa forma, pode-se sugerir que as bandas verificadas na região compreendida entre 1000 e 1700 cm⁻¹ nos espectros da Figura 4.56(d) podem ser atribuídas preferencialmente à adsorção de espécies de nitritos e nitratos em relação a carbonatos. A menor intensidade destas bandas em comparação aos espectros obtidos para o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} não promovido com ouro (Figura 4.56(c)) indica uma menor interação do catalisador à base de ouro com as moléculas de NO, o que corrobora a hipótese levantada anteriormente de que o ouro pode bloquear as vacâncias de oxigênio (efeito de preenchimento) e, dessa forma, prejudicar tanto a adsorção quanto a dissociação da molécula de NO, o que tem como efeito a diminuição da conversão de NO e da produção de N₂, conforme verificado nas análises de adsorção individual de NO (Figura 4.52) e de adsorção simultânea de NO e CO (Figura 4.51).

(ii) Região de adsorção de CO, CO₂, NO e N₂O (1700-3000 cm⁻¹)

A principal banda identificada nos espectros de todos os catalisadores investigados, nesta região, está centrada em 2349 cm⁻¹. Esta frequência é comumente associada a CO₂ em fase gasosa. Dentre os óxidos, as maiores intensidades para esta banda foram determinadas para o Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, o que significa que, à temperatura ambiente, este é o óxido que produz a maior quantidade de CO₂, possivelmente através da reação de oxidação do CO. Esta constatação está de acordo com as análises de adsorção simultânea de NO e CO, onde se verificou maior consumo de CO para este óxido. Provavelmente, o oxigênio oriundo da dissociação das moléculas de NO nas vacâncias aniônicas foi o responsável pela oxidação do CO a CO₂ uma vez que a dissociação mais pronunciada para a molécula de NO foi registrada para este catalisador. Indiretamente, este resultado implica que este óxido é o mais eficiente para promover a cisão da ligação N-O, o que também está de acordo com os resultados de adsorção simultânea de NO e CO e de adsorção individual de NO, que mostraram maior conversão de NO para este óxido em relação aos demais óxidos com teores menores de

dopagem de Fe^{+3} e, conseqüentemente, com menores concentrações de vacâncias aniônicas.

A deposição de nanopartículas de ouro, por sua vez, aumentou ainda mais a banda relativa à formação de CO_2 , o que sugere que este é o catalisador que melhor consegue realizar a oxidação do CO à temperatura ambiente, corroborando os resultados apresentados na Figura 4.51 (adsorção simultânea de NO e CO), em que se verifica que CO é consumido numa extensão maior neste catalisador.

Em contrapartida, os resultados de adsorção individual de NO revelaram que a dissociação desta molécula é menos pronunciada quando as nanopartículas de ouro estão presentes no catalisador. Estas evidências sugerem que, para o catalisador à base de ouro, o oxigênio responsável pela oxidação do CO a CO_2 pode não ser apenas aquele oriundo da dissociação da molécula de NO, mas, de alguma forma, a presença do ouro pode dar origem a novos sítios de reação entre as moléculas de CO e o oxigênio da rede do óxido misto (provavelmente sítios de interface ouro/suporte). Catalisadores à base de ouro são reconhecidos como materiais extremamente ativos para a reação de oxidação de CO por O_2 em temperaturas relativamente baixas; esta foi, inclusive, a motivação para o emprego das nanopartículas de ouro neste trabalho.

Os espectros de DRIFT adquiridos para a adsorção de CO sobre os catalisadores $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente (ver Apêndice G) revelaram que a formação de CO_2 é mais pronunciada para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, o que corrobora os resultados de adsorção simultânea de NO e CO (Figura 4.51) e de DRIFTS da reação à temperatura ambiente (Figura 4.56), que evidenciaram que a presença das nanopartículas de ouro aumenta a oxidação do CO a CO_2 , provavelmente com a utilização de oxigênio da rede cristalina do óxido misto.

A banda referente a CO gasoso em 2147 cm^{-1} foi detectada para todos os catalisadores. Adicionalmente, foi observada a presença de uma banda em 2235 cm^{-1} nos espectros coletados para o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ cuja intensidade diminuiu com o tempo de exposição do óxido à mistura reacional (de 5 para 15 minutos). De acordo com a literatura (HADJIIVANOV, 2000, LI *et al.*, 1997), esta região é típica de N_2O em fase gasosa, e o fato de esta banda surgir nos espectros do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ reflete a maior atividade catalítica deste óxido à temperatura ambiente uma vez que, conforme as análises de adsorção de NO, este é o catalisador com a maior capacidade de dissociar esta molécula. A maior intensidade da banda no espectro coletado em 5 minutos em

relação ao de 15 minutos decorre possivelmente da desativação do catalisador devido à reoxidação da superfície à temperatura ambiente. A Figura 4.51 inclusive mostra que, após 15 minutos em fluxo reacional à temperatura ambiente, o catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ praticamente perde a capacidade de converter a molécula de NO.

(iii) Região de adsorção de H_2O e hidroxilas ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$)

Na região compreendida entre 3100 e 3600 cm^{-1} dos espectros coletados, observam-se bandas largas centradas em torno de 3150 , 3400 e 3565 cm^{-1} para todos os catalisadores. LIU *et al.* (2011) assumem que as bandas identificadas nesta região correspondem à água adsorvida. AZAMBRE *et al.* (2009) também associam a banda em 3400 cm^{-1} ao modo vibracional $\nu(\text{O-H})$ referente à H_2O adsorvida. Verifica-se que esta região se tornou mais intensa à medida que o teor de Fe^{+3} nos óxidos mistos aumentou. A deposição das nanopartículas de ouro, em contrapartida, reduziu a intensidade de todas as bandas desta região, assemelhando-a à mesma região registrada para o óxido puro CeO_2 .

Conforme reportado anteriormente, a evolução de água em óxidos mistos à base de CeO_2 expostos a uma corrente de NO pode ter origem na reação de formação de nitritos (reação 4.35):



Por meio desta reação, espécies de hidroxilas inicialmente adsorvidas na superfície dos óxidos dão lugar às espécies nitritos, que podem ser oxidadas a nitratos. Observa-se que a região de nitritos e nitratos é muito mais intensa nos espectros dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ do que nos espectros do CeO_2 , o que pode explicar o fato de as bandas de água também serem mais intensas para os óxidos mistos uma vez que a formação de espécies nitritos/nitratos e de água estão relacionadas através da reação 4.35.

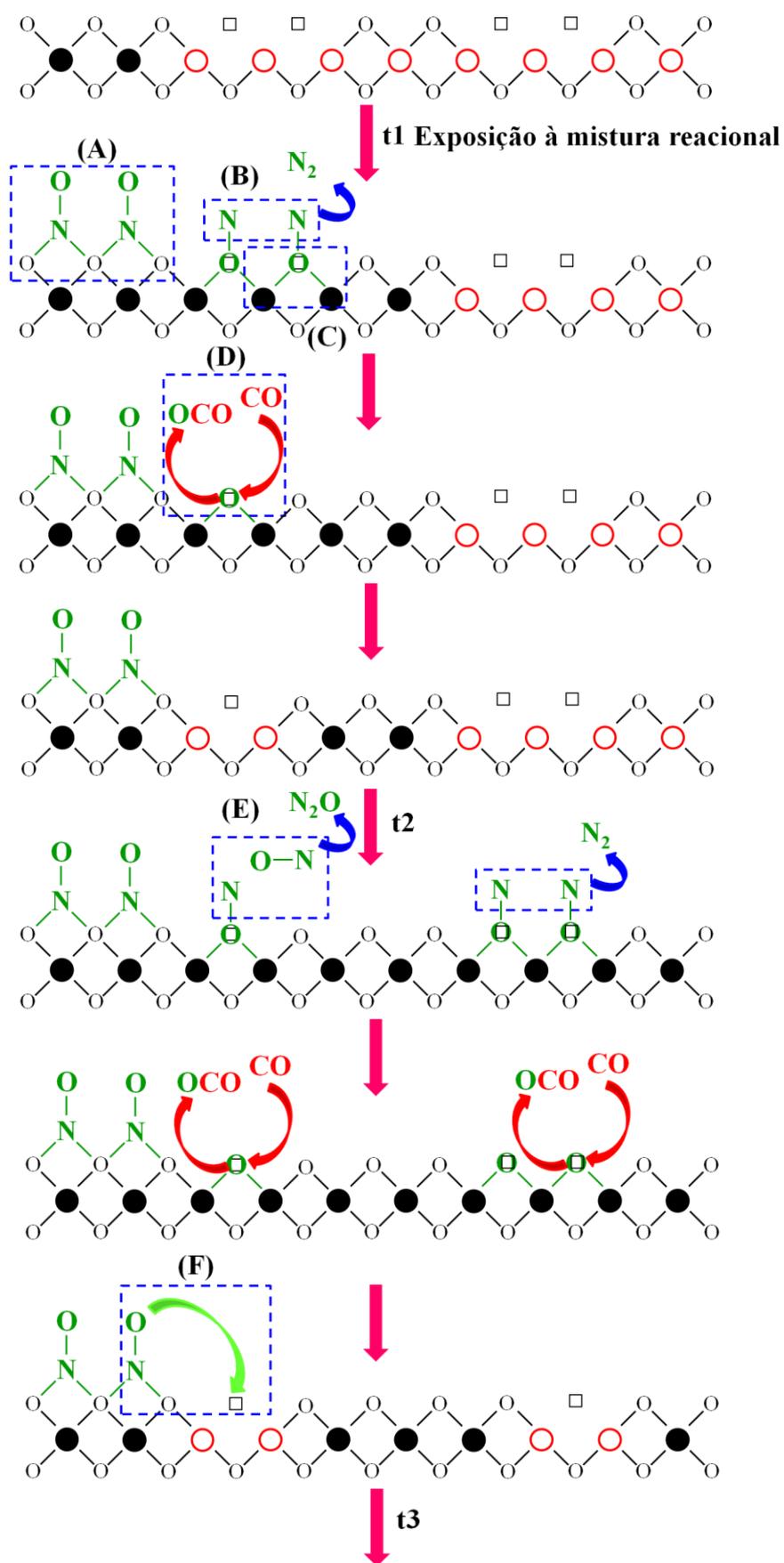
No caso do catalisador à base de ouro, possivelmente a diminuição das intensidades das bandas de adsorção de água ($3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) está relacionada à maior

dificuldade que este catalisador possui para a adsorver espécies nitritos/nitratos, conforme ilustra a Figura 4.56(d), uma vez que a equação (4.35) mostra que as espécies hidroxilas adsorvidas na superfície são substituídas por espécies nitritos. Observa-se também que a evolução de água aumenta com o tempo de exposição dos catalisadores à mistura reacional (de 5 para 15 minutos), o que também pode ser explicado pela reação 4.35, pois, durante este intervalo de tempo, a formação de nitritos superficiais é favorecida conforme sugere o aumento da intensidade das bandas na região de 1183-1187 cm^{-1} .

Outra banda presente nos espectros de todos os catalisadores está centrada na faixa de 3689-3694 cm^{-1} , que é atribuída à água adsorvida e/ou a hidroxilas ligadas em ponte. A banda em 3678 cm^{-1} verificada no espectro do CeO_2 é associada, por sua vez, a hidroxilas ligadas em ponte (OH II-A) em sítios de cério reduzido (AZAMBRE *et al.*, 2010). Os óxidos mistos $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresentam ainda, em comum, a banda centrada em 3666 cm^{-1} . De forma geral, pode-se assumir que as bandas identificadas na região de 3600-4000 cm^{-1} se referem a espécies de hidroxilas (OH) adsorvidas com diferentes configurações em espécies de cério.

À esta altura da discussão, levando-se em consideração também as informações obtidas pela técnica de DRIFTS, propôs-se uma rota reacional para a redução catalítica seletiva de NO por CO em óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente (Figura 4.59) mais abrangente do que o esquema proposto na Figura 4.53. Entende-se que os fenômenos que ocorrem na superfície durante a reação não são triviais e, mesmo que o modelo proposto não corresponda completamente à realidade, está muito bem embasado experimentalmente.

Óxido misto após processo de redução em H₂ puro



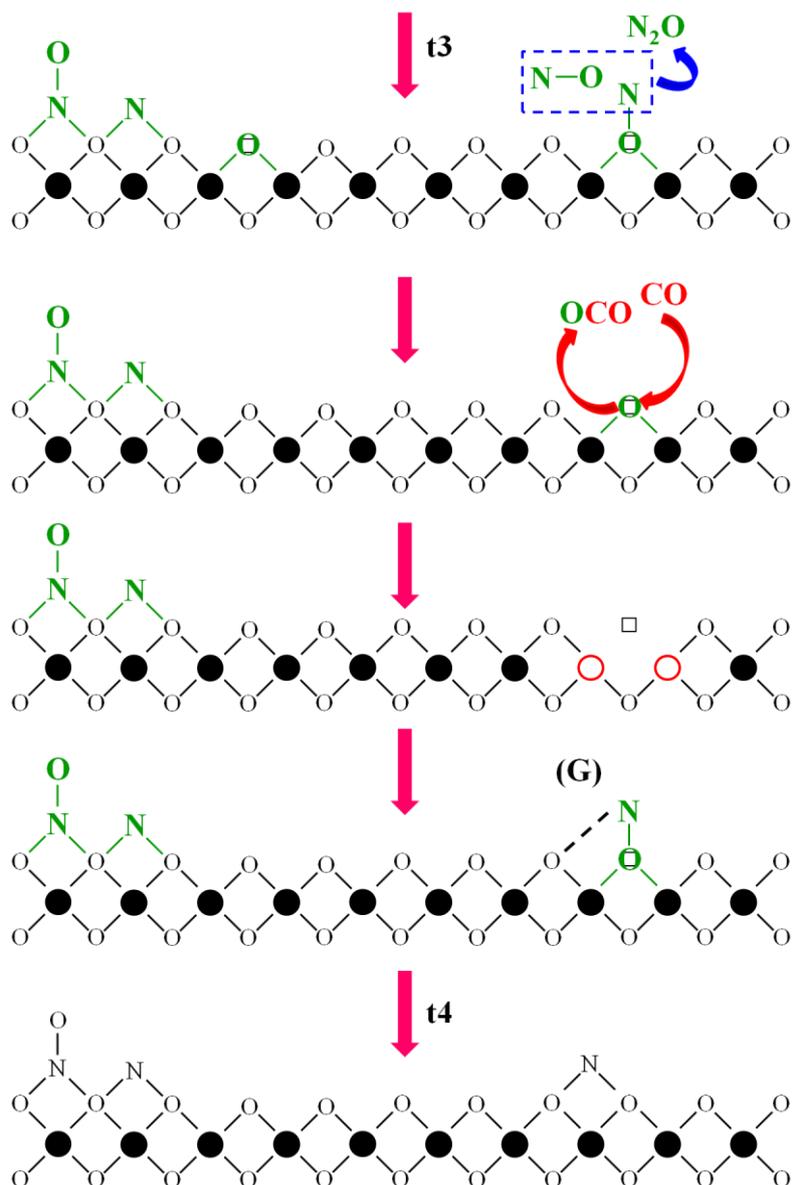


Figura 4.59 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente ($\bullet = \text{Ce}^{+4}$, \circ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , \square = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).

O modelo apresentado na Figura 4.59 mostra que, inicialmente, as moléculas de NO e CO são expostas à temperatura ambiente às superfícies previamente reduzidas (redução a 350 °C por 1 hora em 50 mL/min de H₂ puro) dos óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ e, a partir deste momento, uma série de fenômenos passa a ocorrer. Num primeiro instante *t1*, em que a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície dos óxidos é elevada, ocorrem os seguintes eventos destacados na Figura 4.59:

- (A) Adsorção de NO com formação preferencial de nitratos em relação a nitritos;
- (B) Adsorção e dissociação das moléculas de NO nas vacâncias de oxigênio com a consequente formação de N₂;
- (C) Reoxidação superficial pelo oxigênio oriundo da dissociação da molécula de NO, que passa a compor a rede cristalina dos óxidos;
- (D) Oxidação da molécula de CO pelo oxigênio proveniente da dissociação do NO, com formação de CO₂ e redução local do óxido (regeneração da vacância aniônica).

Posteriormente, em um tempo t_2 em que a superfície se encontra parcialmente reoxidada e a concentração de vacâncias de oxigênio é menor do que no início da reação, outros eventos passam a ocorrer na superfície dos catalisadores:

- (E) Moléculas de NO adsorvidas em vacâncias de oxigênio isoladas reagem com NO em fase gasosa (mecanismo do tipo Eley-Rideal), formando N₂O, que rapidamente é eliminado da superfície dos catalisadores;
- (F) Nitratos superficiais são convertidos em nitritos por intermédio das vacâncias de oxigênio, que são eliminadas neste evento. Este fenômeno ocorre devido à facilidade que as vacâncias de oxigênio possuem em romper a ligação N-O. Dessa forma, o oxigênio oriundo da dissociação da ligação N-O do nitrato reoxida a superfície, sendo assim o nitrato convertido a nitrito. De acordo com HONG *et al.* (2011)(a), as espécies de nitratos superficiais não constituem intermediários para a decomposição de NO, mas atuam como verdadeiros reservatórios de oxigênio.

Em um instante t_3 ($t_3 > t_2$), a concentração de vacâncias de oxigênio é tão baixa que a grande maioria das vacâncias remanescentes estão isoladas e, dessa forma, produzem majoritariamente N₂O e não mais N₂. O fenômeno (G) representa a formação direta de espécies nitritos sem intermédio de espécies nitratos.

Por fim, num instante t_4 ($t_4 > t_3$), a superfície está completamente reoxidada e a reação entre NO e CO não se processa mais. Nitritos são as principais espécies adsorvidas na superfície dos óxidos, mas nitratos também podem ser encontrados em menor grau.

De acordo com a rota proposta, não se tem o fechamento de um ciclo redox para a reação entre NO e CO sobre os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ à temperatura ambiente, pois o processo de oxidação da superfície nestas condições reacionais é mais eficiente do que a redução, e os catalisadores desativam. Uma vez que o ciclo de oxi-redução não foi estabelecido à temperatura ambiente para nenhum dos catalisadores, investigou-se como a introdução da variável temperatura pode alterar esta condição. Neste sentido, a seção 4.4.2 apresenta as etapas que levaram à proposição de rotas reacionais entre NO e CO em diferentes temperaturas.

4.4.2 Proposição de rota para a reação entre NO e CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ em diferentes temperaturas

Após o procedimento de adsorção de NO à temperatura ambiente (mostrado na seção 4.4.1), os catalisadores foram aquecidos até 500 °C em um procedimento típico de TPD em atmosfera inerte. Os perfis de TPD de NO para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e para o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ são mostrados na Figura 4.60, enquanto a quantificação dos TPDs é apresentada na Tabela 4.27.

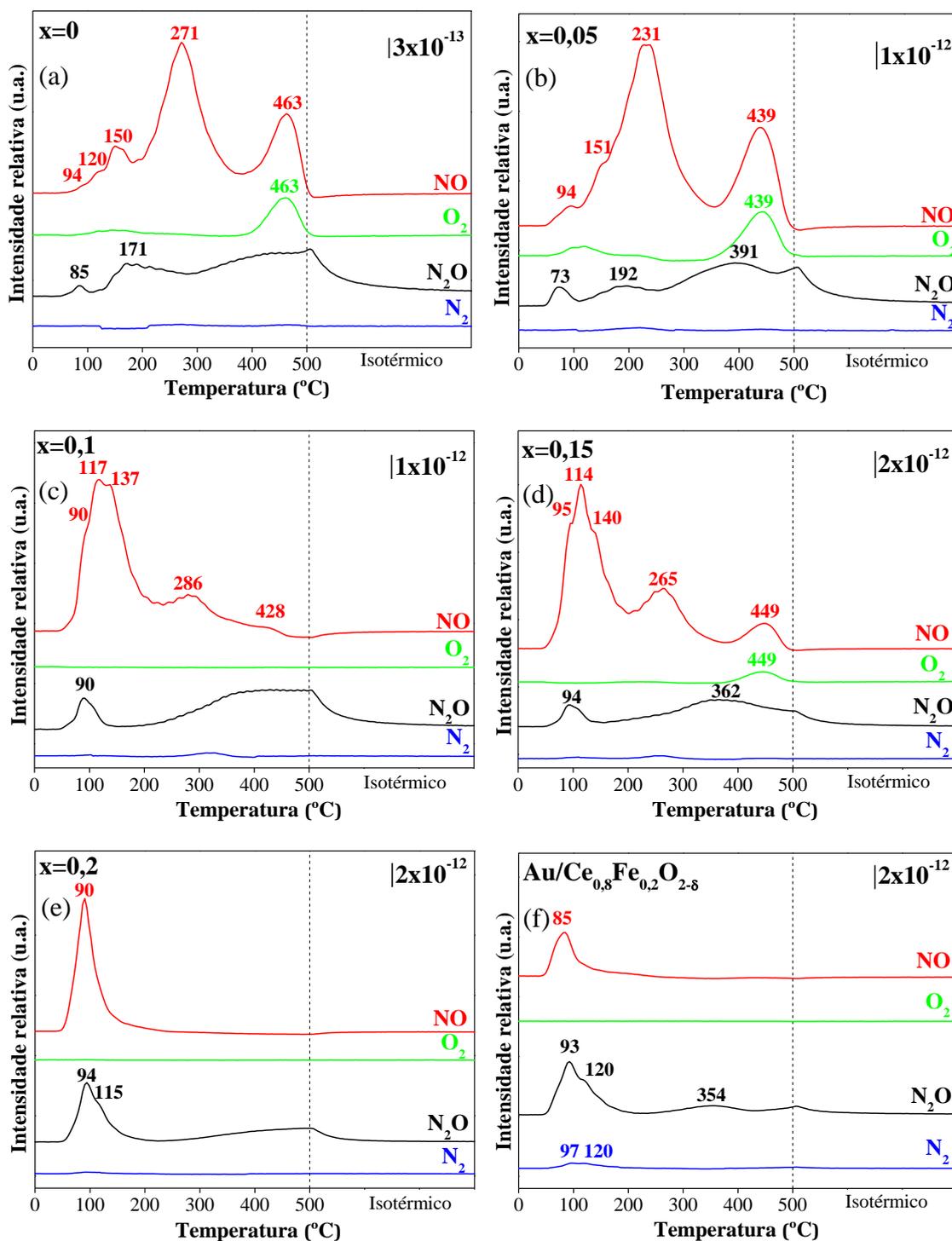


Figura 4.60 – Perfis de TPD de NO para os catalisadores: (a) CeO₂, (b) Ce_{0,95}Fe_{0,05}O_{2-δ}, (c) Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, (d) Ce_{0,85}Fe_{0,15}O_{2-δ}, (e) Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, (f) Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Pré-tratamento em 60 mL/min de H₂ puro a 350 °C por 1 hora. Procedimento de adsorção: 60 mL/min de mistura 1%NO/He durante 1 hora à temperatura ambiente. TPD sob vazão de 60 mL/min de He da temperatura ambiente a 500 °C (20 °C/min), permanecendo na temperatura final por 1 hora.

Tabela 4.27 – Quantificação das espécies dessorvidas durante o TPD de NO sobre os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Volume dessorvido ($\mu\text{mol/g}$)			N que permanece adsorvido após TPD (%)
	NO	N_2	N_2O	
x = 0	31	0	37	39
x = 0,05	97	1	77	59
x = 0,1	68	1	74	71
x = 0,15	134	1	81	67
x = 0,2	45	1	68	83
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	18	3	65	83

O perfil de TPD de NO para o óxido CeO_2 mostrou que NO foi dessorvido em três regiões de temperatura. A primeira se estendeu de 94 a 150 °C, enquanto a segunda e a terceira estiveram centradas em 271 e 463 °C, respectivamente, sendo que a maior parcela de NO foi dessorvida na segunda região (271 °C). A Tabela 4.27 mostra que foram dessorvidos 31 $\mu\text{molNO/g}$ e 37 $\mu\text{molN}_2\text{O/g}$. Através do balanço de nitrogênio, calculou-se que a quantidade de átomos de N que ficaram adsorvidos durante a etapa de adsorção de NO foi de 171 $\mu\text{mol/g}$ (quantidade de N consumida na forma de NO e que não foi eliminada da superfície na forma de N_2 e N_2O), sendo que o procedimento de aquecimento da amostra promoveu a dessorção de 105 $\mu\text{molN/g}$, o que significa que, mesmo aquecendo-se o catalisador CeO_2 a 500 °C por 1 hora, uma quantidade de N (calculada em 66 $\mu\text{molN/g}$ (39%)) ainda permaneceu adsorvida na superfície da amostra provavelmente na forma de nitratos e nitritos.

Não foi verificada a dessorção de N_2 durante a análise de TPD de NO sobre o óxido CeO_2 , assim como para nenhum óxido misto $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$. HONG *et al.* (2011)(a) promoveram a adsorção de NO a 550 °C sobre catalisadores $BaO/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e a posterior dessorção foi realizada através de aquecimento de 100 a 800 °C, e, assim como neste trabalho, não foi verificada a dessorção de N_2 . No entanto, durante o primeiro contato do NO com os catalisadores a 550 °C, os autores registraram a formação de N_2 , tal como neste trabalho verificamos a formação de N_2 à temperatura ambiente.

Verificou-se um pico de dessorção de O_2 em 463 °C, coincidindo com o último pico de dessorção de NO na faixa de temperaturas analisadas para o CeO_2 , o que sugere que nesta temperatura possivelmente ocorre a decomposição de espécies de nitratos superficiais com formação de NO e O_2 . HONG *et al.* (2011)(b) reportaram a dessorção

de NO em duas temperaturas diferentes (250 e 480 °C) em catalisadores $\text{Ce}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$. O pico de dessorção em 480 °C também foi acompanhado da dessorção de O_2 . Os autores atribuíram a dessorção simultânea de NO e O_2 à decomposição de espécies de nitratos superficiais.

Os perfis de TPD para o catalisador com 5% de Fe^{+3} ($\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$) não foram significativamente alterados em relação ao CeO_2 , mas a quantidade de NO dessorvida triplicou, ao passo que a dessorção de N_2O foi duplicada. Observou-se que o segundo e o terceiro picos de dessorção de NO foram deslocados para temperaturas menores (231 e 439 °C, respectivamente) em relação aos picos observados para o CeO_2 , o que pode indicar que a força de adsorção diminuiu, no entanto a quantidade de N que permaneceu adsorvida aumentou para 59%.

Quando a quantidade de Fe^{+3} foi aumentada para 10% (óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$), o perfil de dessorção de NO foi alterado de forma significativa. Não se verificou, neste caso, a dessorção de O_2 . NO passou a ser dessorvido principalmente em temperaturas menores (na faixa de 50 a 220 °C). As intensidades do segundo e do terceiro picos de dessorção de NO foram significativamente diminuídas. A Tabela 4.27 mostra que a quantidade total de NO desprendida para este catalisador foi diminuída em relação ao óxido $\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, à medida que a quantidade de N_2O dessorvida permaneceu constante. Em torno de 71% do N que foi adsorvido permaneceu na superfície após o procedimento de TPD.

O aumento do teor de Fe^{+3} para 15% (óxido misto $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$) duplicou a quantidade de NO dessorvida em comparação ao óxido $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, enquanto a dessorção de N_2O não foi alterada de modo expressivo. A maior parte da dessorção de NO neste catalisador continuou ocorrendo na faixa de temperaturas reportadas para o óxido $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, no entanto o segundo e o terceiro picos de dessorção aumentaram de intensidade e novamente foi registrado o desprendimento de O_2 .

O catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ apresentou perfil de TPD completamente diferente dos demais óxidos. A quantidade de NO dessorvida foi reduzida para 45 $\mu\text{mol/g}$ e se deu em um pico único (90 °C). Neste caso, assim como para a amostra $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, não foi verificada a liberação de O_2 . A dessorção de N_2O , por sua vez, ocorreu em temperaturas relativamente baixas (50 a 200 °C). Dessa forma, pode-se concluir que a inserção de Fe^{+3} aumentou a interação da molécula de NO com a superfície do CeO_2 . Além disso, a dessorção simultânea de NO e O_2 verificada para a maioria dos óxidos

sugere a decomposição de nitratos adsorvidos na superfície. A deposição das nanopartículas de ouro não alterou significativamente o perfil de TPD de NO do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. A principal mudança registrada foi a diminuição da quantidade de NO desorvida na região de temperatura de 85-90 °C. No entanto, pelo balanço de massa, a quantidade de N que permaneceu adsorvido após o procedimento de TPD não foi alterada em relação ao óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

Os perfis de TPD de CO para os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0; 0,1$ e $0,2$ e para o catalisador $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ são mostrados nas Figuras 4.61(a)-(d). A Figura 4.61(e) apresenta um procedimento conhecido como TPHelio (TPHe) para o catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, em que CO não é previamente adsorvido na superfície da amostra, mas o procedimento de subida de temperatura é o mesmo utilizado para os TPDs (aquecimento à taxa de 20 °C/min da temperatura ambiente a 500 °C, permanecendo por 1 hora na temperatura final em vazão de 60 mL/min de He). Este procedimento funciona como um "branco". A quantificação dos TPDs é reportada na Tabela 4.28.

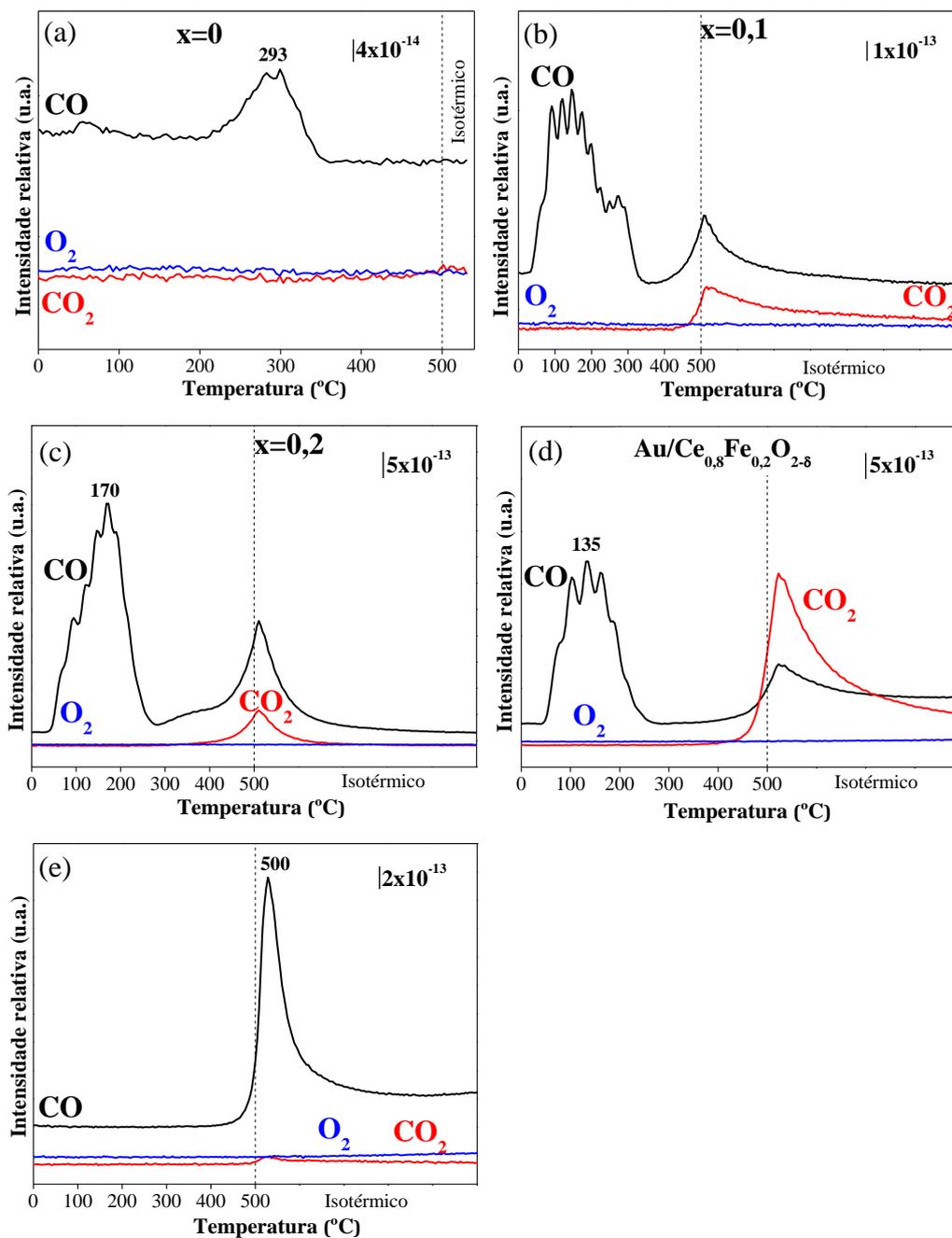


Figura 4.61 – Perfis de TPD de CO para os catalisadores: (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (d) $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (e) TPHe para o catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Pré-tratamento em 60 mL/min de H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Procedimento de adsorção: 60 mL/min de mistura 5% CO/He durante 1 hora à temperatura ambiente. TPD sob vazão de 60 mL/min de He da temperatura ambiente a 500 °C (20 °C/min), permanecendo na temperatura final por 1 hora.

Tabela 4.28 – Quantificação de CO dessorvido durante o experimento de TPD para os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ e o catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	Volume dessorvido de CO ($\mu\text{mol/g}$)
x = 0	2,5
x = 0,1	39
x = 0,2	121
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	88

A análise do perfil de TPD de CO para o CeO_2 permite a verificação da liberação de CO a 293 °C. Trata-se de uma quantidade muito pequena (2,5 $\mu\text{mol/g}$) (observar a escala inserida na Figura 4.61), o que é justificável visto que CO praticamente não foi adsorvido neste óxido (4,6 $\mu\text{mol/g}$). Não houve a liberação de nenhum outro gás até a temperatura de 500 °C.

O óxido misto $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-\delta}$ apresentou um perfil completamente diferente daquele obtido para o CeO_2 . Nota-se que CO foi dessorvido numa faixa de temperatura que se estende desde a temperatura ambiente até 350 °C e que corresponde a 39 $\mu\text{molCO/g}$. Já no caso do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$, esta faixa de desprendimento de CO foi estreitada para o intervalo da temperatura ambiente a 280 °C, porém a quantidade dessorvida foi maior (121 $\mu\text{molCO/g}$).

A deposição das nanopartículas de ouro diminuiu a dessorção de CO na região da temperatura ambiente a 280 °C. No entanto, nota-se que, na região em torno de 500 °C, o sinal $m/z = 44$ foi superior ao de $m/z = 28$, o que revela a intensificação da oxidação de CO a CO_2 na presença do ouro. Possivelmente, a presença das nanopartículas de ouro gerou novos sítios de contato do CO com o oxigênio da rede do óxido misto, resultando na liberação de CO_2 . Esta hipótese já foi levantada anteriormente para explicar a maior quantidade de CO_2 detectada nas análises de DRIFTS durante a reação à temperatura ambiente e a maior quantidade de CO consumida nas análises de adsorção simultânea de NO e CO (reação à temperatura ambiente) para este catalisador. Tem-se, portanto, uma nova evidência de que o ouro facilita a saída de oxigênio da rede do óxido misto para promover a oxidação de CO a CO_2 , o que está de acordo com as análises de TPR e OSC que revelaram uma melhoria da redutibilidade do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ após a deposição das nanopartículas de ouro.

Na região de temperaturas em torno de 500 °C, apareceram picos de dessorção de CO e CO₂ nos perfis dos óxidos mistos Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} e do catalisador Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Em contrapartida, ao se investigar a Figura 4.61(e), que apresenta o TPHe para a amostra Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, verificou-se que também houve desprendimento de CO e CO₂ a 500 °C, o que sugere que, nesta região de temperatura, provavelmente ocorra alguma decomposição residual da amostra, que não foi detectada pela técnica de ATG, lembrando que a temperatura final de calcinação das amostras empregada neste trabalho foi justamente 500 °C. No entanto, esta constatação não invalida a hipótese de o ouro facilitar a oxidação de CO a CO₂ por meio do consumo de oxigênio da própria rede cristalina dos óxidos mistos (interação ouro-suporte) uma vez que o desprendimento observado no TPHe é principalmente de CO e não tanto de CO₂ (comparar os sinais m/z = 28 e m/z = 44 nas Figuras 4.61(c), (d) e (e)).

Durante a obtenção dos perfis de TPR dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} também foi verificado o desprendimento de CO e CO₂ nesta região de temperaturas (527 °C, em particular, para o Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}), que foi atribuído à decomposição residual de compostos orgânicos que permaneceram na estrutura do óxido ou à decomposição de espécies carbonato adsorvidas. Por esse motivo, decidiu-se por não quantificar esta segunda região de dessorção de compostos.

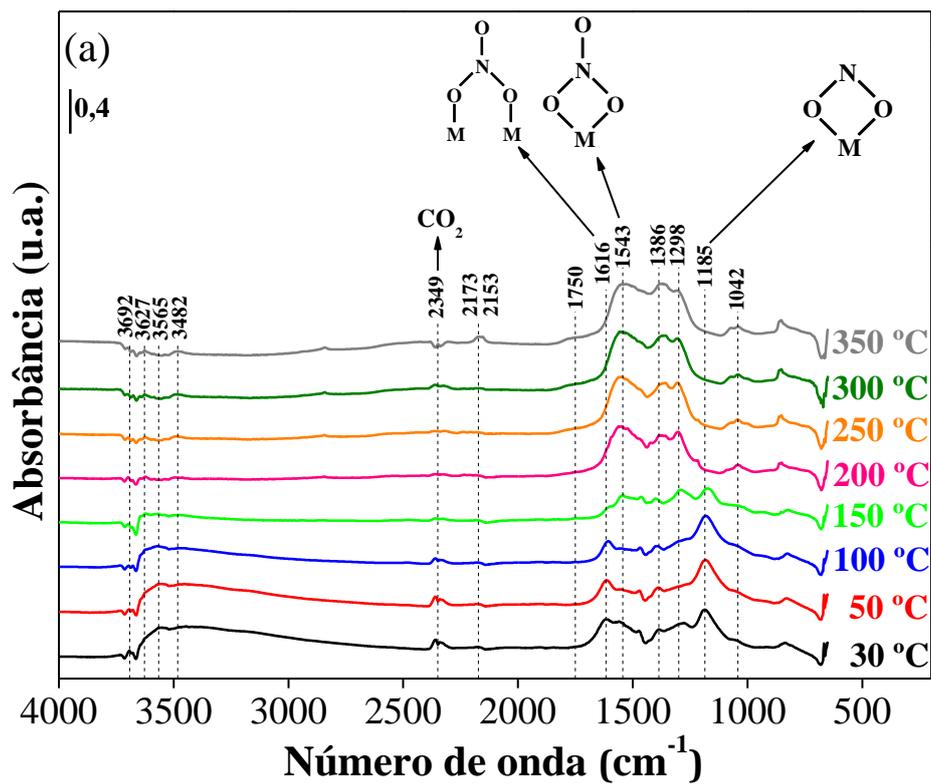
De acordo com a Tabela 4.28, a quantidade de CO dessorvida aumentou com a concentração de Fe⁺³. Após a incorporação de 20% em mol de Fe na rede do CeO₂, a dessorção aumentou em 50 vezes, consequência direta de uma maior capacidade adsorviva dos óxidos mistos em relação ao óxido puro de CeO₂.

ALVES (2013) verificou a presença de dois picos bem definidos de CO₂ nas temperaturas em torno de 200 e 400 °C durante o procedimento de TPD após a adsorção de CO sobre óxidos mistos Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}. O autor atribuiu a liberação de CO₂ à reação de oxidação de CO com oxigênio do suporte. No nosso caso, a liberação de CO₂ entre 200 e 400 °C pode não ter sido registrada devido ao pré-tratamento de redução, o qual eliminou oxigênio superficial da rede cristalina (oxigênio este que poderia levar CO a CO₂).

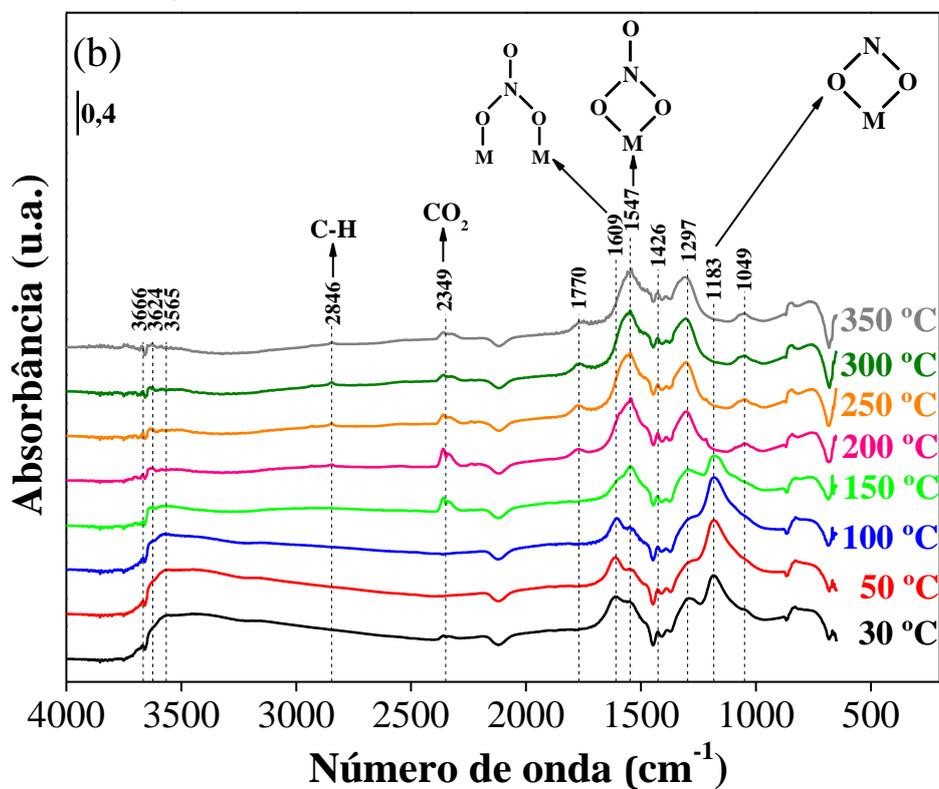
Espectros de DRIFT foram coletados para os catalisadores previamente reduzidos a 350 °C por 1 hora em 40 mL/min de H₂ puro, expostos à mistura reacional

após 15 minutos em fluxo da temperatura ambiente a 350 °C, que é a mesma faixa de temperatura empregada nos testes catalíticos, com o intuito de se verificar a alteração da superfície dos catalisadores com a mudança da temperatura de reação e identificar as espécies intermediárias. Os espectros coletados para o CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ são apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.62(a), (b), (c) e (d).

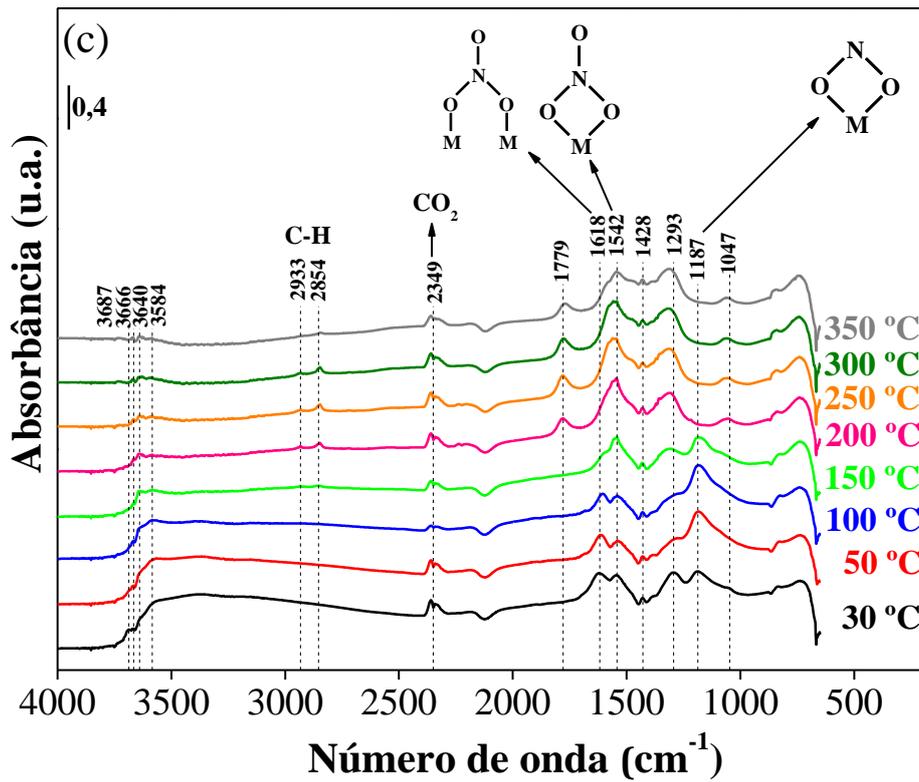
x = 0



x = 0,1



$x = 0,2$



$\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$

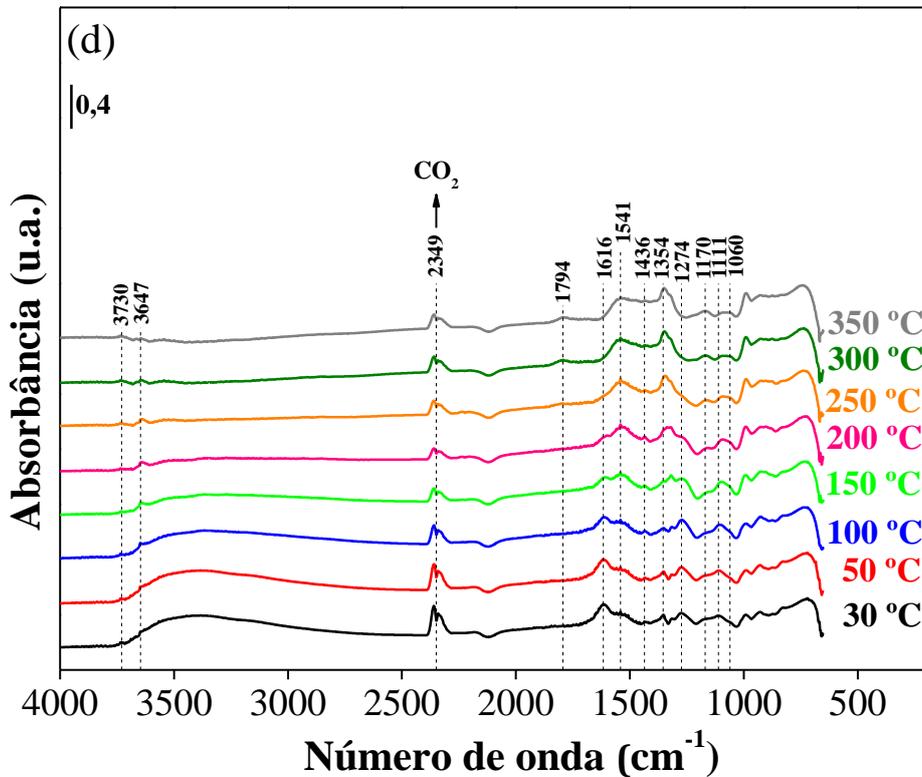


Figura 4.62 – Espectros de DRIFT dos catalisadores previamente reduzidos em H_2 a 350 °C adquiridos após 15 minutos em fluxo reacional (45 mL/min, proporção $\text{NO}:\text{CO}:\text{He} = 1:1:118$) nas temperaturas de 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 °C: (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, (c) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (d) $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

Novamente, os espectros foram divididos em três regiões principais apresentadas a seguir:

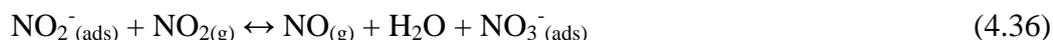
(i) *Região de adsorção de nitritos, nitratos e carbonatos (1000-1700 cm⁻¹)*

Verifica-se que, em todos os espectros apresentados na Figura 4.62, a região compreendida entre 1000 e 1700 cm⁻¹ apresenta a maior quantidade de bandas de adsorção. Trataremos aqui das principais bandas observadas. Os espectros coletados para o CeO₂ e para os óxidos mistos Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} são muito semelhantes. Os espectros obtidos para o catalisador à base de ouro, por sua vez, apresentam diferenças significativas.

Para o CeO₂ e os óxidos mistos Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, os nitritos bidentados quelatos foram as espécies dominantes nos espectros coletados da temperatura ambiente até 150 °C. A banda na região de 1183-1187 cm⁻¹, que os caracteriza, aumentou de intensidade da temperatura ambiente até 100 °C. A 150 °C, sua intensidade diminuiu. Vale destacar que, com a elevação da temperatura de 30 a 150 °C, esta banda foi deslocada no sentido de menores frequências. A 150 °C, por exemplo, a banda esteve centrada em 1173, 1175 e 1175 cm⁻¹ para os óxidos CeO₂, Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, respectivamente. A 200 °C e em temperaturas superiores, a banda não pôde mais ser identificada.

De acordo com AZAMBRE *et al.* (2010), os nitritos são espécies altamente reativas e, dessa forma, o deslocamento da banda no sentido de menores números de onda pode caracterizar o enfraquecimento de uma das ligações N-O presentes nos nitritos superficiais, que pode ser a primeira etapa da decomposição de nitritos a NO e oxigênio. O NO poderia ser desorvido da superfície para a fase gasosa, à medida que o oxigênio oriundo da decomposição poderia oxidar os nitritos remanescentes a nitratos. Esta hipótese está de acordo com os resultados de TPD de NO obtidos neste trabalho, em que se observou uma considerável liberação de NO da temperatura ambiente até 150 °C para todos os óxidos. Desta forma, sugere-se que a liberação de NO registrada em temperaturas inferiores a 150 °C neste trabalho se deve à decomposição de nitritos superficiais.

AZAMBRE *et al.* (2010) sugerem que a formação de nitratos a partir de nitritos poderia se dar pela reação abaixo:



No entanto, esta reação não é provável neste trabalho visto que $\text{NO}_{2(\text{g})}$, reagente na reação acima, não foi detectado nos testes catalíticos. É mais aceitável assumir que ocorra a reação de oxidação direta de nitritos a nitratos:



em que os nitritos adsorvidos na superfície dos óxidos reagem com o oxigênio (da própria rede dos óxidos) para a formação dos nitratos superficiais.

A reação de oxidação direta libera o oxigênio da rede e leva à formação de vacâncias aniônicas, que podem atuar na dissociação da molécula de NO, o que pode explicar os resultados dos testes catalíticos, em que se verificou que as conversões de NO e CO tiveram início exatamente a 150 °C, temperatura em que os nitritos passaram a ser transformados em nitratos segundo os espectros apresentados na Figura 4.62. De acordo com AZAMBRE *et al.* (2010), a oxidação superficial de nitritos a nitratos é um processo termicamente ativado em que espécies de oxigênio ativadas são eliminadas da superfície para oxidar os nitritos, o que pode ser considerado como redução superficial.

A região de frequências relativas a espécies nitratos é muito similar para os três óxidos investigados. A maior diferença entre elas se dá na importância relativa das bandas de adsorção, o que significa que a proporção relativa das diferentes configurações que os nitratos podem assumir (monodentados, bidentados quelatos e bidentados em ponte) é diferente entre os óxidos, o que será explicado a seguir.

A banda na faixa de 1610-1620 cm^{-1} é comum a todos os catalisadores. Esta banda está presente da temperatura ambiente até 200 °C, sendo deslocada no sentido de menores frequências à medida que a temperatura é elevada; a 250 °C e em temperaturas superiores, esta banda não pode mais ser identificada. Esta banda é atribuída a nitratos

bidentados em ponte (DENG *et al.*, 2015, AZAMBRE *et al.*, 2008) e a sua modificação com a temperatura revela que esta configuração de espécies nitratos não é estável termicamente uma vez que são desorvidas e/ou convertidas em temperaturas relativamente baixas.

Outra banda que é comum a todos os catalisadores é a centrada na faixa de 1541-1547 cm^{-1} . De acordo com a literatura (LIU *et al.*, 2011, AZAMBRE *et al.*, 2010, YAO *et al.*, 2013(a)), esta banda está relacionada à adsorção de nitratos bidentados quelatos. Esta banda se torna muito intensa a partir de 150 °C, o que sugere que a decomposição dos nitritos cujo início se dá a 150 °C seja a responsável pela formação destas espécies mais estáveis de nitratos. A 200 °C e em temperaturas superiores, esta é a banda dominante nos espectros de todos os óxidos, o que indica que estas espécies de nitratos são muito estáveis.

Outra banda identificada em nosso trabalho para todos os óxidos e em todas as temperaturas aparece em 1475 cm^{-1} . Segundo LIU *et al.* (2011), esta banda pode ser devido à adsorção de nitratos monodentados em CeO_2 . Dessa forma, pode-se assumir que os nitratos monodentados, em nossos catalisadores, são mais estáveis do que as espécies bidentadas em ponte.

Como dito anteriormente, o que diferencia os espectros na faixa de 1000 a 1700 cm^{-1} são as intensidades relativas das diferentes frequências de adsorção. No caso do CeO_2 , quando a temperatura é elevada para 200 °C e temperaturas superiores, as três bandas que dominam os espectros estão centradas em 1543, 1386 e 1298 cm^{-1} , que são associadas, respectivamente, a nitratos bidentados quelatos, carbonatos polidentados coordenados à céria reduzida (YAO *et al.*, 2013(a)) ou íons nitrato livres (HADJIIVANOV, 2000) ou espécies hiponitritos (LI *et al.*, 1997), e nitratos monodentados (AZAMBRE *et al.*, 2009, SHEN *et al.*, 2013) ou nitratos bidentados quelatos (HADJIIVANOV, 2000).

Em contrapartida, à medida que o teor de Fe^{+3} nos óxidos mistos aumenta, a importância relativa da banda em 1543 cm^{-1} nos espectros obtidos a 200 °C e em temperaturas superiores tem destaque em relação às demais. A banda em 1298 cm^{-1} também mantém importância relativa, no entanto a banda em 1386 cm^{-1} perde importância.

Nos espectros dos óxidos mistos, outra banda de destaque e que foi verificada em todas as temperaturas foi a centrada na região de 1426-1428 cm^{-1} . Para o óxido não dopado CeO_2 , esta banda somente foi detectada na temperatura de 200 °C. LI *et al.* (1997) atribuem esta banda a alguma configuração de nitrito.

Quando a temperatura reacional foi elevada para 200 °C, começaram a surgir novas bandas em frequências menores. No caso do CeO_2 , surgiram as bandas em 1000, 1042 e 1073 cm^{-1} , sendo a banda em 1042 cm^{-1} a mais intensa. Para o óxido misto $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, as bandas apareceram centradas em 1000, 1049 e 1073 cm^{-1} (1049 cm^{-1} foi a mais intensa). Já no caso do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, a banda em 1000 cm^{-1} não pôde mais ser identificada, apenas as bandas em 1047 e 1072 cm^{-1} . Nesta região de frequências, também é difícil realizar a distinção entre as diferentes configurações que as espécies de nitratos podem assumir, no entanto, pode-se considerar que estas bandas se refiram realmente a nitratos adsorvidos uma vez que, de acordo com AZAMBRE *et al.* (2008), nitritos não possuem bandas em torno de 1000 cm^{-1} . AZAMBRE *et al.* (2008) atribuem as bandas na região de 1000-1030 cm^{-1} a nitratos monodentados e as bandas em 1005-1010 cm^{-1} a nitratos bidentados. AZAMBRE *et al.* (2010) atribuem a banda em 1000 cm^{-1} a nitratos bidentados em ponte. A banda em 1010-1060 cm^{-1} , segundo LIU *et al.* (2011), se referem a nitratos bidentados, à medida que a banda em 1000-1020 cm^{-1} pode ser associada a nitratos monodentados. De acordo com DENG *et al.* (2015), a banda em 1075 cm^{-1} pode ser associada a nitratos bidentados em ponte.

A banda em 1275 cm^{-1} aparece nos espectros do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ em temperaturas de até 150 °C. XIANRUI *et al.* (2014) atribuem esta banda a nitritos linearmente adsorvidos na superfície de catalisadores CuO/CeO_2 . Os autores também reportaram o desaparecimento desta banda a 150 °C. Adicionalmente, associaram a banda em 1623 cm^{-1} , que foi deslocada no sentido de menores frequências com o aumento da temperatura e que desapareceu a 175 °C em seus espectros, a nitratos em ponte. Em nosso trabalho, identificamos a banda em 1616 cm^{-1} para todos os catalisadores, e esta também foi deslocada para menores frequências e desapareceu dos espectros a 250 °C.

Por fim, mais algumas bandas não identificadas aparecem nos espectros na região de 1000 a 1700 cm^{-1} em temperaturas superiores a 150 °C, que podem ser originadas, de acordo com DENG *et al.* (2015), pela adsorção de CO_2 na superfície dos

catalisadores na forma de carbonatos em ponte, provavelmente devido à atuação das vacâncias de oxigênio.

Para o catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, em particular, os espectros na região de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ se assemelham aos do $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. As bandas observadas em 1616 e 1541 cm^{-1} já foram discutidas anteriormente e possivelmente se referem a nitratos bidentados em ponte e nitratos bidentados quelatos, respectivamente. No entanto, as bandas em frequências menores ($1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) aparentam ter sido deslocadas em relação às posições das mesmas bandas nos espectros do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, o que pode ser resultado das interações eletrônicas entre as nanopartículas de ouro e o suporte por intermédio das vacâncias de oxigênio (efeito SMOI). Em todas as temperaturas, as bandas na região de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ são menos intensas nos espectros do catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ do que nos espectros do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Isto é evidência de uma formação menos pronunciada de nitritos e nitratos na superfície do catalisador à base de ouro e, conforme reportado anteriormente, as vacâncias de oxigênio possuem papel fundamental na formação destas espécies na superfície. Deste modo, pode-se assumir que, em toda a faixa de temperatura investigada, as vacâncias de oxigênio estão menos disponíveis para atuar na reação, o que corrobora a hipótese de seu bloqueio pela deposição das partículas de ouro. A consequência direta desta constatação é a diminuição da conversão de NO e da seletividade a N_2 em todas as temperaturas investigadas.

(ii) Região de adsorção de CO, CO₂, NO e N₂O (1700-3000 cm⁻¹)

Para o óxido CeO_2 , a banda referente ao CO_2 gasoso (2349 cm^{-1}) apresentou intensidade muito baixa. Apenas nas temperaturas de 300 e 350 °C é que a banda se apresentou um pouco mais intensa quando, de acordo com os testes catalíticos, em torno de 16% do CO é convertido a CO_2 . A banda referente ao N_2O gasoso (2235 cm^{-1}) apareceu nos espectros nas temperaturas de 200 a 300 °C , o que está de acordo com os testes catalíticos uma vez que é nesta faixa de temperaturas que ocorre a maior produção de N_2O . A 350 °C , 87% do NO é convertido a N_2 e apenas 13% se transforma em N_2O .

Na temperatura de 350 °C , aparecem duas novas bandas em 2153 e 2173 cm^{-1} . LI *et al.* (1989) reportaram que bandas em 2156 e 2177 cm^{-1} podem ser atribuídas a CO

fracamente adsorvido em CeO₂, principalmente em sítios Ce⁺⁴. A banda em 1748 cm⁻¹, por sua vez, que aumentou de intensidade a partir de 150 °C é atribuída a NO fisissorvido (YAO *et al.*, 2013(a)).

Para os óxidos mistos Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} e Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, uma nova banda surgiu a 200 °C centrada em 1770 e 1779 cm⁻¹, respectivamente, que permaneceu intensa em temperaturas superiores. Esta banda não foi verificada para o CeO₂ puro e foi muito mais intensa para o Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} do que para o Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}. De acordo com LI *et al.* (1997), esta banda pode corresponder a complexos nitrosila compreendendo NO e íons cério produzidos por vacâncias de oxigênio, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho que evidenciaram que as conversões de NO e CO têm início a 150 °C, pois é nesta temperatura que as vacâncias de oxigênio são criadas na superfície dos catalisadores. As bandas referentes ao CO₂ gasoso surgiram nos espectros dos óxidos mistos na temperatura de 150 °C. As intensidades desta banda aumentaram a 200 °C. Para o óxido Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ}, a intensidade começou a diminuir a partir de 250 °C e para o óxido Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, a intensidade permaneceu constante a 250 e a 300 °C, mas também diminuiu a 350 °C. Segundo DENG *et al.* (2015), a diminuição da intensidade da banda de CO₂ em temperaturas relativamente elevadas pode indicar a formação de carbonatos na superfície.

As bandas em 2846 e 2933 cm⁻¹, atribuídas a estiramentos C-H, surgiram no espectro do Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2-δ} a 200 °C e no espectro do Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} a 150 °C e continuaram em temperaturas superiores, perdendo intensidade a 350 °C. AZAMBRE *et al.* (2010) justificam a presença de contaminantes (espécies contendo ligações C-H e carbonatos bidentados) ao elevado caráter básico do CeO₂ e óxidos mistos à base de CeO₂, explicação que pode se adequar também aos nossos resultados. No entanto, a formação destas ligações também pode ser resultado da liberação de H₂ da estrutura dos óxidos mistos à base de céria visto que estes materiais possuem a capacidade de armazenamento de hidrogênio. A banda atribuída ao N₂O (2236 cm⁻¹) apareceu nos espectros dos óxidos mistos nas temperaturas de 150 a 250 °C, o que está de completo acordo com os testes catalíticos visto que é nesta faixa de temperaturas que N₂O é produzido nestes catalisadores.

Para o catalisador à base de ouro, CO₂ foi produzido em todas as temperaturas investigadas, o que não ocorreu com os demais catalisadores. Há de se ressaltar que os espectros foram obtidos após 15 minutos de exposição ao fluxo reacional, ao passo que,

nos testes catalíticos (onde a conversão de CO a CO₂ não foi tão expressiva), as análises dos efluentes reacionais foram realizadas após a estabilização das conversões de NO e CO (em torno de 1 hora). Esta elevada formação de CO₂ verificada nos espectros de DRIFT nos primeiros minutos de reação sugere que a presença das nanopartículas de ouro facilita a oxidação de CO devido à maior facilidade de remoção de oxigênio da rede, conforme sugerido pelos resultados de TPR, espectroscopia Mössbauer e OSC, que revelaram que a presença do ouro aumentou a redutibilidade dos óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}. As bandas pouco intensas em 2850 e 2933 cm⁻¹, referentes aos estiramentos C-H, apareceram a 200 e 250 °C. A banda referente ao N₂O se fez presente nos espectros coletados a 150, 200 e 250 °C e diminuiu drasticamente de intensidade com o aumento posterior da temperatura para 300 °C, o que está de acordo com os testes catalíticos uma vez que o aumento da temperatura de 250 para 300 °C reduziu a seletividade a N₂O de 90 para 23%. Uma banda pouco intensa foi registrada em 1794 cm⁻¹ nos espectros coletados em temperaturas superiores a 250 °C, que pode se referir aos complexos nitrosila compreendendo NO e íons cério produzidos por vacâncias de oxigênio (LI *et al.*, 1997).

(iii) *Região de adsorção de H₂O e hidroxilas (3000-4000 cm⁻¹)*

A tendência geral contemplou a diminuição da intensidade das bandas desta região com o aumento da temperatura, principalmente devido à dessorção de água. De acordo com LIU *et al.* (2011), os grupos hidroxila adsorvidos em frequências na faixa de 3300-3560 cm⁻¹ diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, enquanto as hidroxilas triplamente ligadas em ponte (3618-3636 cm⁻¹) podem permanecer em temperaturas acima de 200 °C, e, inclusive, tornar-se mais intensas, o que está de acordo com os resultados de nosso trabalho, em que se verificou que a principal banda que permaneceu nesta região, mesmo em temperaturas elevadas, está centrada na faixa de 3620-3640 cm⁻¹.

Com base nos resultados dos testes catalíticos, das análises de TPD de NO e de CO e de DRIFTS, propuseram-se rotas de reação entre NO e CO em diferentes temperaturas para os óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} esquematizadas nas figuras a seguir.

A Figura 4.63 mostra a mudança da superfície causada pelo aquecimento do meio reacional da temperatura ambiente para a faixa de 150-200 °C. À temperatura ambiente (após a oxidação da superfície pelo meio reacional) (Etapa A), a população de nitritos, principalmente bidentados quelatos, são as espécies adsorvidas dominantes em relação aos nitratos na superfície dos óxidos. Quando a temperatura é elevada para a faixa de 150-200 °C (Etapa B), os nitritos começam a ser decompostos, com liberação de NO para a fase gasosa.

Nesta faixa de temperatura, o oxigênio da rede dos óxidos é ativado, podendo oxidar as espécies nitritos adsorvidas a nitratos e liberando, dessa forma, algumas vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, reduzindo íons Ce^{+4} a Ce^{+3} (Etapa C). As moléculas de NO adsorvem então nas vacâncias de oxigênio onde são dissociadas em átomos de nitrogênio e oxigênio. Como a concentração de vacâncias ainda é relativamente baixa, a reação entre o nitrogênio oriundo da dissociação do NO com outra molécula de NO em fase gasosa é favorecida (mecanismo do tipo Eley-Rideal), com formação de N_2O , enquanto o oxigênio oriundo da dissociação reoxida parcialmente a superfície (Etapa D). Como nesta faixa de temperatura o oxigênio já está parcialmente ativado, o CO consegue removê-lo da rede cristalina, com formação de CO_2 (Etapa E). A superfície volta a ficar parcialmente reduzida e fecha-se então um ciclo com formação de N_2O e CO_2 composto pelas Etapas C, D e E.

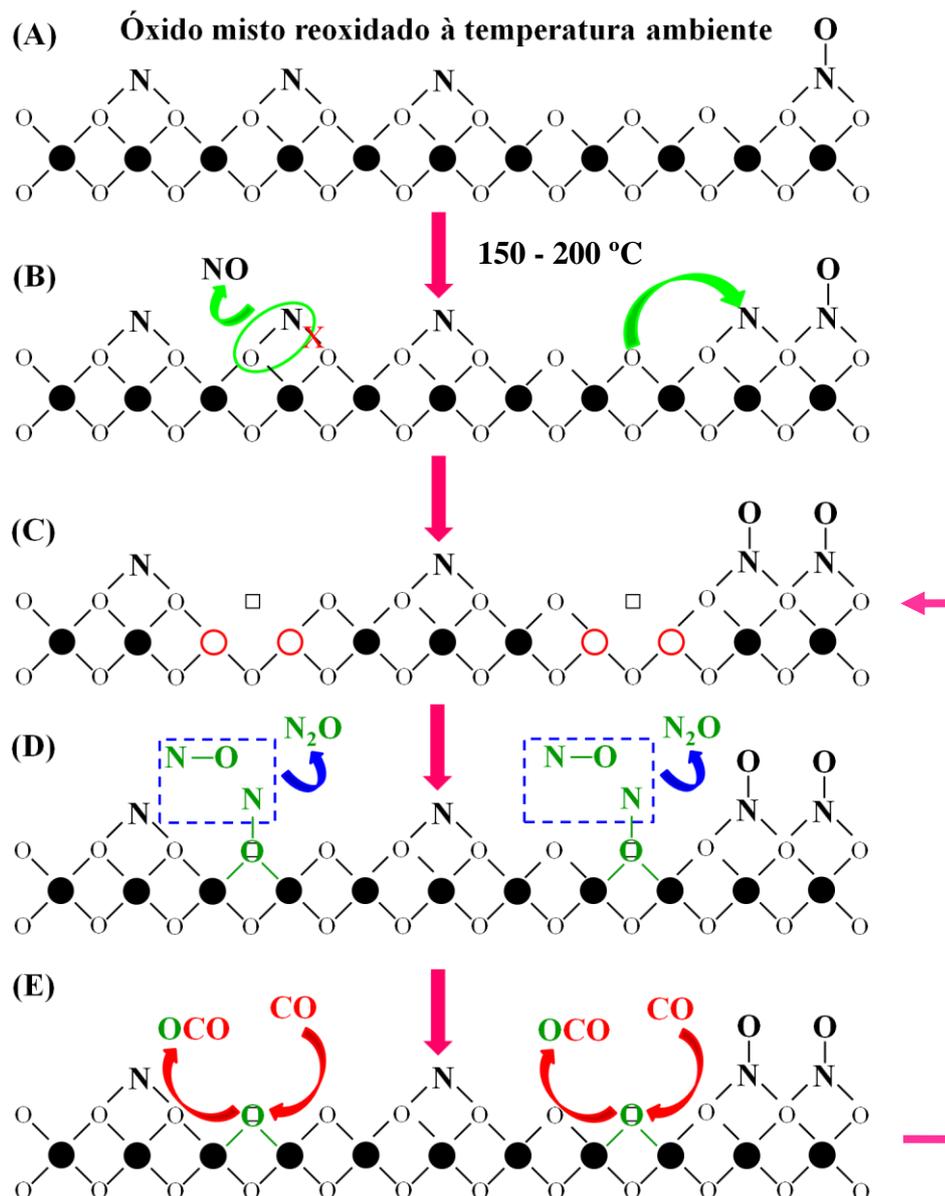


Figura 4.63 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ nas temperaturas de 150 e 200 °C (● = Ce^{+4} , ○ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , □ = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).

A Figura 4.64 esquematiza o que ocorre na superfície dos óxidos mistos quando a temperatura do meio reacional é aumentada da temperatura ambiente para 250-300 °C. O aquecimento da amostra para esta faixa de temperatura faz com que a grande maioria das espécies nitritos seja convertida a nitratos, principalmente bidentados quelatos, pois ocorre a dessorção/conversão dos nitratos bidentados em ponte, que possuem menor estabilidade térmica. Adicionalmente, o oxigênio da rede está mais lábil nesta faixa de

temperatura e auxilia na reação de oxidação direta de nitritos a nitratos (Etapa B), deixando uma maior concentração de vacâncias de oxigênio (Etapa C), que constituem sítios de adsorção e dissociação de NO. Em vacâncias isoladas, a reação tende a se processar via mecanismo de Eley-Rideal, em que o nitrogênio oriundo da dissociação reage com outra molécula de NO em fase gasosa, gerando N₂O. Concomitantemente, em vacâncias adjacentes, a reação entre dois átomos de nitrogênio é favorecida devido à sua proximidade, com formação de N₂ (Etapa D). Por fim (Etapa E), CO consegue remover uma quantidade maior de átomos de oxigênio provenientes da dissociação do NO, que deixa a superfície na forma de CO₂. Dessa maneira, tem-se um ciclo redox de produção de N₂, N₂O e CO₂.

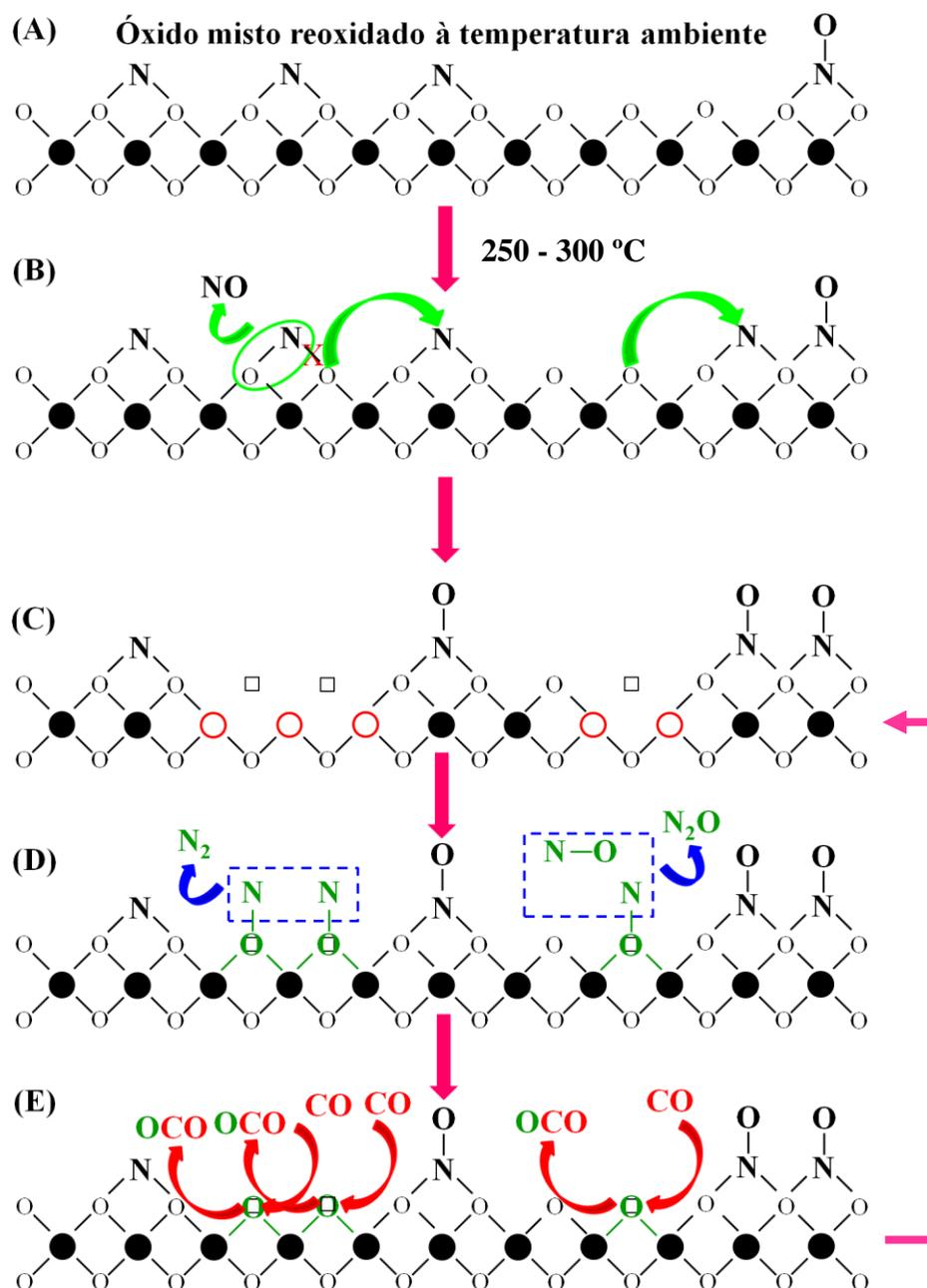


Figura 4.64 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ nas temperaturas de 250 e 300 °C (● = Ce^{+4} , ○ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , □ = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).

No último caso, em que a temperatura reacional é elevada para 300-350 °C (Figura 4.65), a superfície dos óxidos mistos torna-se dominada pelas espécies nitratos (Etapa B). O oxigênio da rede é muito lábil nesta faixa de temperatura e pode ser facilmente removido da superfície, deixando uma grande quantidade de vacâncias

aniônicas (Etapa C). Como a concentração de vacâncias adjacentes é elevada, a produção de N_2 é favorecida em relação a de N_2O (Etapa D). Por fim, o CO consegue novamente reduzir a superfície com formação de CO_2 , fechando o ciclo redox de formação de N_2 e CO_2 .

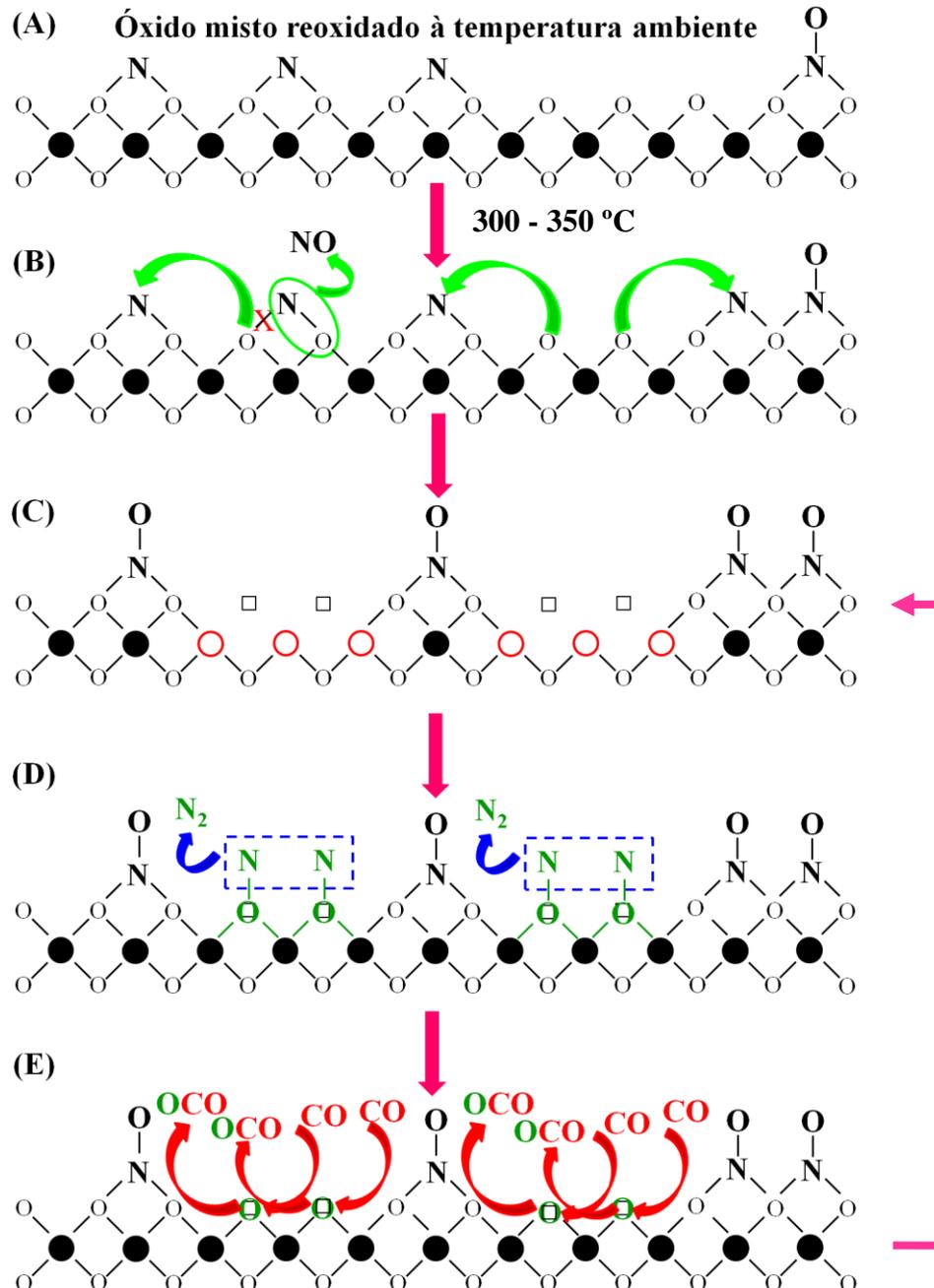


Figura 4.64 – Rota proposta para a reação de redução catalítica seletiva de NO por CO sobre óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ nas temperaturas de 300 e 350 °C (● = Ce^{+4} , ○ (círculos vermelhos) = Fe^{+3} , Fe^{+2} e/ou Ce^{+3} , □ = vacâncias de oxigênio). O esquema destaca algumas espécies adsorvidas que foram detectadas por DRIFTS (nitratos e nitritos).

Neste trabalho, visamos o desenvolvimento de um catalisador de ouro nanoestruturado suportado em óxidos mistos de cério e ferro ($\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$) que possuísse propriedades que o tornasse adequado para ser empregado na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO em temperaturas relativamente baixas. Com o aprendizado adquirido por meio deste trabalho, acreditamos que o esquema apresentado na Figura 4.65 represente uma situação ideal para este sistema catalítico. De acordo com a Figura 4.65, o catalisador seria formado por um suporte (óxido misto $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$) com uma elevada concentração de vacâncias de oxigênio sobre o qual estariam devidamente dispersas as nanopartículas de ouro.

Quando o catalisador fosse exposto à mistura reacional, as moléculas de NO seriam adsorvidas nas vacâncias de oxigênio onde seriam dissociadas, formando N_2 , e os átomos de oxigênio oriundos da dissociação do NO passariam a fazer parte da rede do óxido misto. As moléculas de CO, por sua vez, adsorveriam nas partículas metálicas de ouro e removeriam o oxigênio da rede do óxido localizado na interface ouro/suporte, gerando CO_2 e regenerando as vacâncias de oxigênio. Dessa forma, ter-se-ia o fechamento de um ciclo redox de formação de N_2 e CO_2 . Quanto menor fosse a temperatura necessária para a manutenção desse ciclo, mais atrativo seria este catalisador.

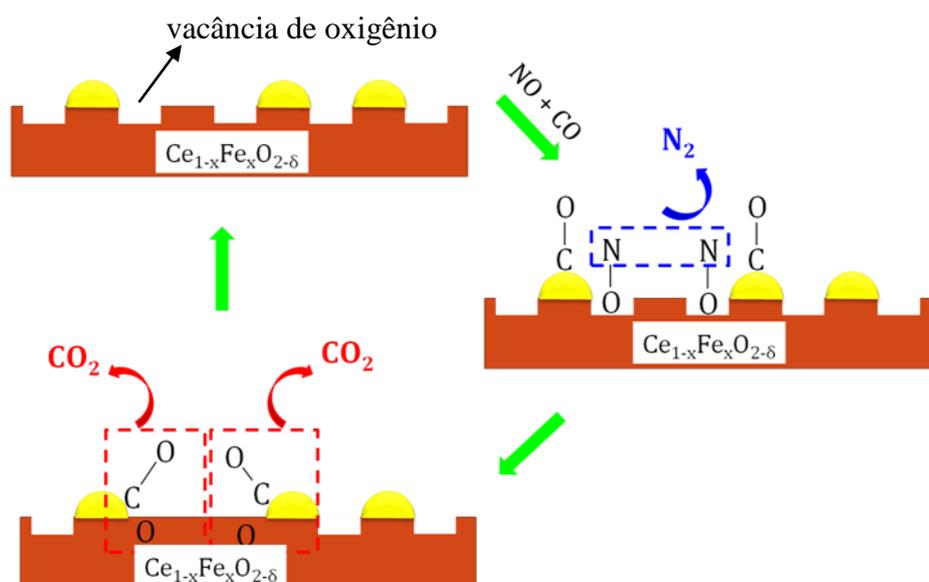


Figura 4.65 – Rota catalítica considerada a ideal para a redução catalítica seletiva de NO por CO sobre o catalisador $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

No entanto, esta situação ideal não foi verificada neste trabalho uma vez que as conversões de NO e de CO e a seletividade a N₂ diminuíram com a deposição das nanopartículas de ouro sobre o óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}. Diversas análises foram realizadas tanto à temperatura ambiente quanto em temperaturas mais elevadas para tentar explicar a diminuição do desempenho catalítico do óxido misto Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ} após a deposição do ouro, tais como adsorção simultânea e individual de NO e CO, TPD de NO e CO e DRIFTS. Verificou-se que, quando as nanopartículas de ouro foram depositadas sobre o óxido misto, a interação do catalisador com as moléculas de NO diminuiu em todas as temperaturas analisadas, o que pode estar relacionado a um efeito de preenchimento das vacâncias pelo ouro uma vez que vacâncias de oxigênio são conhecidas por promoverem a nucleação e posterior crescimento de *clusters* de ouro. A Figura 4.66 compara um catalisador considerado "ideal", em que as nanopartículas de ouro estão localizadas nas adjacências das vacâncias aniônicas, com um catalisador em que as vacâncias de oxigênio atuam como centros de nucleação para as nanopartículas de ouro e são bloqueadas por elas (efeito de preenchimento).

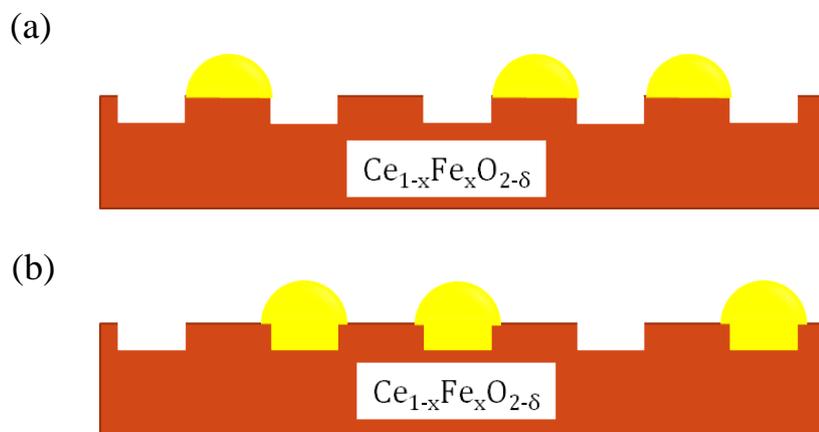


Figura 4.66 – Comparação entre um catalisador à base de ouro nanoestruturado suportado em óxidos mistos Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} considerado "ideal" para reações redox (a) e um catalisador em que as nanopartículas de ouro bloqueiam as vacâncias de oxigênio do suporte (efeito de preenchimento).

No entanto, a presença das nanopartículas de ouro favoreceu a oxidação de CO a CO₂ em todas as temperaturas investigadas durante os primeiros minutos de contato do catalisador com o meio reacional. Possivelmente, oxigênio da rede do óxido misto

presente na interface com as partículas metálicas foi empregado para oxidar a molécula de CO, o que está de acordo com os resultados de TPR, espectroscopia Mössbauer e OSC, que revelaram uma melhoria da redutibilidade do catalisador após a deposição das nanopartículas de ouro. *Mas se o oxigênio é removido da superfície do catalisador através da reação com CO, por que a vacância gerada não é capaz de promover a adsorção e dissociação da molécula de NO?* A resposta para esta questão não é óbvia, mas pode-se especular que, em temperaturas reacionais relativamente elevadas, o ouro poderia ser redisperso por meio da forte interação com as vacâncias de oxigênio, bloqueando-as e, dessa forma, não permitindo que as mesmas pudessem dissociar a molécula de NO, o que poderia explicar a diminuição da conversão de NO e da seletividade a N₂. A diminuição da conversão de CO com o passar do tempo de reação, por sua vez, poderia ser explicada pela redução superficial do óxido. Durante os primeiros minutos de contato, o CO é capaz de reduzir eficientemente a superfície do catalisador, mas como o NO não pode ser dissociado de forma eficaz devido ao bloqueio das vacâncias pelo ouro (efeito de preenchimento), a oferta de oxigênio da rede do óxido para oxidar o CO a CO₂ diminui e, conseqüentemente, sua conversão diminui. No entanto, ainda se trata de especulação. Análises avançadas precisam ser realizadas para se compreender devidamente a interação das nanopartículas de ouro com os defeitos da estrutura de óxidos mistos à base de CeO₂ para, desse modo, ser possível compreender o efeito desta interação sobre o desempenho catalítico nesta e em outras reações.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

5.1 Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizados o óxido puro CeO_2 e óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$ e $0,2$) pelo método de Pechini para aplicação na reação de redução de NO por CO. Nanopartículas de ouro foram depositadas sobre o óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ via método coloidal visto que este material foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico na reação proposta.

A inserção de Fe na rede cristalina do CeO_2 teve como objetivo a melhoria das propriedades redox a fim de se desenvolver um catalisador mais eficiente para a redução de NO. A incorporação do ouro visou aumentar a adsorção de CO e, dessa forma, facilitar a reação.

O ferro foi completamente incorporado à estrutura do CeO_2 com formação de soluções sólidas substitucionais para todos os teores de dopagem. Não houve indícios de segregação de fases. O elemento foi detectado na forma de íons trivalentes (Fe^{+3}) em sítios octaédricos ocupados anteriormente à dopagem apenas por íons Ce^{+4} , mas com diferentes ambientes químicos. Foi verificada a presença de Fe^{+3} como espécies isoladas (sítios menos distorcidos e maior caráter iônico das ligações Fe-O) e também na forma de *clusters* (sítios mais distorcidos e com menor caráter iônico das ligações Fe-O do que no caso de sítios isolados). As concentrações de espécies isoladas e de *clusters* de Fe^{+3} foram aproximadamente iguais.

A adição de Fe^{+3} alterou significativamente as propriedades estruturais do CeO_2 . As principais mudanças são listadas a seguir:

- ✓ diminuição da sinterização das amostras durante o processo de calcinação das resinas poliméricas, refletida em um menor tamanho de cristalito;
- ✓ contração da célula unitária do CeO_2 ;
- ✓ aumento da concentração de vacâncias de oxigênio;
- ✓ melhoria das propriedades eletrônicas (diminuição da *band gap*);

- ✓ aumento do ferromagnetismo à temperatura ambiente;
- ✓ aumento da redutibilidade;
- ✓ aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio.

O fato de o Fe^{+3} não se ajustar perfeitamente às posições do Ce^{+4} na rede do CeO_2 levou à geração de tensões na estrutura e a consequente diminuição da energia de ligação do oxigênio à rede cristalina, o que facilitou a redutibilidade das amostras e consequentemente aumentou a sua capacidade de armazenar oxigênio. A redução dos catalisadores mostrou ser um processo reversível visto que as amostras puderam ser reoxidadas à temperatura ambiente através do contato com o ar.

Todas estas mudanças estruturais tiveram um efeito positivo sobre o desempenho catalítico. Tanto a atividade catalítica quanto a seletividade a N_2 foram aumentadas com a incorporação de Fe^{+3} . Mostraram-se evidências, neste trabalho, de que o parâmetro responsável pela melhoria das propriedades catalíticas dos óxidos mistos foi o aumento das vacâncias de oxigênio geradas como consequência da incorporação de Fe^{+3} à rede do CeO_2 pelo mecanismo de compensação de cargas.

Os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ foram capazes de dissociar a molécula de NO (etapa necessária para a formação de N_2), inclusive à temperatura ambiente, apesar de esta dissociação acarretar a oxidação da superfície do catalisador. Um dos grandes desafios da catálise ambiental é justamente a síntese de materiais capazes de melhorar o ciclo redox, ou seja, facilitar a remoção do oxigênio da rede cristalina do catalisador em temperaturas mais baixas. A reação de NO por CO sobre os óxidos mistos $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ teve início na temperatura de 150 °C.

Imaginava-se que a incorporação de nanopartículas de ouro a estes óxidos pudesse facilitar a adsorção de CO e a remoção do oxigênio da rede, que teria como efeito prático a diminuição da temperatura reacional. No entanto, o contrário foi verificado neste trabalho. A deposição de partículas de ouro com tamanho médio de 4,1 nm e dispersão de 15% além de não diminuir a temperatura de reação, teve como efeito a redução da atividade catalítica e da seletividade a N_2 . A causa deste fenômeno não foi totalmente elucidada e fica como sugestão para estudos futuros. Vale destacar, entretanto, que a deposição das nanopartículas de ouro aumentou a redutibilidade dos óxidos mistos e consequentemente a sua capacidade de armazenamento de oxigênio.

Este trabalho tem uma grande importância para o campo da catálise ambiental. Foi possível mostrar que a incorporação de íons trivalentes (neste caso, o Fe^{+3}) torna os catalisadores muito mais eficientes para a redução de NO por CO. A atuação das vacâncias de oxigênio da rede cristalina do CeO_2 na reação foi tratada extensivamente. À primeira vista, a deposição das nanopartículas de ouro não foi satisfatória do ponto de vista catalítico uma vez que o desempenho dos óxidos mistos na reação foi prejudicado, mas os resultados obtidos apresentam importantes contribuições científicas e avanços nesta área da catálise.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho, inserido no conceito de catálise ambiental, promoveu um avanço no conhecimento acerca de óxidos mistos à base de CeO_2 , catalisadores nanoestruturados de ouro e da reação de redução de NO por CO. Trata-se de um trabalho que merece continuidade através de pesquisas mais avançadas em nível de Mestrado, Doutorado e Pós-Doutorado.

Algumas sugestões para trabalhos posteriores são listadas a seguir:

- ✓ Utilização de técnicas de caracterização avançadas como o mapeamento Raman da superfície para analisar catalisadores à base de ouro com o objetivo de se averiguar se as nanopartículas de ouro realmente bloqueiam as vacâncias de oxigênio e, dessa forma, prejudicam o desempenho catalítico uma vez que esta foi hipótese levantada neste trabalho e que permanece uma lacuna na literatura. Poder-se-ia também preparar catalisadores com teores inferiores a 1% de ouro e avaliar o efeito sobre a concentração de vacâncias e sobre o desempenho catalítico;
- ✓ Comparação do efeito da inserção de diferentes íons metálicos na rede cristalina do CeO_2 sobre a concentração de vacâncias de oxigênio e desempenho catalítico na reação de redução de NO por CO;

- ✓ Realização de planejamento experimental para a deposição de nanopartículas de ouro sobre os óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, analisando-se a influência do método de preparação, teor de ouro e temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico;
- ✓ Realização de análises de XPS para a obtenção de maiores informações acerca da superfície dos catalisadores empregados neste trabalho. Incentiva-se também a realização de análises de XPS *in situ* da redução dos catalisadores e da reação de NO com CO com o intuito de se verificar a alteração dos elementos na superfície dos catalisadores causada por estas diferentes atmosferas reacionais;
- ✓ Avaliação do desempenho dos catalisadores em diferentes meios reacionais (diferentes proporções NO:CO, na presença de O_2 , H_2O e CO_2) para simular as atmosferas reais a que os catalisadores automotivos são submetidos;
- ✓ Avaliação dos catalisadores na reação de oxidação de CO a CO_2 visto que catalisadores à base de ouro são considerados muito ativos nesta reação;
- ✓ Realização de estudos cinéticos para avaliar a adequabilidade das rotas reacionais propostas neste trabalho para a redução catalítica seletiva de NO por CO em óxidos mistos $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$;
- ✓ Estudos teóricos pela teoria do funcional de densidade (*density functional theory*, DFT) para comparação com os resultados experimentais encontrados neste trabalho acerca da determinação da locação dos íons Fe^{+3} na rede cristalina do CeO_2 .

Referências Bibliográficas

- ALVES, D. M. F., ALVES, F. S., RIBEIRO, D. G., *et al.*, 2013, “Study of the activity and selectivity of PtCZ and PtCZBa model catalysts in the reduction of NO by CO”, *Chemical Engineering Journal*, v. 223, pp. 239-245.
- ANEGGI, E., BOARO, M., DE LEITENBURG, C., *et al.*, 2006, “Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408-412, pp. 1096-1102.
- AZAMBRE, B., ATRIBAK, I., BUENO-LÓPEZ, A., *et al.*, 2010, “Probing the Surface of Ceria-Zirconia Catalysts Using NO_x Adsorption/Desorption: A First Step Toward the Investigation of Crystallite Heterogeneity”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, pp. 13300-13312.
- AZAMBRE, B., ZENBOURY, L., KOCH, A., *et al.*, 2009, “Adsorption and Desorption of NO_x on Commercial Ceria-Zirconia (Ce_xZr_{1-x}O₂) Mixed Oxides: A Combined TGA, TPD-MS, and DRIFTS study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, pp. 13287-13299.
- AZAMBRE, B., ZENBOURY, L., DELACROIX, F., *et al.*, 2008, “Adsorption of NO and NO₂ on ceria-zirconia of composition Ce_{0.69}Zr_{0.31}O₂: A DRIFTS study”, *Catalysis Today*, v. 137, pp. 278-282.
- BAIDYA, T., MARIMUTHU, A., HEGDE, M. S., *et al.*, 2007, “Higher catalytic activity of nano-Ce_{1-x-y}Ti_xPd_yO_{2-δ} compared to nano-Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} for CO oxidation and N₂O and NO reduction by CO: role of oxide ion vacancy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 830-839.
- BAO, H., CHEN, X., FANG, J., *et al.*, 2008, “Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation”, *Catalysis Letters*, v. 125, pp. 160-167.
- BERA, P., ARUNA, S. T., PATIL, K. C., *et al.*, 1999, “Studies on Cu/CeO₂: a new NO reduction catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 186, pp. 36-44.
- BOCCUZZI, F., CHIORINO, A., MANZOLI, M., *et al.*, 1999, “FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 188, pp. 176-185.
- BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, 2 ed. New York, Clarendon Press-Oxford, 1987.
- BRASIL, 1990, “Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 3, de 22 de agosto de 1990”, *Diário Oficial da União*, Brasília, Seção 1, pp. 15937-15939.
- BRITO, P. C. A., SANTOS, D. A. A., DUQUE, J. G. S., *et al.*, 2010, “Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂”, *Physica B*, v. 405, pp. 1821-1825.

- CAI, W., CHEN, F., SHEN, X., *et al.*, 2010, “Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO₂-H₂O₂ system with Fe³⁺ doping”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, pp. 160-168.
- CARABINEIRO, S. A. C., SILVA, A. M. T., DRAŽIĆ, G., *et al.*, 2010, “Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide”, *Catalysis Today*, v. 154, pp. 21-30.
- CASALI, G. P., 2005, *Pigmentos cerâmicos nanométricos à base de CeO₂ dopado com Pr₆O₁₁, NiO e CoO*. Tese de Doutorado, UFSCAR, São Carlos, SP, Brasil.
- CENTI, G., CIAMBELLI, P., PERATHONER, S., *et al.*, 2002, “Environmental catalysis: trends and outlook”, *Catalysis Today*, v. 75, pp. 3-15.
- CHAFIK, T., KAMEOKA, S., UKISU, Y., *et al.*, 1998, “In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of surface species involved in NO_x reduction by ethanol over alumina-supported silver catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 136, pp. 203-211.
- CHEMWIKI. Disponível em: http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002A/UCD_Chem_2A%3A_Gulacar/Unit_IV%3A_Electronic_Structure_and_Bonding/10%3A_Bonding_II%3A_Additional_Aspects/10.5%3A_Molecular_Orbital_Theory. Acesso em 15/03/2016, 9:08:47.
- COEY, J. M. D., VENKATESAN, M., FITZGERALD, C. B., 2005, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”, *Nature Materials*, v. 4, pp. 173-179.
- COEY, J. M. D., DOUVALIS, A. P., FITZGERALD, C. B., *et al.*, 2004, “Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films”, *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 8, pp. 1332-1334.
- CONTROL ANALYTICS, INC., 2016. Disponível em: <http://controlanalytics.com/wp-content/uploads/2010/06/Testo3503.bmp>. Acesso em 23/05/2016, 19:30:14.
- CÓNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R. C., *et al.*, 2004, “Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio”, *Química Nova*, v. 27, n. 3, pp. 432-440.
- CORTI, C., HOLLIDAY, R., *Gold: Science and Applications*. 1 ed. New York, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- CORTI, C. W., HOLLIDAY, R. J., THOMPSON, D. T., 2005, “Commercial aspects of gold catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 291, pp. 253-261.
- DAMYANOVA, S., PAWELEC, B., ARISHTIROVA, K., *et al.*, 2008, “Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides”, *Applied Catalysis A: General*, v. 337, pp. 86-96.

- DATURI, M., BION, N., SAUSSEY, J., *et al.*, 2001, "Evidence of a lacunar mechanism for deNO_x activity in ceria-based catalysts", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, pp. 252-255.
- DE BERTI, I. P., BENGEOA, J., FELLEENZ, N., *et al.*, 2015, "Mössbauer cell for low-temperature studies of catalysts under reaction conditions", *Review of Scientific Instruments*, v. 86, pp. 023903-1-023903-5.
- DENG, C., LI, B., DONG, L., *et al.*, 2015, "NO reduction by CO over CuO supported on CeO₂-doped TiO₂: the effect of the amount of a few CeO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, pp. 16092-16109.
- DIETZ III, A. G., 1967, "Response Factors for Gas Chromatography Analysis", *Journal of Gas Chromatography*, pp. 68-71.
- DUFF, D. G., BAIKER, A., EDWARDS, P. P., 1993, "A New Hydrosol of Gold Clusters", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 96-98.
- DUFF, D. G., BAIKER, A., 1993, "A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation", *Langmuir*, v. 9, pp. 2301-2309.
- FAJÍN, J. L. C., CORDEIRO, M. N. D. S., GOMES, J. R. B., 2012, "Unraveling the mechanism of the NO reduction by CO on gold based catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 289, pp. 11-20.
- FARRAUTO, R. J., HECK, R. M., 1999, "Catalytic converters: state of the art and perspectives", *Catalysis Today*, v. 51, pp. 351-360.
- FERREIRA, N. S., 2014, *Evidência de ferromagnetismo diluído assistido por vacâncias de oxigênio em nanopartículas de CeO₂ dopado com cromo trivalente*. Tese de Doutorado, UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.
- FERREIRA, D. C., 2013, *Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica*. Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- GAKI, A., ANAGNOSTAKI, O., KIOUPIS, D., *et al.*, 2008, "Optimization of LaMO₃ (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, pp. 305-308.
- GATES, B. C., JENTOFT, F. C., *Advances in Catalysis*, v. 55 AP, 2012.
- GÓMEZ-GARCÍA, M. A., PITCHON, V., KIENNEMANN, A., 2005, "Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials", *Environmental International*, v. 31, pp. 445-467.
- GRANGER, P., PARVULESCU, V. I., 2011, "Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies", *Chemical Reviews*, v. 111, pp. 3155-3207.

- GRANGER, P., DELANNOY, L., LECOMTE, J. J., *et al.*, 2002, "Kinetics of the CO + NO reaction over bimetallic platinum-rhodium on alumina: effect of ceria incorporation into noble metals", *Journal of Catalysis*, v. 207, pp. 202-212.
- GRANGER, P., DATHY, C., LECOMTE, J. J., *et al.*, 1998(a), "Kinetics of the NO and CO reaction over platinum catalysts. I. Influence of the support", *Journal of Catalysis*, v. 173, pp. 304-314.
- GRANGER, P., LECOMTE, J. J., DATHY, C., *et al.*, 1998(b), "Kinetics of the CO + NO reaction over rhodium and platinum-rhodium on alumina. II. Effect of Rh incorporation to Pt", *Journal of Catalysis*, v. 175, pp. 194-203.
- GRUNWALDT, J. D., KIENER, C., WÖGERBAUER, C., *et al.*, 1999, "Preparation of Supported Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation via "Size-Controlled" Gold Colloids", *Journal of Catalysis*, v. 181, pp. 223-232.
- GUPTA, A., WAGHMARE, U. V., HEGDE, M. S., 2010, "Correlation of Oxygen Storage Capacity and Structural Distortion in Transition-Metal-, Noble-Metal-, and Rare-Earth-Ion-Substituted CeO₂ from First Principles Calculation", *Chemistry of Materials*, v. 22, pp. 5184-5198.
- GUPTA, A., KUMAR, A., WAGHMARE, U. V., *et al.*, 2009, "Origin of activation of Lattice Oxygen and Synergistic Interaction in Bimetal-Ionic Ce_{0,89}Fe_{0,1}Pd_{0,01}O_{2-δ} Catalyst", *Chemistry of Materials*, v. 21, pp. 4880-4891.
- HADJIIVANOV, K. Y., 2000, "Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 42, pp. 71-144.
- HAMADA, H., HANEDA, M., 2012, "A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide", *Applied Catalysis A: General*, v. 421-422, pp. 1-13.
- HARMSSEN, J. M. A., HOEBINK, J. H. B. J., SCHOUTEN, J. C., 2001, "NO reduction by CO over automotive exhaust gas catalysts in the presence of O₂", *Catalysis Letters*, v. 71, n. 1-2, pp. 81-90.
- HARRISON, R. M., *Pollution: Causes, Effects and Control*. 4 ed. RSC, 2001.
- HARUTA, M., 2008, "Relevance of Metal Nanoclusters Size Control in Gold(0) Catalytic Chemistry", *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, pp. 183-199.
- HARUTA, M., UPHADE, B. S., TSUBOTA, S., *et al.*, 1998, "Selective Oxidation of Propylene over Gold Deposited on Titanium-Based Oxides", *Research on Chemical Intermediates*, v. 24, n. 3, pp. 329-336.
- HARUTA, M., 1997, "Size-and support-dependency in the catalysis of gold", *Catalysis Today*, v. 36, pp. 153-166.

- HARUTA, M., TSUBOTA, S., KOBAYASHI, T., *et al.*, 1993, “Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄”, *Journal of Catalysis*, v. 144, pp. 175-192.
- HARUTA, M., YAMADA, N., KOBAYASHI, T., *et al.*, 1989, “Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide”, *Journal of Catalysis*, v. 115, pp. 301-309.
- HERNÁNDEZ, W. Y., ROMERO-SARRIA, F., CENTENO, M. A., *et al.*, 2010, “In situ characterization of the dynamic gold-support interaction over ceria modified Eu³⁺. Influence of the oxygen vacancies on the CO oxidation reaction”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, pp. 10857-10865.
- HERNÁNDEZ, W. Y., CENTENO, M. A., ROMERO-SARRIA, F., *et al.*, 2009, “Synthesis and Characterization of Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} Mixed Oxides and Their Catalytic Activities for CO Oxidation”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, pp. 5629-5635.
- HONG, W. J., UEDA, M., IWAMOTO, S., *et al.*, 2011(a), “Effect of Fe content on physical properties of BaO-CeO_x-FeO_y catalysts for direct NO decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, pp. 142-148.
- HONG, W. J., IWAMOTO, S., INOUE, M., 2011(b), “Direct NO decomposition over a Ce-Mn mixed oxide modified with alkali and alkaline earth species and CO₂-TPD behavior of the catalysts”, *Catalysis Today*, v. 164, pp. 489-494.
- HONG, S. J., VIRKAR, A. V., 1995, “Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, pp. 433-439.
- HUESO, J. L., SEBASTIÁN, V., MAYORAL, A., *et al.*, 2013, “Beyond gold: rediscovering tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphonium chloride (THPC) as an effective agent for the synthesis of ultra-small noble metal nanoparticles and Pt-containing nanoalloys”, *RSC Advances*, v. 3, pp. 10427-10433.
- HUTCHINGS, G. J., HARUTA, M., 2005, “A golden age of catalysis: A perspective”, *Applied Catalysis A: General*, v. 291, pp. 2-5.
- ILIEVA, L., PANTALEO, G., VELINOV, N., *et al.*, 2015, “NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174-175, pp. 176-184.
- ILIEVA, L., PANTALEO, G., NEDYALKOVA, R., *et al.*, 2009, “NO reduction by CO over gold catalysts based on ceria supports, prepared by mechanochemical activation, modified by Me³⁺ (Me=Al or lanthanides): Effect of water in the feed gas”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, pp. 286-294.
- ILIEVA, L., PANTALEO, G., IVANOV, I., *et al.*, 2008, “NO reduction by CO over gold based on ceria, doped by rare earth metals”, *Catalysis Today*, v. 139, pp. 168-173.

- ILIEVA, L., PANTALEO, G., IVANOV, I., *et al.*, 2006, “Gold catalysts supported on CeO₂ and CeO₂-Al₂O₃ for NO_x reduction by CO”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, pp. 101-109.
- IWAMOTO, M., HAMADA, H., 1991, “Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes”, *Catalysis Today*, v. 10, pp. 57-71.
- JAMPAIAH, D., TUR, K. M., IPPOLITO, S. J., *et al.*, 2013, “Structural characterization and catalytic evaluation of transition and rare earth metal doped ceria-based solid solutions for elemental mercury oxidation”, *RSC Advances*, v. 3, pp. 12963-12974.
- JUNIOR, J. S. P., *Legislação Brasileira sobre Poluição do Ar*, Biblioteca Digital Câmara, Câmara dos Deputados, 2007.
- KANTCHEVA, M., SAMARSKAYA, O., ILIEVA, L., *et al.*, 2009, “In situ FT-IR investigation of the reduction of NO with CO over Au/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in the presence and absence of H₂”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, pp. 113-126.
- KIM, D. J., 1989, “Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO₂ oxide (M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) solid solutions”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, pp. 1415-1421.
- KONGZHAI, L., HUA, W., YONGGANG, W., *et al.*, 2008, “Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation”, *Journal of Rare Earths*, v. 26, n. 2, pp. 245-249.
- KUMAR, A., DAS, S., MUNUSAMY, P., *et al.*, 2014, “Behavior of nanoceria in biologically-relevant environments”, *Environmental Science Nano*, v. 1, pp. 516-532.
- LAGAREC, K., RANCOURT, D. G., 1998, Mössbauer spectral analysis software, versão 1.0, Departamento de Física, Universidade de Ottawa.
- LAGAREC, K., RANCOURT, D. G., 1997, “Extended Voigt-based analytical lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 129, pp. 266-280.
- LAGUNA, O. H., CENTENO, M. A., BOUTONNET, M., *et al.*, 2011, “Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, pp. 621-629.
- LAGUNA, O. H., ROMERO SARRIA, F., CENTENO, M. A., *et al.*, 2010, “Gold supported on metal-doped ceria catalysts (M = Zr, Zn and Fe) for the preferential oxidation of CO (PROX)”, *Journal of Catalysis*, v. 276, pp. 360-370.

- LEE, J. H., SCHMIEG, S. J., OH, S. H., 2008, "Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system", *Applied Catalysis A: General*, v. 342, pp. 78-86.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., *et al.*, 1998, "Surface area and pore texture of catalysts", *Catalysis Today*, v. 41, pp. 207-219.
- LEPAGE, M., 2009, *Support and promoter effects in automotive exhaust catalysis*. Tese de Doutorado, Utrecht University, Utrecht, Holanda.
- LI, Z. X., LI, L. L., YUAN, Q., *et al.*, 2008, "Sustainable and Facile Route to Nearly Monodisperse Spherical Aggregates of CeO₂ Nanocrystals with Ionic Liquids and Their Catalytic Activities for CO Oxidation", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, pp. 18405-18411.
- LI, C., SAKATA, Y., ARAI, T., *et al.*, 1989, "Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Adsorption on Cerium Oxide studied by Fourier-transform Infrared Spectroscopy", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 85, pp. 929-943.
- LI, G., KANEKO, K., OZEKI, S., 1997, "Chemisorption and Photoadsorption of NO on Cerium(IV) Oxide", *Langmuir*, v. 13, pp. 5894-5899.
- LIANG, C., MA, Z., LIN, H., *et al.*, 2009, "Template preparation of nanoscale Ce_xFe_{1-x}O₂ solid solutions and their catalytic properties for ethanol steam reforming", *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, pp. 1417-1424.
- LIAO, X., CHU, W., DAI, X., *et al.*, 2012, "Promoting effect of Fe in preferential oxidation of carbon monoxide reaction (PROX) on Au/CeO₂", *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 131-138.
- LIU, L., CAO, Y., SUN, W., *et al.*, 2011, "Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction", *Catalysis Today*, v. 175, pp. 48-54.
- LIU, Y., LOCKMAN, Z., AZIZ, A., *et al.*, 2008, "Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO₂) nanostructures independent of oxygen vacancies", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, pp. 165201-165205.
- LU, X., LI, X., CHEN, F., *et al.*, 2009, "Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 476, pp. 958-962.
- MAMONTOV, E., EGAMI, T., BREZNY, R., *et al.*, 2000, "Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia", *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, pp. 11110-11116.
- MANAHAN, S. E., *Environmental Chemistry*. 8 ed. CRC Press, 2004.

- MARTINS, T. S., HEVER, T. L. R., FREIRE, R. S., 2007, “Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais”, *Química Nova*, v. 30, n. 8, pp. 2001-2006.
- MAVRIKAKIS, M., STOLTZE, P., NØRSKOV, J. K., 2000, “Making gold less noble”, *Catalysis Letters*, v. 64, pp. 101-106.
- MCBRIDE, J. R., HASS, K. C., POINDEXTER, B. D., *et al.*, 1994, “Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb”, *Journal of Applied Physics*, v. 76, pp. 2435-2441.
- MCCAMMON, C. A., PRICE, D. C., 1985, “Mössbauer spectra of Fe_xO ($x > 0,95$)”, *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 11, pp. 250-254.
- MEI, Y., HAN, Y., LI, Y., *et al.*, 2006, “Measurement of microemulsion zone and preparation of monodispersed cerium oxide nanoparticles by W/O microemulsion method”, *Materials Letters*, v. 60, pp. 3068-3072.
- MELLOR, J. R., PALAZOV, A. N., GRIGOROVA, B. S., *et al.*, 2002, “The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement”, *Catalysis Today*, v. 72, pp. 145-156.
- MELO, D., 2007, *Pigmentos pretos à base de Cobaltitas de Lantânio*. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.
- MINERVINI, L., ZACATE, M. O., GRIMES, R. W., 1999, “Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 ”, *Solid State Ionics*, v. 116, pp. 339-349.
- MOOG, I., FERAL-MARTIN, C., DUTTINE, M., *et al.*, 2014(a), “Local organization of Fe^{3+} into nano- CeO_2 with controlled morphologies and its impact on reducibility properties”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, pp. 20402-20414.
- MOOG, I., PRESTIPINO, C., FIGUEROA, S., *et al.*, 2014(b), “Dual Ce^{4+}/Fe^{3+} Redox Phenomena into Nanocrystalline $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ Solid Solution”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, pp. 22746-22753.
- MOTA, E. V., 2008, *Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações*. Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.
- NGUYEN, L. Q., SALIM, C., HINODE, H., 2008, “Performance of nano-sized Au/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x by propene”, *Applied Catalysis A: General*, v. 347, pp. 94-99.
- NIEMANTSVERDRIET, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*, 3 ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- OLIVEIRA, R. F., 2009, *Nanocatalisadores de ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico*. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, SP, Brasil.

- ORGE, C. A., ÓRFÃO, J. J. M., PEREIRA, M. F. R., *et al.*, 2012, “Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, pp. 499-505.
- PAUNOVIĆ, N., DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z., SCURTU, R., *et al.*, 2012, “Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals”, *Nanoscale*, v. 4, pp. 5469-5476.
- PÉREZ-ALONSO, F. J., GRANADOS, M. L., OJEDA, M., *et al.*, 2005, “Chemical Structures of Coprecipitated Fe-Ce Mixed Oxides”, *Chemistry of Materials*, v. 17, pp. 2329-2339.
- PHOKHA, S., PINITSOONTORN, S., MAENSIRI, S., 2013, “Structure and Magnetic Properties of Monodisperse Fe³⁺-doped CeO₂ Nanospheres”, *Nano-micro Letters*, v. 5, pp. 223-233.
- PHOKHA, S., PINITSOONTORN, S., CHIRAWATKUL, P., 2012, “Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂ nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method”, *Nanoscale Research Letters*, v. 7, pp. 425-437.
- POPA, M., KAKIHANA, M., 2002, “Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO₃) by the polymerizable complex route”, *Solid State Ionics*, v. 151, pp. 251-257.
- PORTA, F., PRATI, L., ROSSI, M., *et al.*, 2000, “Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation”, *Catalysis Today*, v. 61, pp. 165-172.
- PUTVINKIS, R., 2008, *Estudo do composto supercondutor Hg,Re-1223 por difratometria de raios X, com a aplicação do método de Rietveld*. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, SP, Brasil.
- QIAO, D., LU, G., LIU, X., *et al.*, 2011, “Preparation of Ce_{1-x}Fe_xO₂ solid solution and its catalytic performance for oxidation of CH₄ and CO”, *Journal of Materials Science*, v. 46, pp. 3500-3506.
- QUINELATO, A. L., LONGO, E., LEITE, E. R., *et al.*, 2001, “Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process”, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 3825-3830.
- RADOVIĆ, M., DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z., PAUNOVIĆ, N. *et al.*, 2009, “Effect of Fe²⁺ (Fe³⁺) Doping on Structural Properties of CeO₂ Nanocrystals”, *Acta Physica Polonica A*, v. 116, n.1, pp. 84-87.
- RAO, G. R., MISHRA, B. G., 2003, “Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials”, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, v. 2, pp. 122-134.
- REDDY, A. S., CHEN, C.- Y., CHEN, C.-C., *et al.*, 2010, “Synthesis and characterization of Fe/CeO₂ catalysts: Epoxidation of cyclohexene”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 318, pp. 60-67.

- REINA, T. R., IVANOVA, S., IDAKIEV, V., *et al.*, 2013, “Impact of Ce-Fe synergism on the catalytic behaviour of Au/CeO₂-FeO_x/Al₂O₃ for pure H₂ production”, *Catalysis Science & Technology*, v. 3, pp. 779-787.
- REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S., 2004, “Lattice parameters of yttria-doped ceria solid electrolytes”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 1287-1290.
- REY, J. F. Q., MUCCILLO, E. N. S., 2002, “Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria”, *Cerâmica*, v. 48, pp. 157-162.
- REY, J. F. Q., 2002, *Parâmetros de rede e resistividade elétrica em soluções sólidas de céria-íttria*. Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- RIBEIRO, N. F. P., MENDES, F. M. T., PEREZ, C. A. C., *et al.*, 2008, “Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al₂O₃ and ZrO₂”, *Applied Catalysis A: General*, v. 347, pp. 62-71.
- ROSSI, M., DELLA PINA, C., FALLETTA, E., *et al.*, 2008, “Gold Nanoparticles: From Preparation to Catalytic Evaluation”, *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, pp. 253-262.
- ROY, S., HEGDE, M. S., MADRAS, G., 2009, “Catalysis for NO_x abatement”, *Applied Energy*, v. 86, pp. 2283-2297.
- SANTOS, R. L. P., RIBEIRO, P. C., VIEIRA, D. A., *et al.*, 2011, “Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ sintetizadas por reação de combustão”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6.3, pp. 145-150.
- SCHMAL, M., *Catálise Heterogênea*. Synergia Editora, 2011.
- SCHNELLE, K. B., BROWN, C. A., *Air pollution control technology handbook*. CRC Press, 2002.
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 1997.
- SHANNON, R. D., 1976, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallographica*, v. A32, pp. 751-767.
- SHARMA, S. K., KNOBEL, M., MENESES, C. T., 2009, “Ferromagnetic properties of Bulk Fe-doped CeO₂ Dilute Magnetic Semiconductors”, *Journal of the Korean Physical Society*, v. 55, n. 3, pp. 1018-1021.
- SHEN, Q., LU, G., DU, C., *et al.*, 2013, “Role and reduction of NO_x in the catalytic combustion of soot over iron-ceria mixed oxide catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 218, pp. 164-172.

- SHIMIZU, K., SATSUMA, A., HATTORI, T., 2000, "Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, pp. 239-247.
- SHIMIZU, K., MAESHIMA, H., SATSUMA, A., *et al.*, 1998, "Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by C₃H₆", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 18, pp. 163-170.
- SILVEIRA, E. B., PEREZ, C. A. C., BALDANZA, M. A. S., *et al.*, 2008, "Performance of the CeZrO₂ mixed oxide in the NO_x decomposition", *Catalysis Today*, v. 133-135, pp. 555-559.
- SKORODUMOVA, N. V., SIMAK, S. I., LUNDQVIST, B. I., *et al.*, 2002, "Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria", *Physical Review Letters*, v. 89, n. 16, pp. 166601-1-166601-4.
- SUDARSANAM, P., MALLESHAM, B., REDDY, P. S., *et al.*, 2014, "Nano-Au/CeO₂ catalysts for CO oxidation: Influence of dopants (Fe, La and Zr) on the physicochemical properties and catalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, pp. 900-908.
- SUN, C., XUE, D., 2013, "Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, pp. 14414-14419.
- SUNDARESAN, A., BHARGAVI, R., RANGARAJAN, N., *et al.*, 2006, "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides", *Physical Review B*, v. 74, pp. 161306-1-161306-4.
- THE HIGHER LEARNING, 2015. Disponível em: <http://thehigherlearning.com/2015/12/08/china-issues-first-ever-pollution-red-alert-heres-what-the-smog-looks-like-pictures/>. Acesso em 01/04/2016, 15:33:27.
- TROVARELLI, A., *Catalysis by ceria and related materials*. Vol. 2. 1 ed. Imperial College Press, 2002.
- TROVARELLI, A., DE LEITENBURG, C., BOARO, M., *et al.*, 1999, "The utilization of ceria in industrial catalysis", *Catalysis Today*, v. 50, pp. 353-367.
- TROVARELLI, A., 1996, "Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 38, pp. 439-520.
- TURKEVICH, J., STEVENSON, P. C., HILLIER, J., 1951, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold", *Discussions of the Faraday Society*, v. 11, pp. 55-75.
- VALDEN, M., LAI, X., GOODMAN, D. W., 1998, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties", *Science*, v. 281, pp. 1647-1650.

- VENKATESAN, M., FITZGERALD, C. B., COEY, J. M. D., 2004, "Thin films: Unexpected magnetism in a dielectric oxide", *Nature*, v. 430, pp. 630.
- VERMA, K. C., SINGH, J., RAM, M., *et al.*, 2012, "Enhancement in the magnetic, optical and electric properties of $\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ and $\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ nanoparticles with Ce co-doping", *Physica Scripta*, v. 86, pp. 025704-025711.
- VIEIRA, S. E., STEIN, R. T., FERRARO, A. A, *et al.*, 2012, "Los contaminantes atmosféricos urbanos son factores de riesgo significativos para el asma y la neumonía en niños: influencia del lugar de medición de los contaminantes", *Archivos de Bronconeumologia* , v. 48, pp. 389-395.
- WALSH, M. J., 2012, *Aberration corrected in-situ electron microscopy of nanoparticle catalysts*. Tese de Doutorado, Universidade de York, York, Reino Unido.
- WANG, Y., WANG, F., CHEN, Y., *et al.*, 2014, "Enhanced photocatalytic performance of ordered mesoporous Fe-doped CeO_2 catalysts for the reduction of CO_2 with H_2O under simulated solar irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, pp. 602-609.
- WANG, W.-C., CHEN, S.-Y., GLANS, P.-A., *et al.*, 2013, "Towards understanding the electronic structure of Fe-doped CeO_2 nanoparticles with X-ray spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, pp. 14701-14707.
- WANG, J., SHEN, M., WANG, J., *et al.*, 2012, "Preparation of $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts", *Journal of Environmental Sciences*, v. 24, n. 4, pp. 757-764.
- WANG, J., ZHANG, B., SHEN, M., *et al.*, 2011, "Effects of Fe-doping of ceria-based materials on their microstructural and dynamic oxygen storage and release properties", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 58, pp. 259-268.
- WEBLER, G. D., 2011, *Influência de impurezas sobre a luminescência de nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio*. Dissertação de Mestrado, UFAL, Maceió, AL, Brasil.
- WU, H., WANG, L., ZHANG, J., *et al.*, 2011, "Catalytic oxidation of benzene, toluene and p-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 859-865.
- XIANRUI, G., HAO, L., LICHEN, L., *et al.*, 2014, "Promotional effect of CO pretreatment on CuO/CeO_2 catalyst for catalytic reduction of NO by CO", *Journal of Rare Earths*, v. 32, pp. 139-145.
- YAO, X., TANG, C., JI, Z., *et al.*, 2013(a), "Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of $\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Ti^{4+} , Sn^{4+}) solid solutions for NO removal by CO", *Catalysis Science & Technology* , v. 3, pp. 688-698.

- YAO, X., GAO, F., YU, Q., *et al.*, 2013(b), “NO reduction by CO over CuO-CeO₂ catalysts: effect of preparation methods”, *Catalysis Science & Technology*, v. 3, pp. 1355-1366.
- YUE, L., ZHANG, X. M., 2009, “Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, pp. 702-705.
- ZHANG, Z., HAN, D., WEY, S., *et al.*, 2010, “Determination of active site densities and mechanisms for soot combustion with O₂ on Fe-doped CeO₂ mixed oxides”, *Journal of Catalysis*, v. 276, pp. 16-23.
- ZOTIN, F. M. Z., TOURNAYAN, L., VARLOUD, J., *et al.*, 1993, “Temperature-programmed reduction: limitation of the technique for determining the extent of reduction of either pure ceria or ceria modified by additives”, *Applied Catalysis A: General*, v. 98, pp. 99-114.

Apêndice A

Cromatogramas

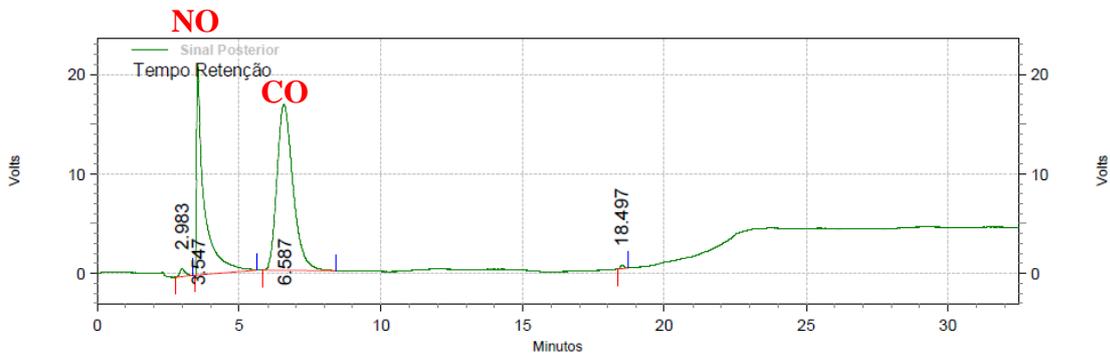


Figura A.1 - Cromatograma típico da carga reacional.

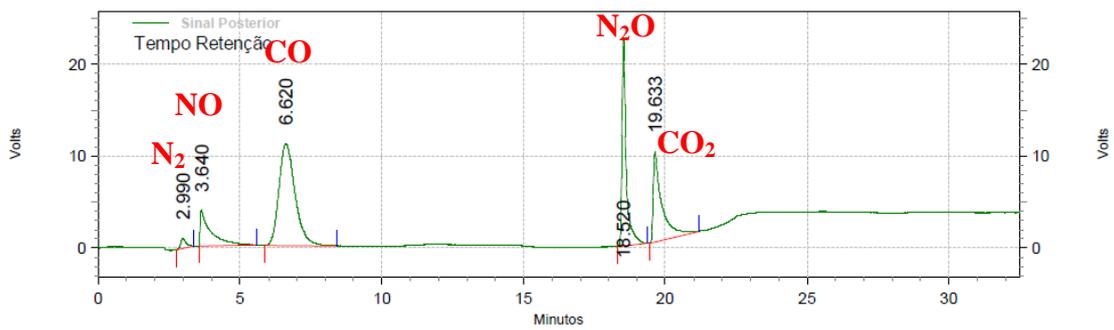


Figura A.2 - Cromatograma para conversões de NO e CO relativamente baixas.

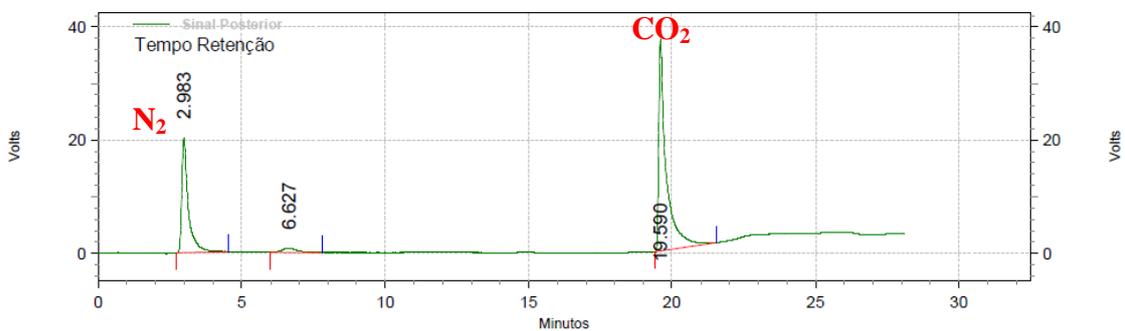


Figura A.3 - Cromatograma para conversões de NO e CO relativamente altas.

Apêndice B

Refinamento de Rietveld do óxido misto $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$

```
COMM CeO2
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.106
! Files => DAT-file: ROBR202.dat, PCR-file: cf20
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 1 0 2 0 1 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 10 1 1 1 4 0 1
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-
muR -> Patt# 1
  1.540560 1.544390 0.50000 10.000 10.0000 1.0000 0.0000 180.00 0.5000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  15 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 3.3000 0.050030 90.0000 0.000 180.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  3.00 20.00
  80.00 180.00
!
!
! 10 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.00000 0.0 0.07605 101.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
  394.115 35.117 5.697 0.000 0.000 0.000
  41.00 51.00 31.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.28
!-----
(Ce0.80Fe0.20) Ox
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 593.895 0 7 0
!
F M 3 M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ce Ce+4 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.01666 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe Fe+3 0.00000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00416 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
```

```

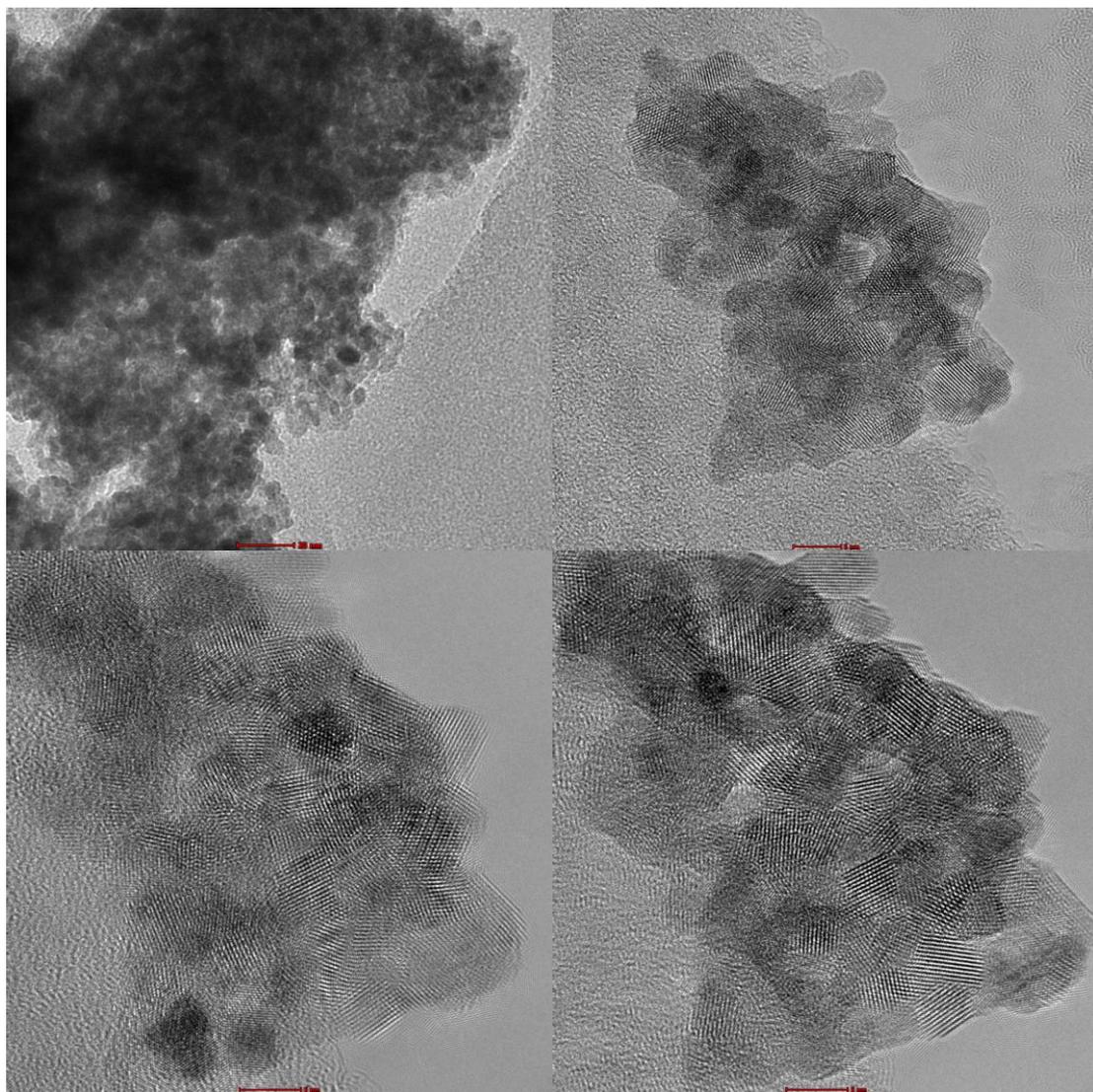
O   O-2   0.25000 0.25000 0.25000 0.50000 0.03401 0 0 0 0
          0.00   0.00   0.00   0.00  9100
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale  Shape1   Bov    Str1    Str2    Str3  Strain-Model
0.34441E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000   0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!   U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
7.591259 0.000000 0.775078 0.238305 1.605566 0.000000 0.000000 0
81.000   0.000  61.000  0.000  71.000  0.000  0.000
a      b      c      alpha  beta    gamma  #Cell Info
5.395574 5.395574 5.395574 90.000000 90.000000 90.000000
21.00000 21.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1  Pref2  Asy1   Asy2   Asy3   Asy4   S_L  D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00   0.00   0.00   0.00   0.00   0.00   0.00   0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern to plot
20.000      80.000      1

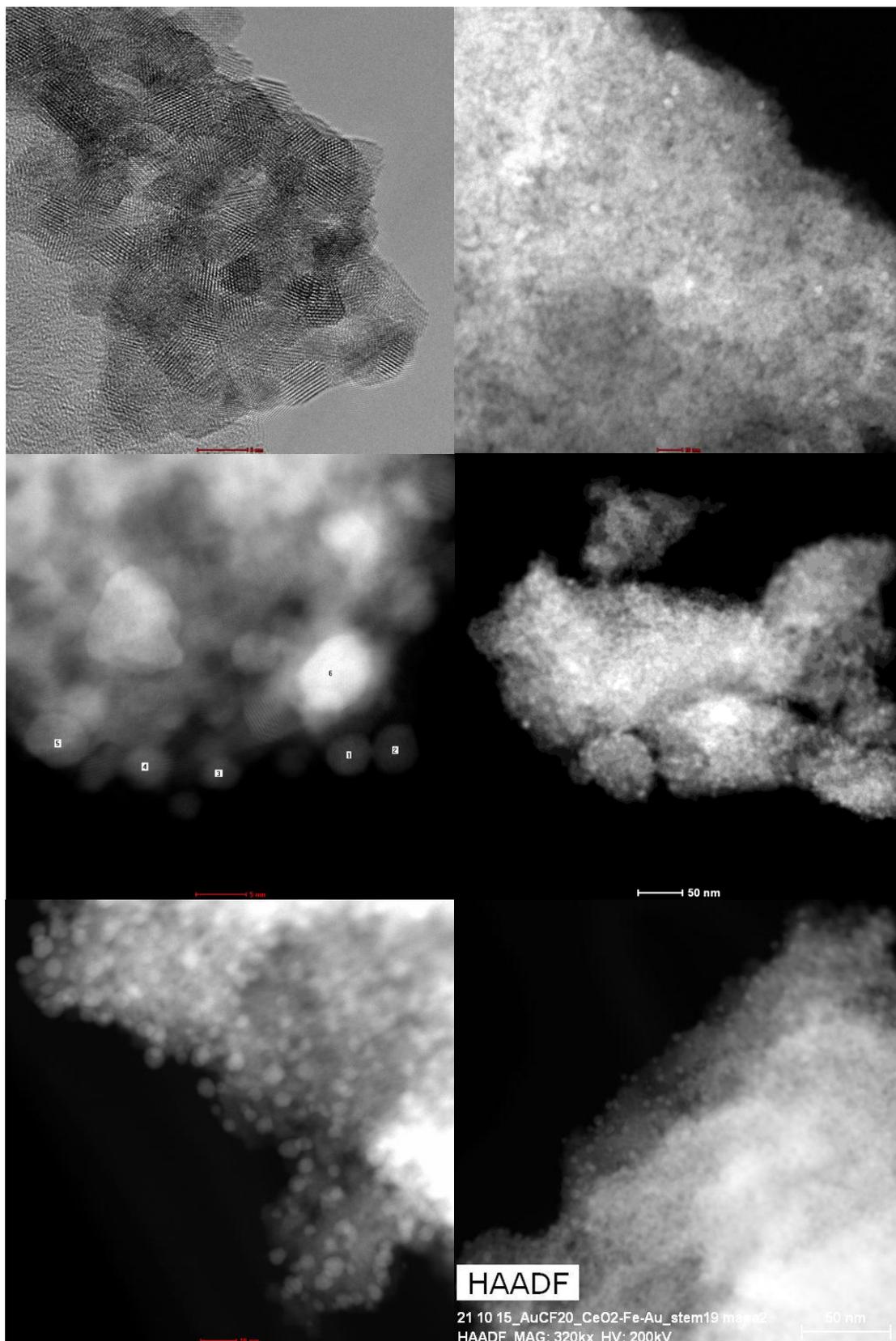
```

Os retângulos destacam os parâmetros ajustados e a ordem em que foram refinados.

Apêndice C

Imagens do catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ obtidas por HRTEM





Apêndice D

Perfil de TPR do catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ com H_2 puro

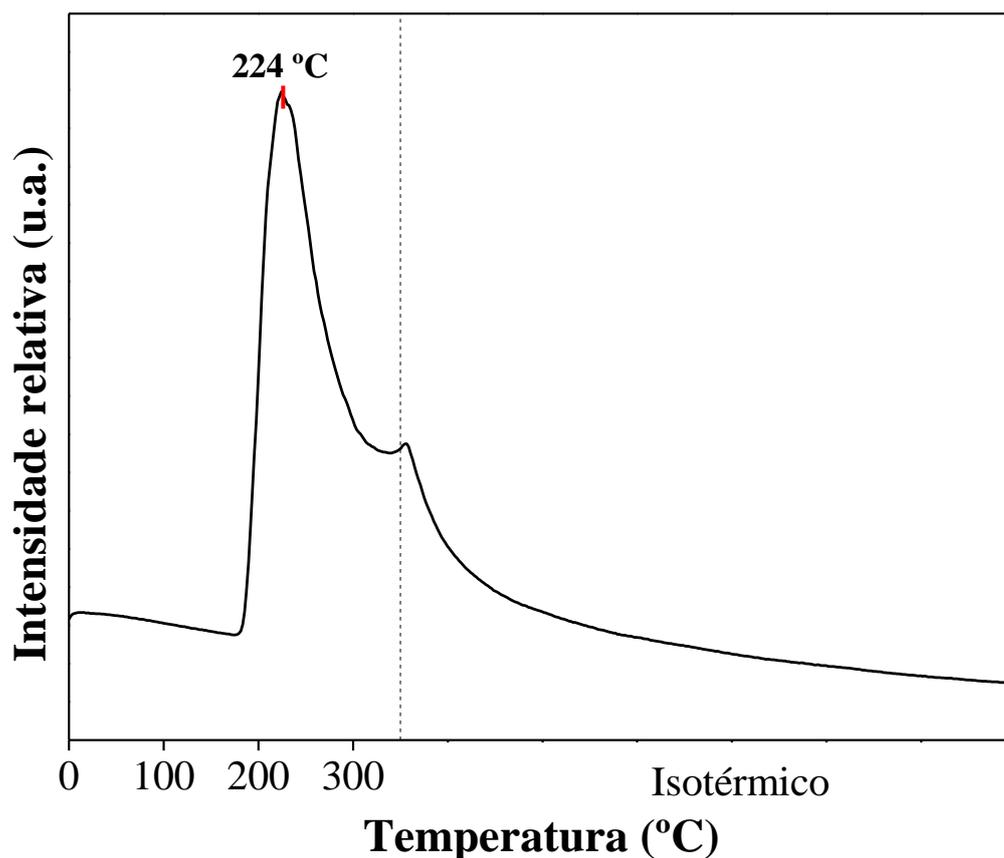


Figura D.1 - Perfil de TPR do catalisador $\text{Au/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ adquirido por espectrometria de massas (sinal monitorado $m/z = 18$ referente à liberação de H_2O). Condições de redução: $T_{\text{final}} = 350^{\circ}\text{C}$ (1 hora), taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de catalisador = 75 mg, vazão de H_2 puro = 50 mL/min.

Apêndice E

Desempenho catalítico dos catalisadores $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ na reação de redução de NO por CO

Tabela E.1 – Resultados de desempenho catalítico, em função da temperatura, do óxido misto $Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ reduzido a 350 °C por 1 hora e do catalisador $Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$ reduzido em diferentes condições de temperatura. Todos os procedimentos de redução foram realizados com 50 mL/min de H_2 puro e massa de catalisador de 75 mg diluída em 375 mg de sílica gel inerte.

$Ce_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$	T (°C)	X_{NO} (%)	X_{CO} (%)	S_{N_2}	S_{N_2O}
	150	12	8	0	100
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	200	66	38	2	98
Reduzido 350 °C	250	95	74	56	44
(1 hora)	300	97	95	100	0
	350	99	96	100	0
	150	0	2	0	100
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	200	3	4	0	100
Reduzido 125 °C	250	24	16	6	94
(1 hora)	300	59	48	56	44
	350	80	80	99	1
	150	0	4	0	100
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	200	12	12	0	100
Reduzido 350 °C	250	47	32	10	90
(1 hora)	300	71	65	77	23
	350	86	87	100	0
	150	1	3	0	100
$Au/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-\delta}$	200	4	6	0	100
Reduzido 500 °C	250	12	12	0	100
(5 horas)	300	27	25	39	61
	350	44	46	97	3

Apêndice F

Espectros de DRIFT para a adsorção de NO sobre os catalisadores $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente

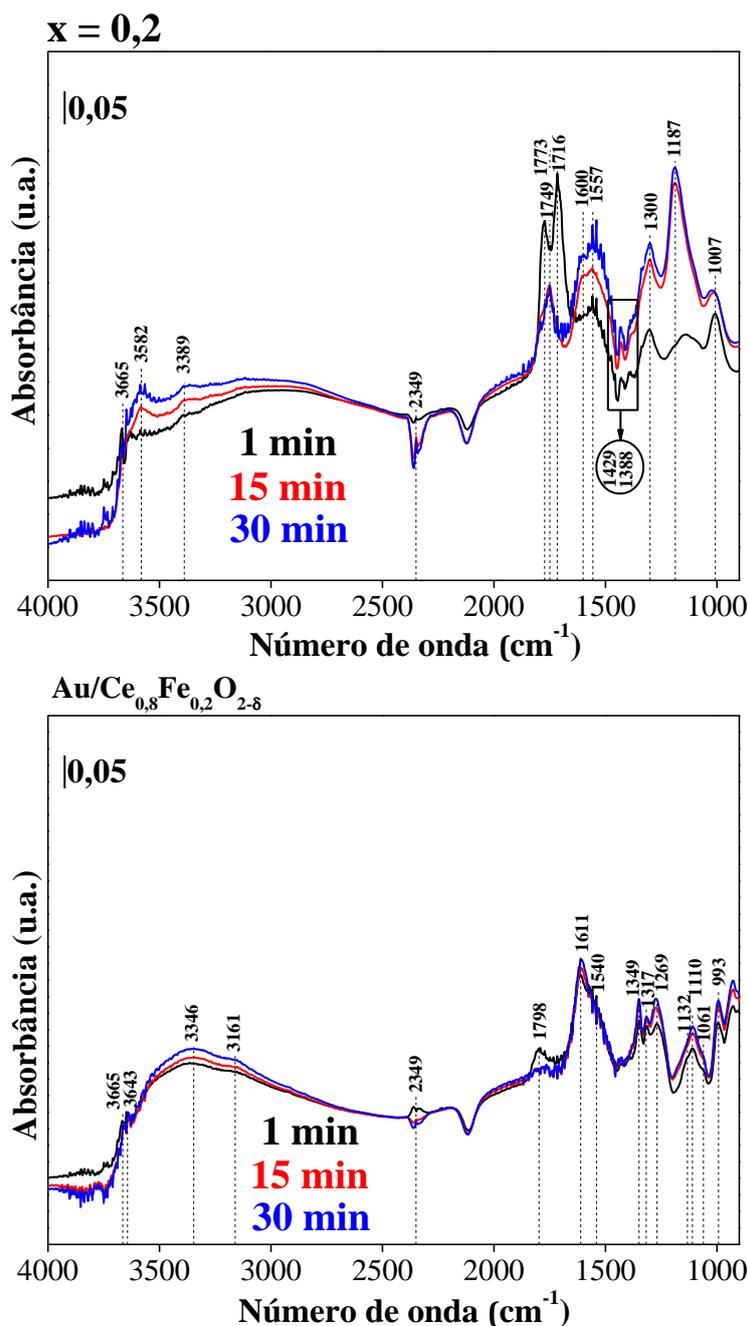


Figura F.1 – Espectros de DRIFT da adsorção de NO adquiridos em 1, 15 e 30 minutos em câmara fechada para os catalisadores previamente reduzidos em H_2 puro $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora: (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total de $40\text{ mL}/\text{min}$ de mistura $1\%\text{NO}/\text{He}$.

Apêndice G

Espectros de DRIFT para a adsorção de CO sobre os catalisadores $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ à temperatura ambiente

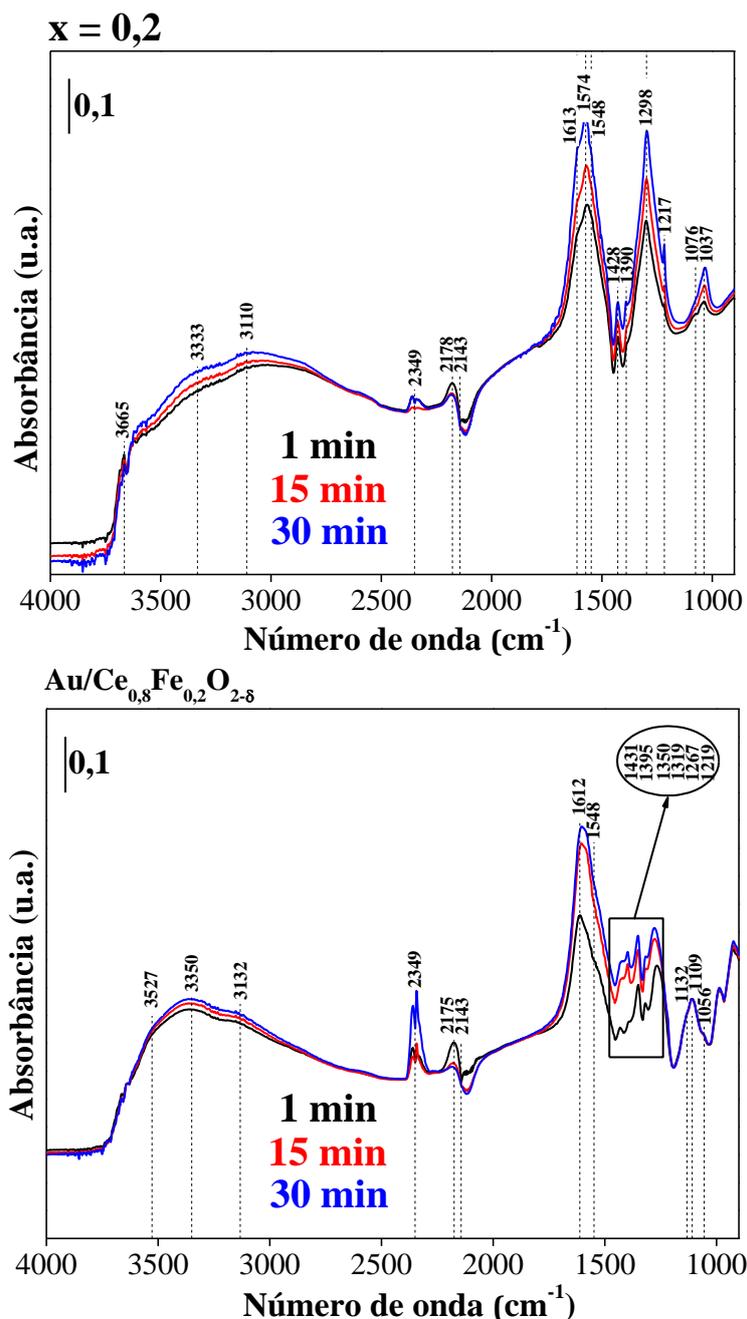


Figura G.1 – Espectros de DRIFT da adsorção de CO adquiridos em 1, 15 e 30 minutos em câmara fechada para os catalisadores previamente reduzidos em H_2 puro $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora: (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Condições de análise: temperatura ambiente, vazão total de 40 mL/min de mistura $5\%\text{CO}/\text{He}$.