



APRIMORAMENTO DE CATALISADORES DE OURO SUPORTADO EM
ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Vitor Duarte Lage

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Martin Schmal

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

APRIMORAMENTO DE CATALISADORES DE OURO SUPORTADO EM
ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Vitor Duarte Lage

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof . Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Profa. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Profa. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Lage, Vitor Duarte

Aprimoramento de catalisadores de ouro Suportado em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO/ Vitor Duarte Lage. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Martin Schmal

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 98-108.

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

*“I am neither especially clever nor especially gifted.
I am only very, very curious.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Gleide Maria Duarte Miranda, e ao meu pai, José Roberto de Souza Lage, meu agradecimento pelo amor incondicional e por serem, cada um à sua maneira, os meus alicerces. A todos os meus familiares, em especial ao meu avô Tião, por apoiarem os meus estudos.

Aos meus orientadores, Fabio Toniolo e Martin Schmal, por acreditarem no meu potencial e me guiarem por essa jornada. Ao prof. Fabio, o meu muito obrigado pela paciência e por cada minuto despendido seja discutindo o trabalho, seja acompanhando-me em uma análise. Ao Rodrigo Brackmann, por confiar a continuidade de sua pesquisa a mim, e por todos os conselhos dados.

Agradeço a todos amigos, aos que fiz nesses dois anos no Rio de Janeiro, aos de longa data, e aos que se tornaram minha segunda família. Agradeço a todos pela paciência e apoio durante os momentos mais estressantes.

Aos amigos de casa: Junior (pelos conselhos), Dênis (valeu “filhinha”) e Lucas (companheiro de mercado, cozinha, discussões intelectuais e muito mais). Aos amigos do mestrado: Haline (musa fitness do labpol, me leva para a Suíça), Letícia (partiu barzinho!), Daniel (mestre de cerimônias do PEQ), Lys (agora só falta você tirar o aparelho), Victória (o Fábio já respondeu o seu e-mail?), Diulia (eu acho que vi um emprego!), Natali e Jamili (não é que o Espírito Santo existe). Aos amigos do laboratório: Juliana (partiu virar a noite no NUCAT!?) e Carlos (quando vai rolar aquelas aulas de dança mesmo?). Aos amigos de longa data: Tânia (partiu Canadá!), Mayara (partiu Japão!), Arthur (best roommate ever!) e Mark (where’s the next destination?).

A todos do NUCAT, funcionários e pesquisadores, pelo apoio, risadas e discussões. Um agradecimento especial à Dora e ao Macarrão pela ajuda constante no laboratório.

Agradeço à Profa. Mariana de Mattos e aos seus alunos pelas análises de fluorescência de raios X no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH – EQ/UFRJ). Agradeço ao Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior, a Dra. Emilia Annese e a Jade Barreto pelas análises espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X no Centro Brasileiro de Pesquisa em Física (CBPF) e pela imensa ajuda com a discussão dos resultados.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro. E a todos que de alguma forma me apoiaram ao longo do mestrado.

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

APRIMORAMENTO DE CATALISADORES DE OURO SUPORTADO EM ÓXIDOS MISTOS DE CÉRIO E FERRO PARA A REDUÇÃO DE NO POR CO

Vitor Duarte Lage

Fevereiro/2018

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

Os processos catalíticos são considerados rotas de elevada eficiência para reduzir a emissão de gases de exaustão, como o óxido nítrico e o monóxido de carbono. A este respeito, os catalisadores de ouro suportado em óxidos mistos de cério e ferro foram preparados por precipitação-deposição e pelo método coloidal e testados na redução de NO por CO. Os catalisadores preparados via deposição-precipitação exibiram os melhores resultados para a conversão de NO e CO e para a seletividade a N₂. Os catalisadores preparados pelo método coloidal apresentaram a atividade catalítica inferior àquela exibida pelo suporte de óxido misto. Esse comportamento foi atribuído à presença de espécies contendo enxofre e carbono nesses catalisadores evidenciadas nas análises de TGA, TPD-He, DRIFTS e XPS. Para os catalisadores preparados por precipitação-deposição, observaram-se nesse mesmo conjunto de análises uma superfície rica em hidroxilas, um elevado teor de ouro catiônico e uma forte interação ouro-suporte. O aumento da atividade e da seletividade a N₂ foram atribuídos a esses fatores. Por fim, em relação aos pré-tratamentos testados, os catalisadores tratados em corrente de oxigênio exibiram os melhores resultados de atividade e estabilidade, com 100% de conversão de NO e 89% conversão de CO e 64% de seletividade a N₂ a 200 °C. A 300 °C, obteve-se valores para conversão de CO e NO e para seletividade a N₂ máximos.

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

IMPROVING A CERIUM–IRON MIXED OXIDE-SUPPORTED GOLD CATALYST
FOR THE REDUCTION OF NO BY CO

Vitor Duarte Lage

February/2018

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

Catalytic processes are held to be streamlined pathways to cut down the emission of exhaustion gases, such as nitric oxide and carbon monoxide. In this regard, Cerium–iron mixed oxide supported gold catalysts for the reduction of NO by CO were prepared by deposition-precipitation and colloidal hydrosol. The gold catalysts prepared via deposition-precipitation displayed the best results for conversion of NO and CO and for selectivity towards N₂. In fact, the hydrosol-prepared gold catalysts decreased the catalytic activity previously display by the mixed oxide support. This behavior was attributed to the presence of sulfur- and carbon containing species on the catalyst attested by TGA, TPD-He, DRIFTS and XPS analyses. For the gold catalysts prepared by deposition-precipitation, it was observed on the same set of analyses a hydroxyl-rich surface, a high cationic gold content, and a strong gold–support bonding. The increase in the low-temperature activity and selectivity towards N₂ was mainly attributed to those three surface characteristics. Lastly, in regard of the tested pretreatments, the gold catalysts pretreated on oxygen flow displayed the best activity and stability results, yielding 100% of NO and 89% of CO with an N₂ selectivity of 64% at 200 °C. At 300 °C, maximum yield for NO and CO, and maximum N₂ selectivity were obtained.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	A problemática da emissão de gases poluentes	3
2.2.	Abatimento de NO_x por CO	6
2.2.1.	Óxido misto de cério como suporte ativo.....	7
2.2.2.	Óxidos mistos de cério como catalisadores automotivos.....	9
2.2.3.	Ouro nanoestruturado como material catalítico ativo	10
2.3.	Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} e Au/ Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} para a RSC de NO por CO	11
2.4.	Fatores que influenciam a atividade do ouro	14
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1.	Síntese dos óxidos mistos de cério e ferro	24
3.2.	Síntese de nanopartículas de ouro	25
3.2.1.	Método coloidal.....	25
3.2.2.	Método da precipitação-deposição.....	26
3.3.	Tratamento dos catalisadores antes dos testes catalíticos	28
3.4.	Caracterização dos catalisadores	29
3.4.1.	Difratometria de raios X (DRX).....	29
3.4.2.	Fluorescência de raios X (FRX).....	29
3.4.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	29
3.4.4.	Dessorção à temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He)	30
3.4.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	31
3.4.6.	Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)	32
3.5.	Testes catalíticos	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1.	Difratometria de raios X (DRX)	35

4.1.1.	DRX dos catalisadores de Brackmann (2016)	35
4.1.2.	DRX dos óxidos de cério e ferro preparados	36
4.1.3.	DRX dos catalisadores de ouro	37
4.2.	Fluorescência de raios X (FRX)	38
4.3.	Análises termogravimétrica	39
4.4.	Dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (TPD-He) ...	45
4.4.1.	TPD-He: dessorção de H ₂ O	45
4.4.2.	TPD-He: dessorção de carbonatos	47
4.4.3.	TPD-He: dessorção de SO ₂	51
4.5.	Testes catalíticos	52
4.5.1.	Catalisadores preparados segundo o método coloidal.....	53
4.5.2.	Catalisadores preparados por precipitação-deposição.....	57
4.5.3.	Testes catalíticos em uma faixa de temperatura mais ampla	62
4.5.4.	Testes de estabilidade.....	66
4.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	72
4.6.1.	Óxidos mistos de cério e ferro.....	72
4.6.2.	Ouro suportado em Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ}	79
4.7.	Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)	88
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
5.1.	Conclusões	95
5.2.	Sugestões para trabalhos futuros	97
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	APÊNDICE A	109
	APÊNDICE B	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Foto de um visitante usando um binóculo em ponto turístico da China, de onde a vista da cidade é impossibilitada pela smog (à esquerda). Foto do dia seguinte após uma frente fria (à direita). Créditos da fotografia: REUTERS/KIM KYUNG-HOON. Fonte: KYUNG-HOON; SAGOLJ; LEE, 2015.	3
Figura 2.2 – Resultados para a conversão de NO e CO e para a seletividade em função da temperatura de reação para os catalisadores $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$ e $Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$. Pré-tratamento em H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições da reação: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: $60.000 mL.g^{-1}.min^{-1}$. Fonte: BRACKMANN, 2016.	13
Figura 2.3 – Correlação entre conversão de CO e “core-level binding energy” do $Au(4d5/2)$. Adaptado de HUTCHINGS <i>et al.</i> , 2006.	17
Figura 2.4 – Concentração relativa de equilíbrio de formação de diversos complexos de ouro a partir de solução de ácido cloroáurico em diferentes pHs. Adaptado de LEE e GAVRIILIDIS, 2002.	19
Figura 4.1 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores preparados por Brackmann (2016). Fonte: Autor, 2017.	35
Figura 4.2 – Difratograma do óxido de cério preparado Fonte: Autor, 2017.	36
Figura 4.3 – Difratograma do óxido de ferro preparado. Fonte: Autor, 2017.	37
Figura 4.4 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores preparados. Fonte: Autor, 2017.	38
Figura 4.5 – TGA de $HAuCl_4.3H_2O$ sob vazão de $80 mL.min^{-1}$ de N_2 e $20 mL.min^{-1}$ de O_2 . A análise foi feita com taxa de aquecimento de $10 °C.min^{-1}$, e temperatura variando 30 °C a 400 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.	40
Figura 4.6 – TGA de $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$. A análise foi feita sob vazão de $80 mL.min^{-1}$ de N_2 e $20 mL.min^{-1}$ de O_2 , taxa de aquecimento de $10 °C.min^{-1}$, e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.	41
Figura 4.7 – TGA de 1% Au (MC) / $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$ calcinado a 400 °C. A análise foi feita sob vazão de $80 mL.min^{-1}$ de N_2 e $20 mL.min^{-1}$ de O_2 , taxa de aquecimento de $10 °C.min^{-1}$, e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.	41

Figura 4.8 – TGA de 0,2% Au (MC) /Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} calcinado a 400 °C. A análise foi feita sob vazão de 80 mL.min ⁻¹ de N ₂ e 20 mL.min ⁻¹ de O ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.....	42
Figura 4.9 – TGA de 1% Au (PD) /Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} após secagem a 120 °C. A análise foi feita sob vazão de 80 mL.min ⁻¹ de N ₂ e 20 mL.min ⁻¹ de O ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.....	43
Figura 4.10 – TGA de 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} : (a) calcinado a 200°C; e (b) calcinado a 400°C. A análise foi feita sob vazão de 80 mL.min ⁻¹ de N ₂ e 20 mL.min ⁻¹ de O ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.....	44
Figura 4.11 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 17 m/z (a) e 18 m/z (b) dos catalisadores: Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (Suporte); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min ⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.....	46
Figura 4.12 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 28 m/z (a) e 44 m/z (b) dos catalisadores: Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (Suporte); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min ⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.....	48
Figura 4.13 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 12 m/z (a) e 16 m/z (b) dos catalisadores: Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (Suporte); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min ⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.....	49

Figura 4.14 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 2 m/z (a) e 45 m/z (b) dos catalisadores: $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (Suporte); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017..... 50

Figura 4.15 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 32 m/z (a) e 64 m/z (b) dos catalisadores: $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (Suporte); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017..... 51

Figura 4.16 – Atividade de 1% Au(MC)/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017. 54

Figura 4.17 – Atividade de 0,2% Au(MC)/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: : 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017..... 56

Figura 4.18 – Atividade de 1% Au(PD)/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017. 58

Figura 4.19 – Atividade de 0,2% Au(PD)/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5%

v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.....	60
Figura 4.20 – Desempenho catalítico de 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} . Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O ₂ a 200 °C. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017. ...	62
Figura 4.21 – Desempenho catalítico de 0,2% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} . Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H ₂ a 200 °C. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017. ...	64
Figura 4.22 – Estabilidade do catalisador 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} a 200 °C. Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O ₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.	67
Figura 4.23 – Estabilidade do catalisador 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} a 150 °C. Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O ₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.	68
Figura 4.24 – Estabilidade do catalisador 0,2% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} a 200 °C. Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H ₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.	69
Figura 4.25 – Estabilidade do catalisador 0,2% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} a 300 °C. Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H ₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N ₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.	70
Figura 4.26 – Representação de um catalisador de ouro e suas possíveis transformações sob diferentes condições. Adaptado de BOND e THOMPSON, 2000.	71

Figura 4.27 – Espectro de XPS de Ce(3d) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.	73
Figura 4.28 – Espectro de XPS de Fe(2p) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. As bandas de ferro 2p _{3/2} e 2p _{1/2} dos óxidos de cério com 10%, 15% e 20% de ferro são apresentados (a). Aplicou-se um tratamento de linha de base nos espectros e comparou-se a intensidade da banda d2p _{3/2} (b). Utilizou-se uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Fonte: Autor, 2017.	75
Figura 4.29 – Espectro de XPS de O(1s) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. As amostras analisadas foram o dióxido de cério (a), e os óxidos mistos de cério com teores de ferro iguais a 5% (b), 10% (c), 15% (d), e 20% (e). A intensidade do espectro da amostra de céria (a) foi magnificada em 5 vezes para melhor resolução do pico. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.	77
Figura 4.30 – Espectros de XPS de Fe(2p) (a), O(1s) (b) e Au(4f) (c) do catalisador 1% Au(MC)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} . O espectro de O(1s) do suporte foi esboçado deslocado abaixo do catalisador de ouro para facilitar a comparação. Fonte: Autor, 2017.	80
Figura 4.31 – Espectro de XPS de Ce(3d) para o suporte e os catalisadores de ouro suportado. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.	83
Figura 4.32 – Espectro de XPS de Fe(2p) para o suporte e para os catalisadores de ouro suportado por PD (a). Aplicou-se um tratamento de linha de base nos espectros e comparou-se a intensidade da banda d2p _{3/2} (b). Utilizou-se uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Fonte: Autor, 2017.	84
Figura 4.33 – Espectro de XPS de Au(4f) da amostra 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} seca a 120 °C (a) e calcinada a 400 °C (b). Utilizou-se resolução de 1,1 eV e uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Os pontos do gráfico (▲) representam o espectro de XPS, a linha sólida preta (—) representa o ajuste matemático, enquanto as linhas coloridas representam as diferentes componentes das bandas 4f _{7/2} e 4f _{5/2} . Fonte: Autor, 2017.	86
Figura 4.34 – Espectros DRIFTS da dessorção a temperatura controlada em corrente de hélio das amostras Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (a), 1% Au(MC)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (b) e 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (a). Utilizou-se o espectro das amostras em temperatura ambiente como <i>background</i> . Fonte: Autor, 2017.	90
Figura 4.35 – Espectros DRIFTS comparativo dos catalisadores 1% Au(MC)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (a) e 1% Au(PD)/Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (b). Utilizou-se o espectro do suporte (Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ}) como <i>background</i> . Fonte: Autor, 2017.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais características dos catalisadores preparados por Brackmann (2016). Adaptado de BRACKMANN, 2016.	11
Tabela 2.2 – Comparação de diferentes métodos de preparo de catalisadores com ouro suportado para a reação de oxidação do CO. Adaptado de KUNG <i>et al.</i> , 2003.....	15
Tabela 3.1 – Dados dos reagentes e das soluções preparadas.	24
Tabela 3.2 – Tratamento prévio de redução. Adaptado de BRACKMANN, 2016.	28
Tabela 3.3 – Tratamento prévio de redução. Adaptado de COLLINS <i>et al.</i> , 2007; ILIEVA <i>et al.</i> , 2016.	28
Tabela 3.4 – Tratamento prévio de oxidação. Adaptado de COLLINS <i>et al.</i> , 2007; ILIEVA <i>et al.</i> , 2016.	28
Tabela 3.5 – Os principais sinais monitorados durante as análises de TPD-He sobre os catalisadores por espectrometria de massas.....	30
Tabela 3.6 – Tempos de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.	33
Tabela 4.1 – Comparação entre os valores de tamanho médio de cristalito.....	36
Tabela 4.2 – Teor mássico de ouro suportado nos catalisadores.....	38
Tabela 4.3 – Comparação dos resultados para a conversão de CO e NO, e da seletividade a N ₂ . Todos os testes foram realizados com 75 mg de catalisador, com velocidade espacial de 60.000 mL.g ⁻¹ .min ⁻¹ e em corrente contendo 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He.	65
Tabela 4.4 – Energia de ligação e concentração relativa das espécies presentes no espectro Au(4f).....	86

NOMENCLATURA

BE	<i>Binding Energy</i> (Energia de Ligação)
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform</i> (Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier)
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
MC	Método Coloidal
OSC	<i>Oxygen Storage Capacity</i> (Capacidade de Armazenamento de Oxigênio)
PD	Precipitação-Deposição
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
TPD-He	<i>Temperature Programmed Desorption Under Helium Flow</i> (Dessorção à Temperatura Programada em Corrente de Hélio)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

1. INTRODUÇÃO

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, no dia 18 de setembro de 2015, autuou a *Volkswagen Group of America* por violar as diretrizes de controle de emissão de poluição atmosférica (*Clean Air Act*). A empresa instalou um software, em cerca de 482.000 veículos movidos a diesel desde 2008, que adulteraria os resultados dos testes de emissão da EPA. Este programa de computador desligaria os sistemas de abatimento de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante o uso diário e o ligaria durante a realização dos testes ambientais. Especula-se que esta medida foi tomada pela empresa alemã para cortar gastos com o desenvolvimento de um sistema de abatimento de NO_x funcional e duradouro. Os resultados de uma simulação de computador estimam que, em um ano de circulação destes veículos, as emissões extras de NO_x poderiam passar as 14.000 toneladas, ultrapassando em quarenta vezes os limites permitidos pela EPA. Esta quantidade extra de gás poderia resultar em até 50 mortes prematuras, além do agravamento de vários problemas respiratórios, do aumento de internações por problemas respiratórios, e de perda de dias produtivos pela formação de *smogs*. O dano econômico do quadro acima descrito pode ultrapassar os 420.000.000,00 de dólares (HOU *et al.*, 2016).

Apesar de atualmente ser indispensável ao desenvolvimento econômico, a queima de combustíveis fósseis tem como consequência a emissão de gases à atmosfera, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o monóxido de carbono (CO), danosos ao ambiente e à saúde humana. Segundo a Organização Mundial de Saúde (2016), pelo menos 6,5 milhões de pessoas morrem por ano devido à poluição atmosférica. A Agência Internacional de Energia (©OECD/IEA, 2016), em um relatório sobre a problemática da poluição do ar (2016), afirma que são necessários esforços de todos os setores econômicos, bem como investimento em desenvolvimento de tecnologias capazes de mitigar a emissão de gases poluentes para reverter o quadro atual.

Neste sentido, os processos catalíticos apresentam-se como rotas de elevada eficiência em remover esses poluentes. No caso dos NO_x , os catalisadores de céria (CeO_2), principalmente quando dopados com cátions de diferente valência, como ferro, mostram-se eficazes devido às suas funções redox. Os catalisadores de nanopartículas de

ouro são promissores para a eliminação de CO a temperaturas menores do que aquelas requeridas por outras fases ativas.

Dessa maneira, Brackmann (2016), em sua pesquisa de doutorado, desenvolveu catalisadores de ouro suportado em óxidos mistos de cério e ferro. Embora os óxidos mistos fossem ativos ao abatimento de NO por CO, a deposição de ouro pelo método coloidal resultou em decréscimo da conversão de NO e CO e da seletividade a N₂.

Portanto, o presente trabalho tem como principal objetivo obter um catalisador de ouro suportado ativo à reação de redução de NO por CO, especialmente em temperatura mais amena. Para tal, propõe-se estudar catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro. Em particular, investiga-se a influência das técnicas de deposição de ouro (método coloidal e método da precipitação-deposição), dos tratamentos térmicos (calcinação em diferentes temperaturas) e dos pré-tratamentos (redução com H₂ e oxidação com O₂) na atividade do catalisador e nas características superficiais deste material, como a razão de ouro metálico e iônico.

Para os objetivos secundários, buscam-se explicar os resultados de atividade catalítica apresentada nos catalisadores de ouro preparados por Brackmann e elucidar as características de um catalisador de ouro suportado ativo para a reação de redução de NO por CO. Logo, propõe-se caracterizar os catalisadores por meio de técnicas, como a difratometria por raios X (DRX), a fluorescência de raios X (FRX), as análises termogravimétricas (TGA), a dessorção a temperatura programada em corrente de hélio (TPD-He), a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A problemática da emissão de gases poluentes

Segundo pesquisas da Organização Mundial de Saúde (OMS), cerca de 18000 pessoas morrem diariamente como resultado da poluição do ar, somando 6,5 milhões de mortes em um ano (WHO, 2016). Além disso, a poluição do ar traz danos à economia e ao meio ambiente (©OECD/IEA, 2016). Como agravante, tem-se o fato de mais de 80% da população mundial residir em locais que as concentrações de poluentes atmosféricos – sejam eles: químicos, fuligem ou outras substâncias danosas liberadas no ar pela atividade humana – excedem às estabelecidas pela OMS em suas diretrizes de qualidade do ar (WHO, 2006).

Os poluentes atmosféricos podem ser primários, quando são liberados diretamente no ar pelas atividades humanas ou por processos da natureza, ou secundários, quando formados a partir da reação de um poluente primário. O monóxido de nitrogênio (NO), por exemplo, é um poluente primário, que pode ser oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂), poluente primário ou secundário, que por sua vez, pode reagir para formar ozônio na troposfera, a parte mais baixa da atmosfera, e material particulado (©OECD/IEA, 2016). A cidade de Pequim na China, conhecida pelos elevados níveis de poluição, é um bom exemplo do efeito acima citado (**Figura 2.1**).



Figura 2.1 – Foto de um visitante usando um binóculo em ponto turístico da China, de onde a vista da cidade é impossibilitada pela smog (à esquerda). Foto do dia seguinte após uma frente fria (à direita). Créditos da fotografia: REUTERS/KIM KYUNG-HOON. Fonte: KYUNG-HOON; SAGOLJ; LEE, 2015.

A qualidade do ar nessa cidade varia constantemente com as condições climáticas. Nos dias de muito névoa cinza os moradores se vem forçados a usarem mascarar, e algumas atividades econômicas são dificultadas por causa da baixa visibilidade (KYUNG-HOON; SAGOLJ; LEE, 2015). Na verdade, a poluição atmosférica é comumente tratada como um problema urbano devido à maior atividade econômica e às maiores demandas por energia. Apesar disto, com o desenvolvimento tecnológico e o aumento da demanda por produção, a poluição tornou-se também presente na zona rural (©OECD/IEA, 2016).

Os principais setores econômicos responsáveis pela emissão de poluentes na atmosfera são: produção de energia por combustíveis fósseis; indústria; transporte; residencial que faz uso de combustíveis fósseis e bioenergia; extração, refino e produção de combustíveis. Esses setores são responsáveis pela emissão de diversos poluentes, como: os óxidos de enxofre (SO_x); os materiais particulados (MP); os compostos orgânicos voláteis (VOCs); a amônia (NH₃); o ozônio na troposfera, ou nível terrestre (O₃); os óxidos de nitrogênio (NO_x); e o monóxido de carbono (CO) (©OECD/IEA, 2016). Como já estabelecido o presente trabalho propõe o aprimoramento de um catalisador para a eliminação desses dois últimos gases, CO e NO_x, atribuídos principalmente à queima de combustíveis nos setores industriais e de transporte.

O monóxido de carbono, que talvez seja o poluente mais comumente conhecido, é um gás tóxico, incolor e inodoro, originário da combustão incompleta de combustíveis em geral (©OECD/IEA, 2016). Quando inalado, este gás entra rapidamente na corrente sanguínea, onde se liga a hemoglobina (Hb), formando o complexo carboxihemoglobina (COHb), essa ligação é 200 vezes mais forte do que o oxigênio formaria com a hemoglobina, deslocando o equilíbrio, causando hipóxia dos tecidos do corpo da vítima. Os riscos associados à inalação de CO dependem da concentração e da exposição. Exposições leves podem levar a dores na cabeça e no corpo, tonteira e danos neurológicos, enquanto exposições prolongadas e ou a grandes concentrações podem levar a perda de consciência e a morte (RAUB *et al.*, 2000).

Os NO_x são normalmente gerados em combustões a elevadas temperaturas, principalmente no setor de transporte e geração de energia. São chamados de NO_x os seguintes gases: óxido nítrico (NO); o óxido nitroso (N₂O); e o dióxido de nitrogênio (NO₂) (©OECD/IEA, 2016; MANAHAN, 2004; ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

Dentre esses, o menos poluente é o óxido nitroso, também conhecido como gás hilariante. Normalmente presente na atmosfera, esse gás provém de processos microbiológicos, e seu principal impacto ao meio ambiente está relacionado à capacidade absorção de energia e ao tempo de residência na atmosfera elevados, fazendo com que este contribua para o aquecimento global (SEINFELD E PANDIS, 1997).

Os outros dois gases são considerados os dois óxidos de nitrogênio mais danosos ao ambiente e à saúde. O NO é incolor e inodoro, enquanto o NO₂ possui cor marrom-avermelhada. Ambos são gases emitidos por fontes naturais, como raios e processos biológicos, ou por atividades antropogênicas (MANAHAN, 2004), como já citado. O NO₂ é um gás muito tóxico os principais sintomas a sua exposição são: ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas e lesões celulares (CÓNSUL *et al.*, 2004). Este gás ainda está associado ao aumento do risco de asma e pneumonia em crianças (VIEIRA *et al.*, 2012). O NO é muito menos tóxico em relação ao NO₂, no entanto esse gás se combina à hemoglobina do sangue e reduz a eficiência do transporte de oxigênio.

Os NO_x ainda são responsáveis pela destruição da camada de ozônio e pela formação de ozônio na troposfera e outros compostos, como os que formam os materiais particulado e as *smogs*, uma vez que estes gases participam de diversas reações na atmosfera (MANAHAN, 2004). Além disso, são associados a chuva ácida, logo a todos os impactos causados por essa (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

Sem sombra de dúvidas, a combustão de combustíveis fósseis nos motores de veículos e em plantas de geração de energia é a maior fonte de NO_x (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005). Estima-se que até 100 milhões de toneladas por ano destes gases são dispensados na atmosfera, sendo a maior parcela fruto da atividade humana (MANAHAN, 2004). Em 2015, por exemplo, a emissão anual na América Latina foi de 6 milhões de toneladas, menos da metade do que países, como Estados Unidos e China. Majoritariamente, o setor de transporte foi responsável por quase 50% da emissão de NO_x, com exceção da China, em que este setor divide com a indústria a maior parcela das emissões (©OECD/IEA, 2016).

Projeções para 2040, preveem uma tendência mundial de reduzir o consumo desses combustíveis e emissão de gases poluentes. Em diversos países da União Europeia, da América do Norte e até mesmo na China, por exemplo, é esperada uma redução no consumo de combustíveis fósseis como carvão e petróleo, por fontes menos poluentes de

energia. Na contramão, nos países da América Latina, África e Sul da Ásia é esperado um aumento nos milhões de toneladas de NO_x emitidos todos os anos, concomitante ao aumento do consumo de derivados do petróleo, como o óleo diesel, para a produção energética (©OECD/IEA, 2016).

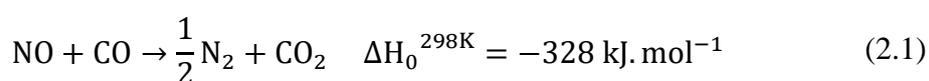
É necessário desenvolver e implantar novas tecnologias de abatimentos de gases poluentes (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009), uma vez que, a completa substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis nas próximas duas décadas é pouco provável e economicamente não viável. A Agência Internacional de Energia, em seu relatório sobre o panorama global das mudanças no consumo energético relacionadas à redução de poluentes atmosféricos, apontou para os processos catalíticos como uma das principais tecnologias para tal tarefa (©OECD/IEA, 2016), em especial as reações de redução seletiva de NO_x que demonstram a maior eficiência das opções disponíveis, com abatimento de até 90% deste gás em efluentes industriais (GRANGER E PARVULESCU, 2011).

2.2. Abatimento de NO_x por CO

A princípio, a decomposição direta do monóxido de nitrogênio à nitrogênio e oxigênio gasosos seria um método atrativo de abatimento de NO_x , uma vez que essa reação é termodinamicamente favorável e não necessita de um agente redutor. A decomposição do NO sobre metais, óxidos ou zeólitas, porém, apresenta uma série de desvantagens, como: temperatura de reação elevada; a oxidação do metal com a dissociação da molécula de NO desativando o catalisador, requerendo, assim, um agente redutor para sequestrar o oxigênio formado na reação. Além disso, não é suficiente apenas dissociar o NO, mas lidar com outros poluentes como CO e hidrocarbonetos. Neste sentido, a redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x por CO, H_2 , hidrocarbonetos (HCs) e NH_3 são mais atrativas em relação à decomposição de NO_x (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

A rota de eliminação de NO por H_2 pode ser feita em catalisador de platina (Pt) ou paládio (Pd) suportado, e tem como vantagem as baixas temperatura de operação (HAMADA E HANEDA, 2012), porém leva a alguns produtos indesejáveis, como N_2O e NH_3 . O abatimento do NO por NH_3 em condições oxidantes possui boa seletividade de produto (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009) e normalmente são realizadas por catalisadores de titânia suportada em óxido misto de vanádio e tungstênio ou molibdênio

(V₂O₅-WO₃/TiO₂ ou V₂O₅-MoO₃/TiO₂) (CÓNSUL *et al.*, 2004). Esse processo, todavia, possui muitos problemas operacionais relacionados a transporte, armazenamento e emissão de NH₃, além de alto custo (CHAFIK *et al.*, 1998). Ao utilizar-se de hidrocarbonetos para a redução de NO, faz necessário à adição de oxigênio ao meio reativo, o que, por sua vez, inibe a formação de N₂, sendo os catalisadores a base de platina e ouro os mais utilizados nessas reações (CÓNSUL *et al.*, 2004; SHIMIZU; SATSUMA; HATTORI, 2000; LEE; SCHMIEG; OH, 2008). Por fim, a reação de redução de NO por CO (**Equação 2.1**), tem despertado interesse da indústria automotiva (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).



Existem dois caminhos reacionais possíveis à molécula de NO, neste caso. No primeiro, o NO quimissorve-se de forma dissociativa na superfície catalítica, favorecendo a formação de N₂. No segundo caminho, o NO é adsorvido na forma molecular, formando N₂O, indesejável à reação. Logo, o catalisador ideal para essa reação precisa de sítios para a adsorção dissociativa de NO, e sítios para adsorção molecular do CO (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009). Dessa forma, a redução catalítica seletiva (RCS) de NO por CO é mais atrativa por lidar com dois poluentes presentes na exaustão dos veículos automotores (HAMADA; HANEDA, 2012).

2.2.1. Óxido misto de cério como suporte ativo

O cério é um metal de transição interna com dois estados de oxidação, Ce³⁺ e Ce⁴⁺, ambos estáveis, sendo o íon trivalente o mais estável (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Dentre os óxidos de Ce⁴⁺, o dióxido de cério (CeO₂), também referido com céria, é o mais estável por ter estrutura cristalina cubica de face centrada com o cátion tetravalente de cério (Ce⁴⁺) coordenado com 8 átomos de oxigênio bivalentes (O²⁻). Esse óxido pode apresentar defeitos estruturais dos tipos intrínsecos – gerados por desordem térmica ou pela reação com uma atmosfera redutora ou oxidante – e extrínsecos – gerados pela presença de impurezas ou pela introdução de um dopante (TROVARELLI, 2002).

A geração de defeito intrínsecos por interação com o ambiente circundante forma óxidos não-estequiométricos (CeO_{2-δ}) devido à perda de átomos de oxigênio (RAO; MISHRA, 2003). Esses defeitos assumem a forma de vacâncias de oxigênio que podem se estender da superfície ao interior (*bulk*) do material (DATURI *et al.*, 2001). Além

disso, como consequência da formação de vacâncias há transição de alguns íons de Ce^{4+} para Ce^{3+} como mecanismo de compensação de carga. A compensação de carga também é aplicável à dissolução de um dopante aliovalente ($\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$) na estrutura da céria com a formação de vacâncias, com a substituição de cátions de cério por cátions dopantes, e com a alocação de cátions do dopante ou de cério nos sítios intersticiais da rede de CeO_2 (BRACKMANN, 2016; TROVARELLI, 2002). A inserção de cátions trivalentes com raios iônicos relativamente pequenos, como o Fe^{3+} , favorece o mecanismo de compensação por dopante intersticial sobre a formação de vacâncias (MINERVINI; ZACATE; GRIMES, 1999).

Devido a capacidade de formar (ciclo de redução, formando $\text{CeO}_{2-\delta}$) e preencher (ciclo de oxidação, formando CeO_2) vacâncias de oxigênio – também conhecida como capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) – mediante variações na atmosfera que o cerca, o dióxido de cério é tido como material chave em catalisadores automotivos (ANEGGI *et al.*, 2006; BRACKMANN, 2016).

Um problema enfrentado com o uso de céria como catalisador para a RCS de NO por CO é a baixa estabilidade térmica. Desse modo, para evitar a sinterização de CeO_2 faz-se necessário inserir um cátion na estrutura desse óxido. Ainda é possível aumentar os defeitos extrínsecos, aumentando a OSC do material e favorecendo a natureza redox do material de cério, com a dopagem da céria com elementos de terras raras com estado de oxidação variável. (TROVARELLI, 2002).

A incorporação de ferro (Fe) acarreta modificações nas propriedades eletrônicas, estruturais e texturais, na capacidade de armazenamento de oxigênio, e no caráter redox do dióxido de cério. O aumento da atividade catalítica em diversas reações sobre óxidos mistos de cério e ferro é reportado amplamente na literatura (YAO *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2012, WANG *et al.*, 2010) como uma alternativa economicamente viável, posto seu baixo custo (BRACKMANN, 2016).

De modo geral, o dióxido de cério é extremamente versátil na catálise, uma vez que pode induzir diversos processos que afetam o desempenho catalítico, como promover a redução ou oxidação de metais nobres ou promover a melhor dispersão e estabilidade térmica de metais nele suportado, estocar e liberar oxigênio, hidrogênio e enxofre, formar vacâncias aniônicas, e formar compostos intermediários à interface do metal suportado.

Nesse sentido, a céria, em especial dopada, é amplamente explorado na catalise, destacando-se nos catalisadores automotivos (TROVARELLI, 1996; 2002)

2.2.2. Óxidos mistos de cério como catalisadores automotivos

Os catalisadores automotivos são constituídos por metais nobres, como platina (Pt), paládio (Pd), ou ródio (Rh), altamente dispersos em um suporte de óxidos de cério e zircônia ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Esses catalisadores são também denominados de catalisadores de três vias (TWCs do inglês *three-way catalyst*) por catalisarem três reações: a oxidação de CO a CO_2 , a oxidação de hidrocarbonetos a CO_2 e água, e a redução de NO a N_2 . O suporte promove o armazenamento de oxigênio e a estabilidade térmica-estrutural do metal nele suportado (RAO; MISHRA, 2003).

A céria, mais especificamente, tem como função alargar a janela operacional do catalisador, permitindo que as reações ocorram por completo em condições de queima pobre – quando há oxigênio em excesso na mistura reacional, nesse caso o óxido armazena o excesso de oxigênio – e rica – quando há combustível em excesso, nesse caso a céria libera o oxigênio armazenado (MAMONTOV *et al.*, 2000).

Uma das principais desvantagens dos TWCs, além do alto custo, é que são ativos em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ – temperatura de *light-off* dos hidrocarbonetos, acima da qual a conversão é de 50%. Dessa forma, durante a partida a frio, o motor e o catalisador encontram-se abaixo dessa temperatura. Por consequência, nos primeiros minutos de funcionamento do motor 50% a 80% dos produtos da queima do combustível não são convertidos e são liberados na atmosfera (FARRAUTO; HECK, 1999).

Além disso, a rotação do motor tem influência na temperatura de entrada dos gases no transformador catalítico. A temperatura desses gases pode facilmente estar abaixo da temperatura de *light-off* quando o veículo se encontra abaixo de 80 km.h^{-1} , atingindo temperaturas tão baixas quanto $150\text{ }^\circ\text{C}$ (FOURNIER; BAYNE, 2007; SPREEN *et al.*, 2000). Logo, é perceptível o interesse em aprimorar o desempenho catalítico dessa classe de catalisadores, especialmente a temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, sendo esse um dos objetivos deste trabalho de mestrado.

Na realidade, diversas pesquisas têm conduzido o aprimorando das propriedades redox da céria para a redução de NO por CO a temperaturas baixas. Um dos caminhos de

pesquisa tomado é o aprimoramento da OSC e das propriedades redox do suporte ao preparar óxidos mistos à base de cério e outros elementos, como vanádio, manganês, níquel, cobalto, cobre (RAO; MISHRA, 2003), zircônia (GRANGER; PARVULESCU, 2011, YAO *et al.*, 2013), ferro (WANG *et al.*, 2010), estanho e titânio (YAO *et al.*, 2013).

Embora tais óxidos mistos apresentem bom desempenho sob as mesmas condições de trabalho dos TWCs, ainda não possível modificar CeO₂ de forma a torná-lo ativo a RSC de NO por CO a baixas temperaturas. Faz-se necessário, então, o uso de metais nobres suportados na superfície desses óxidos mistos para alcançar tal feito.

2.2.3. Ouro nanoestruturado como material catalítico ativo

Por muito, o ouro foi considerado cataliticamente inativo. Na verdade, foi somente em 1989 que Haruta e colaboradores foram pioneiros ao mostrarem partículas de ouro ativas a oxidação de CO e H₂. Esses catalisadores tinham como principais características partículas de ouro menores que 10 nm e altamente dispersas. Atualmente, porém, a utilização do ouro em reações catalíticas desperta grande interesse da comunidade científica (HUTCHINGS; HARUTA, 2005).

A explicação mais aceita para a atividade do ouro na forma de nanopartículas é o tamanho reduzido dessas partículas. Em contrapartida, existem evidências na literatura que a real explicação para os catalisadores de ouro está além do tamanho das partículas. Alguns autores apontam para o método de preparo, a natureza do suporte, a interface metal–suporte, a interação eletrônica entre o ouro e o suporte, e a morfologia da partícula com fatores determinante a atividade catalítica do ouro (REINA *et al.*, 2013; VALDEN; LAI; GOODMAN, 1998). Desse modo, percebe-se que o desempenho catalítico do ouro está intimamente ligado a escolha do suporte (HARUTA, 1997).

Das reações sobre o ouro nanoestruturado, a reação de oxidação de CO é a mais reportada na literatura, sendo, atualmente, a maior parte dessas pesquisas focada na natureza dos sítios ativos e nos mecanismos de reação (HUTCHINGS E HARUTA, 2005). Entretanto, há uma grande discordância a respeito das espécies, das estruturas e dos sítios ativos de ouro (BRACKMANN, 2016). Até o momento, vários sítios ativos para a oxidação de CO foram propostos. As espécies catiônicas (Au⁺ e Au³⁺), o perímetro das nanopartículas, os sítios de quinas e os sítios de bordas são alguns exemplos desses prováveis sítios de reação (HARUTA, 2008).

2.3. $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ e Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ para a RSC de NO por CO

Brackmann (2016) sintetizou o dióxido de cério puro e os óxidos mistos de cério com diferentes teores de ferro (5%, 10%, 15%, 20%) segundo a metodologia de Pechini para atuarem como catalisadores na reação de redução de NO por CO. A inserção de ferro na estrutura da céria foi para melhorar as propriedades redox do material e assim, obter melhores desempenhos da redução de NO. Os íons de ferro foram incorporados por completo na rede cristalina da céria sem indícios de segregação de fases. A maior parte desses íons estava na forma Fe^{3+} em sítios octaédricos substituindo cátion de Ce^{4+} na rede cristalina da céria.

Além disso, nanopartículas de ouro foram suportadas sobre o óxido de melhor desempenho - óxido misto com 20% de ferro ($\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$). A deposição de ouro visava aumentar a adsorção de CO, favorecendo sua conversão a temperaturas mais baixas.

Esses materiais foram extensivamente caracterizados na tese de Brackmann (2016), e os principais resultados são expostos abaixo (**Tabela 2.1**), sendo estes: (i) a composição dos materiais (fração molar de ferro e cério, e teor mássico de ouro) calculada por intermédio de fluorescência de raios X (FRX); (ii) as propriedades texturais, como a área específica (S), o volume de poro (V) e o tamanho médio de poro (D), resultantes dos testes de fisissorção; (iii) tamanho de cristalino (d) calculada por difração de raios X (DRX) utilizando-se o pico de maior intensidade da céria (111); e (iv) a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC).

Tabela 2.1 – Principais características dos catalisadores preparados por Brackmann (2016). Adaptado de BRACKMANN, 2016.

$\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$	Fração molar		m/m Au (%)	S ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D (Å)	d (nm)	OSC ($\mu\text{molO}_2\cdot\text{g}^{-1}$)
	Ce (1-x)	Fe (x)						
x = 0	1	0	-	46	0,16	54	8,8	167
x = 0,05	0,95	0,05	-	47	0,16	52	5,6	269
x = 0,1	0,9	0,1	-	60	0,15	48	4,6	299
x = 0,15	0,85	0,15	-	53	0,09	44	4,3	342
x = 0,2	0,79	0,21	-	54	0,05	36	3,5	385
1% Au/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	0,79	0,21	0,9	-	-	-	-	471

No geral, a inserção de ferro trivalente na estrutura da céria aprimorou diversas propriedades da céria. O aumento do teor de ferro diminuiu o grau da sinterização das amostras durante a calcinação, reduzindo o tamanho de cristalito; provocou a contração da célula unitária do dióxido de cério. E, uma vez que, o raio iônico de Fe^{3+} é menor do que o raio de Ce^{4+} , a inserção de ferro na estrutura da céria gerou tensões da estrutura do óxido, diminuindo a energia de ligação dos oxigênios do óxido, aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio, a redutibilidade e a capacidade das amostras de serem regeneradas e, como consequência, aumentou a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Concomitante com o aumento de OSC, o autor notou um aumento da atividade e seletividade a N_2 dos óxidos mistos. Os primeiros sinais de atividade dos óxidos foram a $150\text{ }^\circ\text{C}$, com conversão de CO e NO abaixo de 20% e seletividade próxima a zero.

Por outro lado, a deposição das partículas de ouro não obteve o efeito esperado por Brackmann: facilitar a adsorção de CO e, conseqüentemente, aumentar a remoção de oxigênio de rede e diminuir a temperatura de reação (**Figura 2.2**). Apesar de possuir dispersão de 15% e tamanho médio de 4,1 nm, as nanopartículas diminuíram a atividade catalítica e a seletividade a N_2 . A deposição das partículas de ouro, porém, aumentou a OSC do óxido misto. Ademais, o catalisador de ouro, mesmo com atividade catalítica inferior ao suporte, mostrou-se estável a $350\text{ }^\circ\text{C}$ nas mesmas condições dos testes acima.

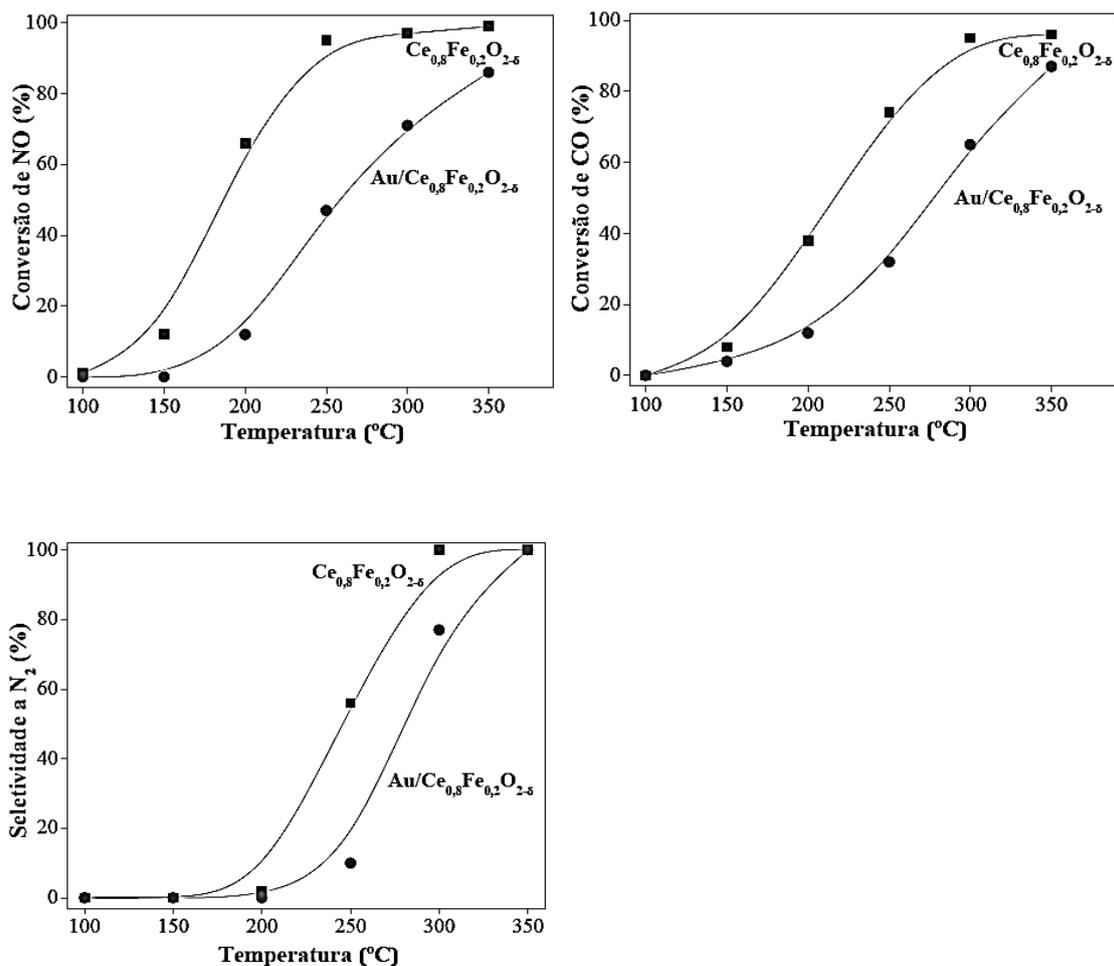


Figura 2.2 – Resultados para a conversão de NO e CO e para a seletividade em função da temperatura de reação para os catalisadores $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2,8}$ e $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2,8}$. Pré-tratamento em H_2 puro a 350 °C por 1 hora. Condições da reação: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: $60.000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Fonte: BRACKMANN, 2016.

Algumas hipóteses foram levantadas para tentar explicar o baixo desempenho catalítico com a inserção das nanopartículas de ouro, como a sinterização das partículas de ouro durante o pré-tratamento e o bloqueio das vacâncias de oxigênio pelo ouro. Alguns testes preliminares foram realizados para tentar elucidar o fenômeno. A maioria das hipóteses foram descartadas durante esses testes. Ao final, a principal hipótese apontada por Brackmann como provável causa do baixo desempenho catalítico foi o bloqueio das vacâncias de oxigênio.

Desse modo, o presente trabalho de mestrado propõe-se a ar continuidade a pesquisa de Brackmann (2016) por duas frentes: a primeira, buscar uma justificativa para a diminuição do desempenho catalítico causado pela deposição do ouro; e a segunda,

aprimorar o catalisador Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}, visando também entender a importância de diferentes aspectos relacionados ao ouro na atividade catalítica e seletividade a N₂.

Dessa forma, é apresentado a seguir um levantamento criterioso de diversos fatores que são reportados na literatura com importantes à atividade catalítica de nanopartículas de ouro nas reações de oxidação de CO e redução de NO por CO.

2.4. Fatores que influenciam a atividade do ouro

A reatividade dos catalisadores de ouro está diretamente ligada ao tamanho das partículas desse metal, evidenciado pelo aumento da atividade catalítica concomitante ao aumento da dispersão (LAHR; CEYER, 2006). Neste sentido, os catalisadores de ouro suportado com tamanho de partícula inferior a 10 nm, principalmente quando depositado na forma de partículas hemisféricas, apresentam os mais altos valores de atividade catalítica (HARUTA, 2008). Há várias tentativas de explicar esse aumento na atividade catalítica com a diminuição do diâmetro das partículas de ouro. Estudos computacionais apontam para uma contração da ligação Au-Au, com a diminuição do diâmetro das partículas, como a razão para esse aumento na reatividade (MILLER *et al.*, 2006). Outras linhas de pesquisa argumentam que a redução do tamanho das partículas aumentaria, por consequência, o perímetro dessas partículas, maximizando o número de sítios de quina e borda, que, juntamente com o ouro catiônico (Au⁺ ou Au³⁺), são descritos como os prováveis sítios ativos, em especial para a reação de oxidação de CO (HARUTA, 2008).

O papel incerto dessas espécies de ouro não-metálico é amplamente discutido na literatura, que aponta a razão entre ouro metálico e catiônico (Au⁰/Auⁿ⁺) como outro parâmetro a se considerar ao trabalhar-se com ouro nanométrico (LI *et al.*, 2010). Chen e Goodman (2004), por exemplo, concluíram que o ouro metálico seria a fase ativa na reação de oxidação de CO em catalisador de ouro suportado em titânia (Au/TiO₂). Guzman, Carrettin e Corma (2005), por outro lado, notaram diminuição da atividade catalítica na oxidação de CO com o incremento da razão Au⁰/Auⁿ⁺ em catalisadores de ouro suportado em nanocristais de céria. Venezia *et al.* (2005) obtiveram melhores resultados com partículas de ouro puramente catiônicas suportadas em céria nessa mesma reação. Já segundo Han *et al.* (2010), maiores atividades catalíticas estariam relacionadas à presença das formas metálica (Au⁰) e catiônicas (Au¹⁺ e Au³⁺). Deste modo, percebe-se que há uma grande controvérsia na literatura quanto ao estado mais ativo do ouro.

Além disso, segundo Kung *et al.* (2003), a atividade do ouro suportado é extremamente sensível ao procedimento de preparo, e às variáveis relacionadas a esse método, como o pH e a temperatura de calcinação. Os autores ainda observaram na literatura uma diversidade de métodos de preparo de catalisadores de ouro - como fase ativa - para a reação de oxidação de CO, tais como: impregnação em hidróxidos precipitados (IH); deposição química de vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*); impregnação em óxidos (IO); co-precipitação (CP); e precipitação-deposição (PD). Sendo os três últimos, os métodos mais comumente utilizados.

Os principais resultados relativos aos diferentes métodos observados por Kung *et al.* (2003) foram resumidos abaixo (**Tabela 2.2**), onde os métodos de preparo (MP) dos catalisadores (Cat.), o tamanho médio das partículas (D_{Au}), as pressões de O_2 (P_{O_2}) e CO (P_{CO}), e as temperaturas usadas na reação (T), além da taxa por sítio ativo de ouro (TOF, calculada a partir dos dados fornecidos pelos artigos, quando não fornecida) são expostos.

Tabela 2.2 – Comparação de diferentes métodos de preparo de catalisadores com ouro suportado para a reação de oxidação do CO. Adaptado de KUNG *et al.*, 2003.

Cat.	MP	D_{Au} (nm)	P_{O_2} (kPa)	P_{CO} (kPa)	T (°C)	TOF (s^{-1})	Referência
Au/TiO ₂	CP	4,5	4,9	4,9	40	0,095	(BOLLINGER; VANNICE, 1996)
Au/TiO ₂	PD	1,7	20	1	0	0,060	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)
Au/TiO ₂	CVD	3,8	20	1	0	0,020	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)
Au/TiO ₂	IO	4,7	3,67	3,67	20	0,270	(CHOUDHARY <i>et al.</i> , 2002)
Au/TiO ₂	PD	2,5	20	1	27	0,150	(BAMWENDA <i>et al.</i> , 1997)
Au/TiO ₂	PD	2,9	20	1	27	0,620	(BAMWENDA <i>et al.</i> , 1997)
Au/Ti(OH) ₄	IH	3	20	1	27	0,050	(KOZLOV <i>et al.</i> , 1999)
Au/Fe ₂ O ₃	CP	3,6	20	1	-70	0,021	(VISCO <i>et al.</i> , 1999)
Au/Fe(OH) ₃	IH	2,6	20	1	-70	0,026	(KOZLOVA <i>et al.</i> , 1999)
Au/Al ₂ O ₃	CP	3,5	20	1	0	0,006	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)
Au/Al ₂ O ₃	PD	2,4	20	1	0	0,020	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)
Au/Al ₂ O ₃	PD	3–5	2,5	1	22	0,17-0,46	(COSTELLO <i>et al.</i> , 2002)
Au/Al ₂ O ₃	CVD	3,5	20	1	0	0,010	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)
Au/Al ₂ O ₃	PD pH 7	4	0,5	1	25	0,004	(LEE; GAVRIILIDIS, 2002)
Au/Al ₂ O ₃	PD pH 7	4	20	1	25	0,006	(LEE; GAVRIILIDIS, 2002)
Au/Al ₂ O ₃	PD pH 9	<4	0,5	1	25	<0,009	(LEE; GAVRIILIDIS, 2002)
Au/Al ₂ O ₃	PD pH 9	<5	20	1	25	<0,018	(LEE; GAVRIILIDIS, 2002)
Au/Al ₂ O ₃	PD pH 11	<4	0,5	1	25	<0,012	(LEE; GAVRIILIDIS, 2002)
Au/SiO ₂	CVD	6,6	20	1	25	0,020	(OKUMURA <i>et al.</i> , 1998)

Os melhores resultados foram obtidos por Bamwenda *et al.* (1997), Okumura *et al.* (1998), e Costello *et al.* (2002) em catalisadores preparados a partir de precipitação-deposição. Este método seria preferível quando se usa o ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como precursor (KUNG *et al.*, 2003). Por outro lado, o pH de síntese, a concentração de cloro residual e a temperatura de calcinação seriam as variáveis mais pertinentes a este método (RIBEIRO, 2008).

Venezia *et al.* (2005) também estudaram o impacto dos diferentes métodos de preparação na atividade catalítica de ouro suportado em céria (Au/CeO_2) ao prepararem esses catalisadores por três diferentes técnicas: a precipitação-deposição (PD), visando melhor interação ouro-suporte; o método da dispersão de átomos metálicos solvatados (SMAD, do inglês *solvated metal atom dispersion*), para obter partículas menores e com distribuição de tamanho mais estreita; e a co-precipitação (CP), garantindo dispersão mais homogênea. As amostras preparadas por PD e CP foram secas à 120 °C sob corrente de ar. O catalisador co-precipitado foi, em seguida, calcinado a 400 °C. O método SMAD foi realizado em banho de nitrogênio líquido e ao final, o material foi calcinado a 400 °C. Os catalisadores preparados por SMAD e PD tiveram carga de 3% ouro, em massa (m/m), enquanto o catalisador sintetizado por CP teve carga de 10% m/m, todos obtidos com o auxílio da espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES, do inglês *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*).

As amostras sintetizadas por Venezia *et al.* (2005) foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR, do inglês *temperature programmed reduction*), à espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e a testes catalíticos com a reação de oxidação do CO. Os autores observaram que o catalisador tratado a temperatura mediana (120°C) apresentou somente ouro iônico nas formas mono e trivalente (Au^{1+} e Au^{3+}) em sua superfície, e, atividade elevada em temperatura ambiente (28 °C). Além disso, ao compararem os catalisadores preparados por diferentes técnicas, sugeriram que a elevada atividade não estaria ligada ao tamanho diminuto das partículas de ouro obtidas por SMAD, como esperado, mas sim à forte interação do ouro catiônico com a céria, obtida pelo método de precipitação-deposição. Essa forte interação promoveria o enfraquecimento das ligações Ce-O, promovendo a redutibilidade do oxigênio superficial da céria, o que, para uma reação que necessita de oxigênio disponível na superfície catalítica, como é o caso da oxidação do CO, é benéfico pois o oxigênio da céria poderia ser usado para formar CO_2 . Vale ressaltar, que, por outro lado, um aumento muito grande

desta redutibilidade poderia levar à rápida desativação do catalisador, visto que este não conseguiria repor as vacâncias de oxigênio.

Em relação à importância do **ouro catiônico**, o trabalho de Hutchings *et al.* (2006) avaliou catalisadores de ouro suportado em um óxido de ferro, 5% Au/Fe₂O₃ (m/m), preparados por co-precipitação sob pH 8,2 e secos ou calcinados sob diferentes condições, na reação de oxidação do CO. Para tal, as amostras foram submetidas a análises como as de XPS, espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica, e testes catalíticos. As análises de XPS das amostras expostas aos regimes de secagem à 120 °C ou calcinação à 400 °C, feitas por Hutchings e colaboradores, mostraram uma correlação entre a conversão de CO e a energia de ligação (BE) do Au (4d_{5/2}) (**Figura 2.3**).

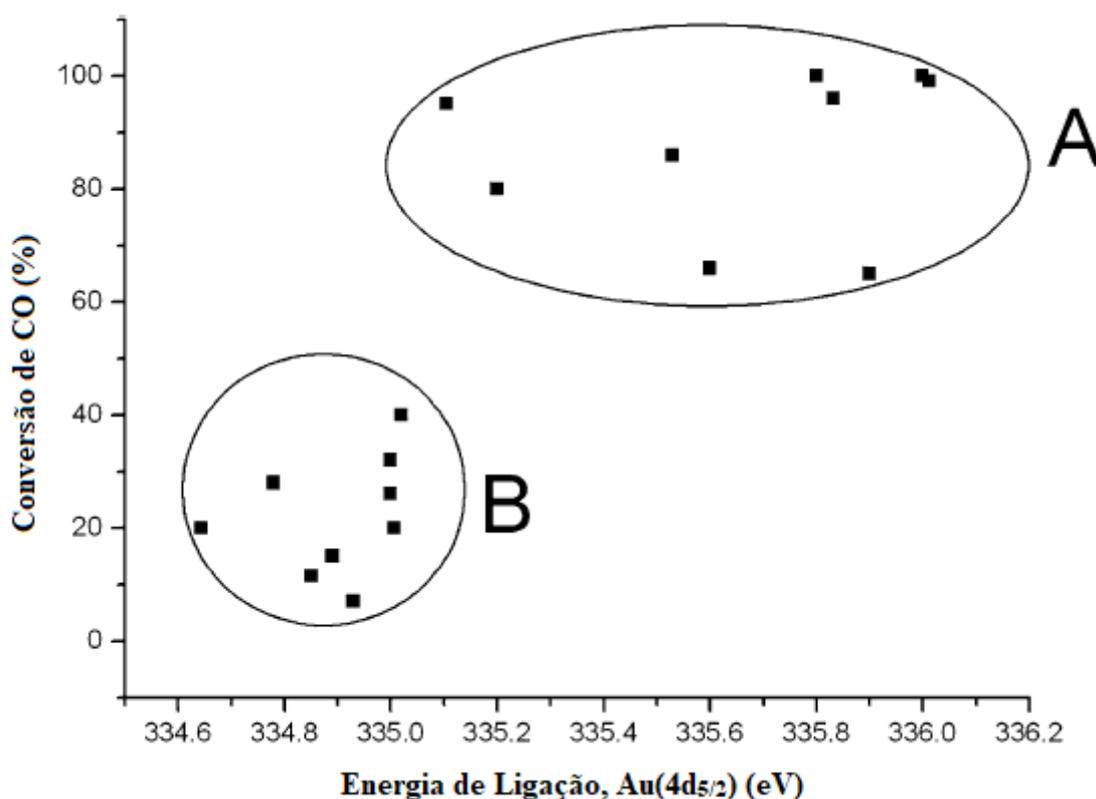


Figura 2.3 – Correlação entre conversão de CO e BE do Au(4d_{5/2}). Adaptado de HUTCHINGS *et al.*, 2006.

Foram identificados dois agrupamentos dos valores de conversão de CO: o primeiro associado ao grupo mais ativo (A), com energias de ligação mais altas (nesse grupo os catalisadores foram calcinados em baixas temperaturas), e o segundo, associado aos menos ativos (B) com baixa energia de ligação (grupo de catalisadores calcinados em

altas temperaturas). Já as análises relativas à Au(4f) indicaram a presença de mistura de ouro metálico e ouro iônico no grupo mais ativo, e ouro metálico no grupo menos ativo.

Deste modo, Hutchings *et al.* (2006) levantaram duas hipóteses para explicar o efeito de inversa-proporcionalidade da conversão com a temperatura de calcinação. Na primeira, a calcinação levaria a sinterização de partículas, logo o aumento do tamanho das partículas de ouro diminuiria a energia de ligação citada acima. Na segunda hipótese, o catalisador mais eficiente conteria uma proporção maior de ouro catiônico, o menos eficiente possuiria maior quantidade de ouro metálico, sendo a diferença de energia relacionada à carga das espécies de ouro. Análises de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM, do inglês *scanning transmission electron microscopy*) e de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*) indicaram diâmetro médio de 3,8 nm, para o grupo mais ativo, e de 8,2 nm, para o menos ativo, corroborando à primeira hipótese. Por outro lado, as medidas de XAS confirmaram a segunda hipótese.

Por fim, para comprovar essas hipóteses, os autores colocaram em teste catalítico dois grupos de amostras com partículas de ouro de diâmetro médio de aproximadamente 3,8 nm, um contendo somente ouro metálico, e outro, caracterizado por Mössbauer, com maior teor de ouro trivalente. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que as amostras com ouro metálico possuíam baixa atividade ou nula, enquanto as outras mantinham atividade elevada na conversão de CO à CO₂ a temperatura ambiente por diversas horas, evidenciando, assim, que o ouro catiônico desempenha papel importante nessa reação.

Os resultados demonstraram, a priori, que o tratamento térmico ao qual o catalisador é sujeito pode controlar a atividade catalítica para a oxidação do CO, observando a tendência de a atividade diminuir à medida que temperatura de calcinação aumentou, sendo os maiores valores de atividade associados às amostras secas à 120 °C, e os menores valores às calcinadas a 400 °C. Resultado compatível com alguns resultados da literatura, reportados por Kung *et al.* (2003), que notaram que alguns catalisadores de ouro suportado apresentam melhores resultados de atividade quando calcinados ou secos a temperatura branda (100 a 200 °C). Esses resultados foram observados para ouro suportado em óxidos de ferro (HODGE *et al.*, 2002), titânio (BOCCUZZI *et al.*, 2001) e manganês (LEE *et al.*, 2001).

Han et al. (2010) compararam diferentes metodologias para suportar ouro em céria, verificando a influência de alguns parâmetros de preparo, como o pH e a técnica utilizada, e obtiveram resultados promissores ao modificarem o método PD, ajustando o pH de 10, tradicionalmente reportado na literatura para catalisadores suportados em céria, para 8. Para entender o efeito desta mudança do pH faz-se necessário entender o papel desta variável na deposição do ouro (**Figura 2.4**). Um dos principais papéis do pH é a transformação das espécies de ouro $[\text{AuCl}_4]^-$ para o complexo do tipo $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$, sendo x dependente do valor de pH (LEE e GAVRIILIDIS, 2002; RIBEIRO, 2008).

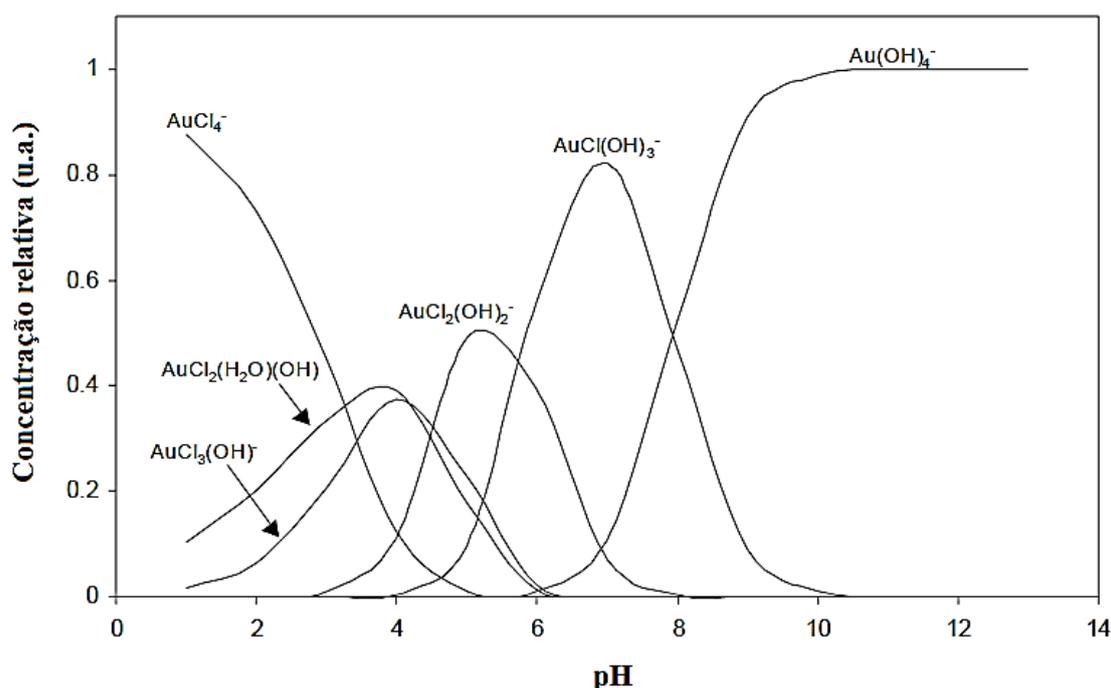


Figura 2.4 – Concentração relativa de equilíbrio de formação de diversos complexos de ouro a partir de solução de ácido cloroáurico em diferentes pHs. Adaptado de LEE e GAVRIILIDIS, 2002.

Em meio ácido, o precursor de ouro forma complexos com proporções mais elevadas de íons cloreto. Em meio próximo a neutralidade há uma equivalência dos grupos cloreto e hidroxila presentes no complexo, e em pH básicos os grupos hidroxila são os mais presentes no complexo de ouro. Esses complexos são formados a partir do precursor de ouro e se adsorvem na superfície do catalisador formando, idealmente, as espécies $\text{Au}(\text{OH})_3$ que são precursoras das nanopartículas de ouro. (LEE e GAVRIILIDIS, 2002; RIBEIRO, 2008). A presença de cloreto é indesejada, uma vez que, este ânion aumenta a mobilidade das partículas de ouro na superfície do suporte, levando à sinterização com o aumento da temperatura (OH *et al.*, 2002). Sendo assim, manter pH próximos a 10 é mais desejável, para minimizar o teor de cloro na superfície do

catalisador. A mudança do valor do pH de 10 para 8, por sua vez, pode ser justificado pelo ponto isoelétrico da amostra utilizada por Han e colaboradores como suporte, visto que, é melhor manter o pH entre 7 e 8 ao depositar o ouro em certos óxidos (WOLF; SCHÜTH, 2002).

Em pH menor, haveria menor hidrólise da ligação Au-Cl, e a superfície do óxido estaria positivamente carregada atraindo mais ânions cloroáuricos, levando à deposição de maiores cargas de ouro e maior concentração de íons cloretos, que aumentam a mobilidade do ouro na superfície, levando a partículas maiores de ouro e à maior tendência à sinterização (OH *et al.*, 2002). Por outro lado, em pH acima do ponto isoelétrico do óxido, a superfície estaria mais negativamente carregada, levando à deposição de menores cargas de ouro, concentração de íons cloreto, mobilidade e partículas de ouro. Existe, assim, uma faixa estreita de pH específico ao suporte utilizado na qual será depositado ouro suficiente, com o mínimo de íons cloreto (BAES JUNIOR; MESMER, 1976). Por fim, isso justificaria a adição de duas etapas de lavagem da amostra com soluções de amônia (4 mol.L^{-1}) e água deionizada, que serviram para eliminar os íons de cloreto residuais e em seguida os cátions amônio adsorvidos na superfície catalítica (HANS *et al.*, 2010), obtendo assim uma boa deposição, que ocorreria a pH 8, mas mantendo o teor de cloreto superficial baixo. De forma genérica, percebe-se que o pH utilizado impactará no teor de deposição do ouro e de outros compostos, como hidróxidos e cloretos, que podem influenciar a atividade catalítica.

Além do efeito do pH na técnica de precipitação-deposição do ouro, os resultados de Hans e colaboradores também apontam que os catalisadores mais ativos na oxidação de CO possuíam ouro na forma metálica e catiônica. Sendo observada por XPS a presença de três espécies de ouro, Au^0 , Au^+ e Au^{3+} , onde o ouro monovalente seria a espécie ativa dominante. Os autores teorizaram que, durante a reação, Au^{3+} poderia ser reduzido a Au^+ , aumentando a atividade catalítica.

Também visando verificar a influência das condições de preparo do catalisador, Li *et al.* (2010) prepararam uma série de catalisadores de Au/CeO₂ com composição de ouro variando de 0,06 a 0,09% (m/m), pelo método de precipitação-deposição, para aplicação na reação de oxidação catalítica do CO. Os materiais foram caracterizados por fisissorção de N₂, difração de raios X (DRX), HRTEM, XPS e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier-transform infrared*

spectroscopy). Os resultados da influência do pH na deposição do ouro foram compatíveis com os apresentados por Han *et al.* (2010). Li e colaboradores também perceberam que o pH da suspensão contendo o suporte deve ser elevado previamente à adição da solução de ouro para melhorar as propriedades físico-químicas do catalisador que favorecerão o desempenho catalítico, segundo eles, esta correção do pH levaria a menores teores de cloreto, e por consequência menores razões de $\text{Au}^{\text{n+}}/\text{Au}^0$. O excesso de ouro catiônico foi tido como prejudicial à atividade catalítica, pois promoveria muito a mobilidade de oxigênio, criando muitas vacâncias, inicialmente benéfico à reação, mas que dificultaria a regeneração desses oxigênios perdidos, encurtando a longevidade do catalisador. Os catalisadores mais ativos apresentaram ouro na forma metálica e catiônica, também em concordância com os resultados de Han *et al.* (2010). Os autores ainda mencionaram o papel de espécies derivadas de água adsorvidas na superfície catalítica, principalmente, na forma de grupos hidroxila (-OH). Esses em proporções adequadas facilitariam a oxidação de CO, impediriam a formação de carbonatos estáveis e promoveriam a mobilidade de oxigênio. Entretanto, em excesso poderia bloquear sítios de adsorção de CO.

Collins *et al.* (2007) e del Río *et al.* (2014) utilizaram a técnica de precipitação-deposição modificada, substituindo o hidróxido de sódio (NaOH) por ureia ((NH)₂CO) como agente precipitante, para depositar ouro (teores de 3 e 2,6% m/m) com elevada dispersão sobre suporte de óxido misto de cério e zircônio (Ce_{0,62}Zr_{0,38}O₂), mantendo o pH entre 8 e 8,5. Essa modificação da técnica de PD foi reportada pela primeira vez por Hermans e Geus (1979), e visa diminuir o teor de cloreto superficial que poderia ser depositado no suporte. Essa metodologia requer o aquecimento (acima de 50 °C) da suspensão aquosa contendo o suporte e ureia, para que ocorra a hidrólise da ureia, formando dióxido de carbono (CO₂), amônio (NH₃⁺) e hidroxila (OH⁻), e é aplicável aos mesmos suportes usados na PD com hidróxido de sódio (OLIVERIA, 2009). Por outro lado, argumenta-se que a ureia favorecia uma distribuição de tamanho de partículas excessivamente ampla (HARUTA, 2006; RIBEIRO, 2008).

Collins *et al.* (2007) estudaram o efeito do tratamento de redução com hidrogênio e oxidação com oxigênio das amostras previamente à adsorção de CO. Os resultados de FT-IR mostraram fortes indícios de que durante o tratamento redutivo as moléculas de hidrogênio e CO competiriam por sítios de adsorção no material catalítico. Por outro lado, o tratamento com oxigênio poderia causar o efeito de “*spillover*”, onde as espécies

adsorvidas no metal migrariam para o suporte, o que poderia reduzir as vacâncias de oxigênio e inibir certos caminhos reacionais. Deste modo, os autores recomendam uma etapa de purga ou a realização do tratamento oxidante a temperaturas amenas e vazões moderadas de oxigênio. Ribeiro (2008) também observou o efeito do tratamento com hidrogênio (redução da superfície catalítica) e oxigênio (oxidação da superfície catalítica) prévio à reação de oxidação de CO em catalisadores de ouro suportado em Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados por PD com hidróxido de sódio. O autor concluiu que o impacto do tratamento depende fortemente do tipo de suporte utilizado. Para suportes de óxidos não redutíveis (não participam da reação) o tratamento com hidrogênio (reduzitivo), mostrou-se o mais eficiente, enquanto para catalisadores com suportes de óxidos redutíveis (ativos na reação) o processo com oxigênio (oxidativo), é o mais adequado.

Del Río *et al.* (2014), por sua vez, investigaram a reversibilidade da desativação de catalisadores de ouro suportado na reação de oxidação do CO. Os autores reportaram que o CO adsorveria em sítios de ouro neutros (Au^0) e negativamente carregados (Au^{n-}). O sítio neutro com CO adsorvido ($\text{Au}^0\text{-CO}$), após introdução de oxigênio no sistema, seria oxidado a sítio positivamente carregado ($\text{Au}^{n+}\text{-CO}$), e em seguida, o CO seria oxidado lentamente a dióxido de carbono (CO_2). O CO adsorvido aos sítios de ouro negativamente carregados ($\text{Au}^{n-}\text{-CO}$) são oxidados rapidamente a CO_2 . Uma vez presente no meio reativo, o dióxido de carbono retardaria a oxidação do $\text{Au}^{n+}\text{-CO}$. Essa inibição seria atribuída a uma adsorção competitiva do CO_2 e do O_2 nas vacâncias de oxigênio presentes na interface ouro–suporte. Ao adsorver-se nessas vacâncias, o CO_2 formaria carbonatos que obstruíram a reposição de oxigênio ao material catalítico. Desta forma, seria necessária a modificação do catalisador para inibir a adsorção de CO_2 , por exemplo, com a presença de grupos hidroxila, citados por Li *et al.* (2010), que impediria a formação de carbonatos irreversíveis.

Ilieva *et al.* (2015) também suportaram ouro em um óxido misto de cério, mas neste caso, modificado com ferro ($\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$), onde x representa o teor de ferro inserido na céria, para a redução de NO por CO. Os teores de ferro estudados foram 5, 10 e 20%, sendo estes óxidos preparados por mistura mecânica (MM) ou por impregnação (IM). O difratograma de DRX revelou a formação de duas fases separadas, fluorita (CeO_2) e hematita (Fe_2O_3), para o suporte preparado por IM com 20% de Fe e para todos os suportes preparados por MM. Um teor de 3% de ouro foi suportado nos óxidos mistos

por PD, em pH 7 e utilizando K_2CO_3 como agente precipitante. Os autores identificaram um pico de ouro (111) de baixa intensidade em todas as amostras preparadas por IM, tendo tamanho médio de partícula estimado em 7 nm, enquanto nas amostras feitas por MM, o tamanho foi inferior a 4, ou indetectável por DRX. Todas as amostras foram calcinadas a 400 °C. Os resultados dos testes catalíticos demonstraram que estes catalisadores são ativos à reação de redução de NO por CO. Os autores observaram também, que o aumento do teor de Fe resultou na diminuição da seletividade de N_2 , aumentando a formação de N_2O , como produto da redução do NO. O catalisador preparado por IM com 5% de ferro apresentou os melhores resultados, com 100% de seletividade por N_2 à 250 °C, demonstrando aplicabilidade prática.

Em suma, é possível atribuir a variabilidade da reatividade de catalisadores de ouro a quatro fatores: tamanho das partículas; interação ouro–suporte; presença de espécies de ouro não-metálico; e presença de outras espécies na superfície catalítica. Esses fatores, por sua vez, podem ser controlados, principalmente pela técnica de preparo do catalisador, e suas variáveis, e o tratamento a ele dado.

Como foi discutido nesta seção, a técnica para suportar o ouro no óxido pode impactar na distribuição de tamanho das partículas e na interação ouro–suporte. Já as variáveis, pH e temperatura de calcinação, da técnica aplicada podem influenciar na carga de ouro suportada, nas espécies de ouro presentes nas partículas, e nas espécies de superfície, como cloretos e hidroxilas, que tem ligação direta com a estabilidade do catalisador. Por fim, a escolha de um tratamento oxidativo ou redutivo prévio aos testes catalíticos pode provocar, principalmente, a mudança do estado de oxidação da superfície catalítica, alterando assim, os sítios disponíveis à reação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados dos principais reagentes utilizados nas sínteses dos materiais descritos no presente trabalho estão listados abaixo (**Tabela 3.1**).

Tabela 3.1 – Dados dos reagentes e das soluções preparadas.

Reagente	Origem	Formula Química	Pureza (%)	Concentração da Solução (mol.L ⁻¹)
Nitrato de Cério	Aldrich	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,0	0,4
Nitrato de Ferro	Acros	Ce(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99,0	0,1
Ácido Cítrico	Vetec	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	0,5
Etilenoglicol	Tedia	C ₂ H ₆ O ₂	99,0	--
Ácido Tetracloroáurico	Aldrich	HAuCl ₄ .3H ₂ O	99,9	393,8
THPC	Aldrich	(HOCH ₂) ₄ P ⁺ Cl ⁻	----	190,6
Hidróxido de Sódio	Vetec	NaOH	99,0	40,0
Ácido Sulfúrico	Vetec	H ₂ SO ₄	95,0	98,0

3.1. Síntese dos óxidos mistos de cério e ferro

Para a síntese de cerianita (CeO₂) e hematita (Fe₂O₃) utilizou-se o método de Pechini, baseado na metodologia descrita por Brackmann (2016) no preparo dos óxidos mistos de cério e ferro. A cerianita e a hematita foram utilizados como padrões nas análises de XPS. Para tal, preparam-se soluções aquosas de nitrato de cério (Ce(NO₃)₃.6H₂O), nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃.9H₂O), e ácido cítrico (AC).

A síntese dos materiais consistiu em misturar o ácido cítrico (0,5 mol.L⁻¹) à solução de céria ou à solução de óxido de ferro sob vigorosa agitação em temperatura ambiente. A quantidade de ácido foi calculada para atender a razão molar de 1,1 entre o AC e a os íons trivalentes de cério ou ferro presentes. Essa razão de 1,1 representa um excesso de 10% do ácido em relação aos cátions, de forma a garantir a total complexação dos íons desses metais pelo ácido cítrico. Ainda sob agitação, a mistura foi aquecida por 30 min a 60 °C.

Em seguida, adicionou-se etilenoglicol (EG) à solução em quantidade suficiente para manter uma razão de 3:2 entre AC e EG. Após a adição de etilenoglicol elevou-se a

temperatura da mistura a 90 °C, que foi mantida por 3 horas. Neste período, ocorreu a reação de poliesterificação do complexo metálico pelo etilenoglicol adicionado, resultando em uma resina polimérica e água. Visando eliminar a água produzida durante esta reação, a resina foi seca em estufa a 110 °C por 12 horas.

A resina seca foi macerada com graal e pistilo para então ser calcinada. Durante a etapa de calcinação a resina polimérica foi submetida a duas rampas de aquecimento objetivando a formação dos óxidos desejados. Na primeira rampa a temperatura foi elevada a 300 °C sob taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, e mantida por 30 minutos, sendo em seguida, elevada a 500° C (1 °C.min⁻¹) e mantida por 5 horas.

3.2. Síntese de nanopartículas de ouro

3.2.1. Método coloidal

Uma das técnicas selecionadas para a deposição de ouro sobre o suporte foi a imobilização por sol, ou **método coloidal** (MC). A principal característica e vantagem dessa técnica é produzir sistemas com estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas (DUFF; BAIKER; EDWARDS, 1993a). O teor nominal de ouro foi de 0,2% m/m em relação ao suporte. O óxido misto utilizado como suporte foi o Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}, que, segundo Brackmann (2016), obteve os melhores resultados nos testes catalíticos para a reação de redução de NO por CO. A escolha do percentual mássico de ouro, por sua vez, visa estabelecer uma relação entre a carga de ouro e a atividade catalítica, diferindo-se do 1% de carga de ouro usado por Brackmann (2016) em seus ensaios.

A imobilização por sol consiste na síntese das nanopartículas de ouro segundo a metodologia de Duff, Baiker e Edwards (1993b) e na deposição dessas sobre o suporte. A primeira etapa consiste na redução do cátion trivalente de ouro em solução aquosa a ouro metálico na forma de agregados de tamanho diminuto dispersos no solvente, formando uma solução coloidal aquosa (hidrossol).

Para isso, em um béquer foram adicionados, à temperatura ambiente e sob agitação vigorosa, 44 mL de água deionizada, 3 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH, 100 mmol.L⁻¹), e 1 mL de cloreto de tetraquis(hidroxi metil)fosfônio (THPC, 50 mmol.L⁻¹). Após dois minutos sob agitação, adicionou-se à mistura 2 mL de solução de ácido cloroáurico (HAuCl₄.3H₂O, 25 mmol.L⁻¹).

O THPC é sal organofosforado, $P(CH_2OH)_4Cl$, disponível comercialmente em solução aquosa, e tem o papel de reduzir o ouro catiônico e estabilizar as nanopartículas formadas em solução, evitando a coagulação dessas. Duff, Baiker e Edwards (1993a) propuseram que este sal, na presença de hidroxilas (meio básico) e água, libera formaldeído (CH_2O) e hidrogênio (H_2), sendo o último o real agente redutor do ouro trivalente. Já segundo Hueso *et al.* (2013), o formaldeído também desempenharia papel redutor.

Após o preparo do sol de ouro, a mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos, sendo, em seguida, acidificado com H_2SO_4 a pH 2 sob agitação por mais 10 minutos, garantindo a completa redução do ouro catiônico a ouro metálico (BRACKMANN, 2016). O sol foi mantido ao abrigo da luz, evitando que esta interferisse na formação das nanopartículas de ouro (RIBEIRO, 2008).

A segunda etapa consistiu na deposição das nanopartículas de ouro sobre o óxido misto, baseando-se no procedimento de deposição descrito por Grunwaldt *et al.* (1999). Para isso, preparou-se uma suspensão do óxido misto (1% m/m) em água deionizada acidificada a pH 2, mantendo-a sob intensa agitação.

A solução coloidal de ouro preparada na primeira etapa foi então adicionada à suspensão do óxido misto. Esta mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos ao abrigo da luz. O próximo passo foi a filtração a vácuo da mistura em suspensão por intermédio de uma membrana filtro de celulose (tamanho de poro de $0,45 \mu m$) e lavagem do retido com água deionizada por três vezes. A amostra retida e lavada na filtração foi seca em estufa a vácuo a $50 \text{ }^\circ C$ por 12 horas.

As amostras preparadas segundo o método coloidal – denotadas nos resultados pelo teor pretendido de ouro seguido da sigla MC – foram calcinadas a $200 \text{ }^\circ C$ ou $400 \text{ }^\circ C$ por 3 h em ar estático (mufla) a fim de comparar o efeito da temperatura de calcinação.

3.2.2. Método da precipitação-deposição

Essa técnica foi descrita pela primeira vez por Haruta e colaboradores (1993), e consiste na precipitação do hidróxido insolúvel de um metal, no caso deste trabalho o hidróxido de ouro, na superfície do suporte, neste caso o óxido misto de cério e ferro. Para tal, $Au(OH)_3$ é formado com o aumento do pH de uma solução contendo o precursor ácido cloroáurico, com o auxílio de hidróxido ou carbonato de sódio (HARUTA *et al.*,

1993). É proposto na literatura que a precipitação do $\text{Au}(\text{OH})_3$ ocorreria preferencialmente sobre defeitos do suporte, que atuariam como pontos de nucleação. O ouro depositado nestes defeitos teria forte interação com o suporte (AKITA *et al.*, 2001; BAMWENDA *et al.*, 1995; TSUBOTA *et al.*, 1995), sendo essa, a principal característica da técnica de **precipitação-deposição** (PD). Esse método passou a ser amplamente utilizado no preparo de ouro suportado em óxidos metálicos, dessa forma, foram desenvolvidos vários estudos que buscavam adequar o pH, a temperatura de secagem ou calcinação, o agente precipitante e as etapas de lavagem da amostra à finalidade do catalisador (BAMWENDA *et al.*, 1997; COLLINS *et al.*, 2007; COSTELLO *et al.*, 2002; 1997; HAN *et al.*, 2010; ILIEVA *et al.*, 2015; LEE; GAVRIILIDIS, 2002; LI *et al.*, 2010; OKUMURA *et al.*, 1998; RIBEIRO, 2008; DEL RÍO *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2016; VENEZIA *et al.*, 2005).

No presente trabalho, a adição do ouro sobre o suporte (CeFe20%) foi realizada pelo método da precipitação-deposição segundo a metodologia de Ribeiro (2008). Utilizou-se a solução do ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 25 mmol.L⁻¹), como precursor de ouro, e a solução de hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 mol.L⁻¹), como agente precipitante. Para tal, foi preparada uma suspensão do óxido misto (1% m/m) em água deionizada, aquecida a 70 °C sob vigorosa agitação. Enquanto isso, o pH foi ajustado entre 8-9 da solução de ouro com a solução de NaOH. A solução de ouro com quantidade de precursor suficiente para obter-se o teor de ouro desejado – 1% ou 0,2% m/m – considerando que 60% do conteúdo de ouro seria depositado. Em seguida, a solução de ouro foi adicionada à suspensão do suporte em agitação. A solução de NaOH foi gotejada na mistura final visando corrigir o pH entre 8-9. Após o ajuste do pH, a mistura foi mantida sob agitação e o aquecimento por 2 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a vácuo por intermédio de uma membrana filtro de celulose (tamanho de poro de 0,45 µm) e lavada, segundo a metodologia de Hans *et al.* (2010), com solução de amônia (NH_4OH , 4 mol.L⁻¹) para retirar os íons cloreto (Cl^-) por intermédio de troca iônica e, em seguida, com água deionizada para remover os íons amônio (NH_4^+) da etapa anterior. O filtrado foi seco em estufa a vácuo a 50 °C por 12 horas.

As amostras preparadas por precipitação-deposição – denotadas nos resultados pelo teor pretendido de ouro seguido da sigla PD – foram calcinadas a 200 °C ou 400 °C por 3 h em ar estático buscando comparar o efeito da temperatura de calcinação.

3.3. Tratamento dos catalisadores antes dos testes catalíticos

Avaliou-se a influência de diferentes pré-tratamentos sobre o desempenho dos catalisadores Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O₂ na reação de redução de NO com CO, variando a temperatura do pré-tratamento e a atmosfera reativa. Sucintamente, 150 mg de amostra foi submetida a fluxo de hélio a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura desejada, mantendo esta temperatura final constante por determinado tempo a fim de garantir a remoção de compostos adsorvidos sobre a superfície do catalisador. Em seguida, a amostra foi submetida a fluxo de hidrogênio (tratamento de redução) ou oxigênio (tratamento de oxidação). Por fim, a amostra recebeu fluxo de hélio na mesma temperatura, sendo resfriada a temperatura ambiente sob hélio. Os detalhes de cada tratamento estão detalhados abaixo (**Tabela 3.2** – **Tabela 3.4**).

Tabela 3.2 – Tratamento prévio de redução. Adaptado de BRACKMANN, 2016.

Etapa	Atmosfera de tratamento	Vazão (mL min ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura final (°C)
1	He	40	60	350
2	H ₂	60	60	350
3	He	40	60	350
4	He	40	--	--

Tabela 3.3 – Tratamento prévio de redução. Adaptado de COLLINS *et al.*, 2007; ILIEVA *et al.*, 2016.

Etapa	Atmosfera de tratamento	Vazão (mL min ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura Final (°C)
1	He	40	15	200/400
2	H ₂	40	30	200/400
3	He	40	15	200/400
4	He	40	resfriamento	ambiente

Tabela 3.4 – Tratamento prévio de oxidação. Adaptado de COLLINS *et al.*, 2007; ILIEVA *et al.*, 2016.

Etapa	Atmosfera de tratamento	Vazão (mL min ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura Final (°C)
1	He	40	15	200/400
2	O ₂	40	30	200/400
3	He	40	15	200/400
4	He	40	resfriamento	ambiente

3.4. Caracterização dos catalisadores

3.4.1. Difractometria de raios X (DRX)

As amostras sintetizadas por Brackmann (2016) foram submetidas a análises de DRX, visando verificar a estabilidade estrutural dessas. Além disso, as novas amostras sintetizadas tiveram suas estruturas cristalinas identificadas por esse método. Para tal, utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). 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. Utilizou-se da equação de Scherrer (**Equação 3.1**) para o cálculo dos tamanhos de cristalito (BOND, 1987).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\theta) \cdot L} \quad (3.1)$$

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

3.4.2. Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química, principalmente o teor de ouro, das amostras de catalisador foi determinada por FRX em equipamento Rigaku modelo *Primini* equipado com tubo de raios X com alvo de paládio (Pd). As amostras foram analisadas após serem calcinadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram feitas no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH – EQ/UFRJ).

3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico do precursor de ouro e dos catalisadores preparados foi estudado por intermédio de análise termogravimétricas (TGA) em equipamento Hitachi, modelo STA 7300. Aproximadamente 7 mg de amostra foram submetidas a aquecimento em uma corrente de ar sintética – $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 – e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O precursor de ouro foi aquecido até $400 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o restante das amostras foi aquecido até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.4. Dessorção à temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He)

A dessorção à temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He) foi empregada para observar a dessorção e decomposição de componentes presentes nos catalisadores estudados. As análises de TPD-He foram acompanhadas por um espectrômetro de massas, do tipo quadrupolar *Pfeiffer Vacuum*. Para tal, cerca de 150 mg de amostra foram colocados em um reator em “U”, alocado em um forno com controle de temperatura. A amostra foi então tratada em corrente de hélio ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriada a temperatura ambiente. Por fim, a análise se procedeu com o aquecimento das amostras até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma corrente de hélio de mesma vazão. Ao atingir $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura foi mantida por 30 min. Durante a análise diversos sinais foram acompanhados por espectrometria de massas (**Tabela 3.5**) em busca de dessorção de compostos de nitrogênio, carbono, enxofre, fosforo, cloro, oxigênio e hidrogênio.

Tabela 3.5 – Os principais sinais monitorados durante as análises de TPD-He sobre os catalisadores por espectrometria de massas.

Composto	Sinal monitorado (m/z)
He; H ₂	2
C	12
N; NH	14; 15
O; NH ₂	16
OH; NH ₃	17
H ₂ O	18
N ₂ ; CO	28
NO; NO ₂	30; 46
P; PO; PO ₂ ; PO ₃	31; 47; 63; 79
O ₂ ; S	32
Cl; Cl ₂	36; 38; 72
CO ₂ ; CO ₂ H	44; 45
SO ₂	64

3.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é, atualmente, a técnica mais frequentemente utilizada em catálise, visto que, fornece informações sobre a composição de superfície, os estados de oxidação desses elementos e, em alguns casos, a dispersão de uma fase sobre outra. O XPS baseia-se no efeito fotoelétrico, descrito por Einstein por volta do ano de 1905, no qual um átomo absorve um fóton (energia do fóton definida por $h\nu$, i.e., o produto da constante de Planck pela frequência da radiação utilizada) e a consequência direta disso é que um elétron de valência, ou de camadas mais internas do átomo, com certa energia de ligação (E_b) é ejetado com energia cinética (E_k). Cada elemento possui um conjunto de energias de ligação característico, logo é possível determinar a composição elementar da superfície de um material por XPS. A energia de ligação não é somente específica a um átomo, mas dependente do estado químico do elemento, uma vez que, existe uma tendência de essa energia aumentar com o aumento do estado de oxidação (NIEMANTSVERDIET, 2007). Portanto, as amostras dos catalisadores antes e após a deposição de ouro foram analisadas no XPS, buscando determinar se a composição de superfície e o estado de oxidação são alterados de acordo com o método e o teor de ouro empregados. As análises foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisa em Física (CBPF).

As amostras na forma de pó foram depositadas sobre a superfície de uma fita adesiva de carbono, buscando recobri-la por completo. Os experimentos com XPS foram realizados em uma câmara de vácuo ultra-alto (abaixo de 10^{-7} Pa) equipada com um analisador hemisférico (HSA) de elétrons SPECS, do tipo PHOIBOS 150. Para todos os resultados apresentados foram usadas uma das duas fontes de raios X: anodo de alumínio (Al-K α) monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV); ou um anodo de magnésio (Mg-K α) não-monocromática ($h\nu = 1253,6$ eV). Enquanto a energia de passagem (E_{pass}) do espectrômetro de 15 eV, resultado em largura-à-meia-altura (*full-width-half-maximum*, FWHM) de 0,7 eV (Al-K α) ou 0,85 eV (Mg-K α) para o padrão (lâmina de ouro preparada por *sputtering*). Devido ao carregamento dos espectros, usou-se a linha de um padrão de carbono (C 1s) em 284,6 eV como referência para a calibração. Foi empregada uma varredura para o espectro geral. Nos espectros de alta resolução foi utilizada um passo de 0,01-0,02 eV. Os espectros de XPS foram adquiridos sequencialmente após ciclos de pulverização (*gentle sputtering*) com argônio ionizado, Ar⁺ (5×10^{-7} mbar Ar, 1 kV, 1 μ A/cm², intervalos de 10 a 15 s) para remoção de hidrocarbonetos.

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

A análise de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) baseia-se na reflexão difusa de radiação eletromagnética na região do infravermelho pela superfície do material submetido a ela. Esta técnica permite a identificação de subprodutos na superfície reativa, espécies intermediárias e gasosas, assim como obter informação acerca das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores durante uma reação química (SCHMAL, 2011). Na refletância difusa, as amostras podem estar na forma de pó, diferente de outras técnicas no espectro do infravermelho, como a transmitância. Além disso, esta técnica também se difere de outras técnicas que se utilizam da radiação nesse espectro ao permitir a análise de partículas com dimensões maiores que o comprimento de onda da radiação utilizada (NIEMANTSVERDIET, 2007).

As análises de DRIFTS foram conduzidas em aparato Perkin Elmer, modelo spectrum 100, com detector MCT (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido, equipado com uma câmara de refletância difusa com geometria *Praying Mantis* da marca Harricks para análises DRIFTS e janela de KBr. Os espectros são realizados com um número de varreduras de 150, resolução de 4 cm^{-1} e faixa de análise de 4000 a 500 cm^{-1} .

Os objetivos das análises de DRIFTS foram observar a dessorção e ativação de grupos de superfície presentes no catalisador. A análise se procedeu de forma similar às análises de TPD-He, dessa vez, em $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio. Diferente das análises de TPD, os espectros de DRIFTS foram tomados a cada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ após 1 min em câmara fechada. O *background* utilizado foi o espectro do material em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). As amostras analisadas foram o suporte e os catalisadores com 1% de ouro preparados segundo o método coloidal (MC) e por precipitação-deposição (DP) ambos previamente calcinados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elevou-se o suporte até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto os catalisadores de ouro foram aquecidos até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5. Testes catalíticos

Os catalisadores em estudo foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva de NO empregando-se monóxido de carbono CO como agente redutor em reator

em “U” de vidro acoplado a um termopar a altura do leito catalítico, ambos inseridos em um forno resistivo com programador de temperatura do tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo).

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica seguindo a metodologia estabelecida por Brackmann (2016), nos quais, 75 mL.min⁻¹ de uma mistura equimolar contendo 0,5% (v/v) de cada um dos gases regentes percolam o meio catalítico – um reator de vidro tubo em U – contendo 75 mg de catalisador. Os gases reagentes são provenientes de misturas comerciais 1% NO/He e 5% CO/He (Linde Gases Industriais). A corrente de reagentes é composta por 37,5 mL.min⁻¹ da mistura comercial de 1% NO/He, 7,5 mL.min⁻¹ de 5% CO/He, e 30 mL.min⁻¹ de He, garantindo GHSV de 60.000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Previamente à reação, a amostra foi tratada segundo os diferentes tratamentos descritos anteriormente (vide **item 3.4**). Os testes foram realizados da temperatura ambiente a 350 °C em intervalos de 50 °C a partir da temperatura de 50 °C.

Os gases efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo *Shimadzu* GC-17A, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar *Carboxen*TM 1010 Plot, de dimensões 30 m por 0,53 mm. Nessa coluna os compostos N₂, NO, CO, N₂O e CO₂ foram separados com diferentes tempos de retenção (**Tabela 3.6**) utilizando-se de Hélio (He) como gás de arraste. A programação de temperatura do forno cromatográfico segue o descrito: 30 °C por 5 min; aquecimento até 120 °C (30 °C/min); 120 °C por 5 min. Somando 13 min de análise cromatográfica, após esse período, o forno é resfriado.

Tabela 3.6 – Tempos de retenção dos compostos analisados por cromatografia gasosa.

Composto	Tempo de retenção (min)
N ₂	2,80
NO	3,22
CO	3,42
CO ₂	9,05
N ₂ O	10,32

A injeção dos gases efluentes da reação no sistema cromatográfico deu-se da seguinte forma: a corrente de gás de saída do reator foi constantemente admitida em uma válvula de 6 vias, aquecida a 200 °C, onde preenche um loop de 2 mL e foi exaurida do

cromatógrafo; o gás de arraste He fluiu pela válvula por outro caminho e seguiu para a coluna capilar; durante a injeção a válvula foi movida para a posição de injeção; a amostra presente no loop foi carregada pelo gás de arraste para a coluna. A introdução da amostra na coluna foi realizada por um injetor aquecido a 200 °C.

A coluna admite vazão constante de 8 mL.min⁻¹ e o injetor operou em modo de divisão de amostra – ou Split – com a razão de 1:2 definida entre as vazões da coluna e de purga. Dessa forma, a vazão de gás de arraste (He) utilizado para diluir a amostra foi de 16 mL.min⁻¹. Ao fim, os compostos separados na coluna cromatográfica foram detectados por um TCD aquecido a 250 °C. A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados através do software Shimadzu GCsolutions.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difratometria de raios X (DRX)

4.1.1. DRX dos catalisadores de Brackmann (2016)

Os catalisadores preparados por Brackmann (2016), $\text{Ce}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$, e $1\% \text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, foram submetidos a análises de difração de raios X (DRX) a fim de verificar mudanças na estrutura cristalina desses materiais durante os 12 a 18 meses de armazenamento (**Figura-4.1**).

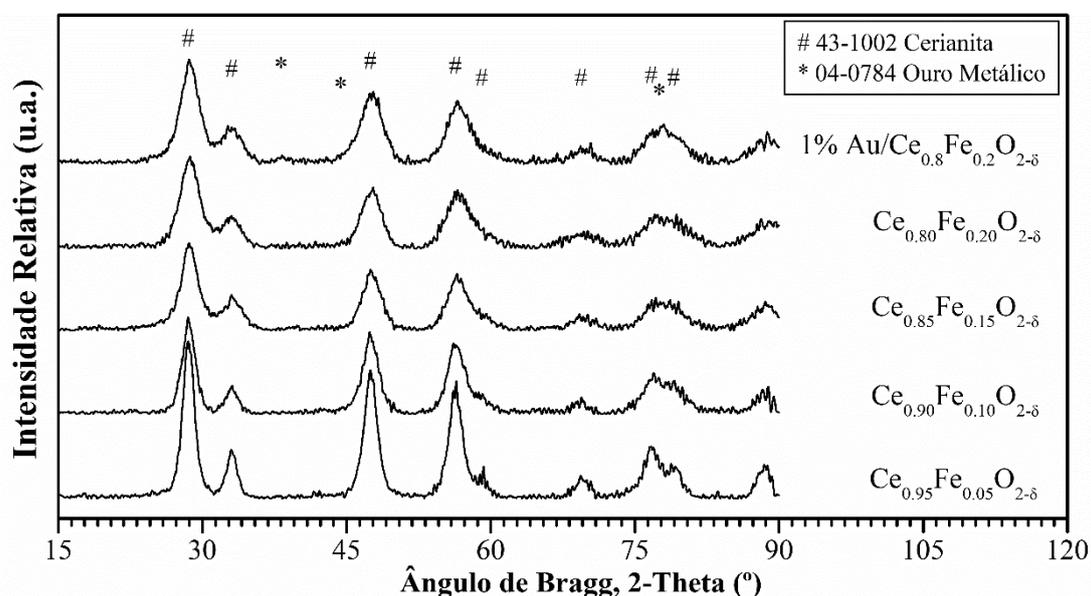


Figura 4.1 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores preparados por Brackmann (2016). Fonte: Autor, 2017.

Em todos os catalisadores citados houve correspondência com a fase cerianita (CeO_2 43-1002). Não foram identificados, porém, picos característicos de fases contendo ferro, o que corrobora com os resultados de Brackmann (2016) quanto à inserção dos átomos de ferro na estrutura do óxido de cério sem a segregação de fases. É possível observar um alargamento dos picos de difração à medida que a concentração de ferro inserido da estrutura da céria aumenta. No caso do catalisador com ouro ($1\% \text{Au}/\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$), não foi identificada fase relativa a este metal, indicando que o ouro está bem disperso em partículas muito pequenas. Também não foram identificadas fases de hidretos, hidróxidos, carbonatos ou outros compostos que demonstrassem a inserção de hidrogênio ou carbono na estrutura de CeO_2 .

Em seguida, os valores de tamanho médio de cristalito calculados por Brackmann (2016) foram comparados com os calculados a partir das análises feitas durante o presente trabalho (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1 – Comparação entre os valores de tamanho médio de cristalito.

Amostra	Tamanho de Cristalito Calculado (nm)	Tamanho de Cristalito (BRACKMANN, 2016) (nm)
Ce _{0,8} Fe _{0,2} O ₂	3,8	3,5
Ce _{0,95} Fe _{0,15} O ₂	4,4	4,3
Ce _{0,9} Fe _{0,1} O ₂	4,9	4,6
Ce _{0,95} Fe _{0,05} O ₂	5,8	5,6

Assim, foram calculados os valores de tamanho médio de cristalito referentes ao plano (111), pico de maior intensidade, do CeO₂, segundo a Equação de Scherrer (**Equação 3.1**), para cada catalisador. Os valores foram então comparados com os resultados obtidos por Brackmann (2016). Considerando os erros associados à técnica, é possível afirmar que os dois valores são similares, havendo uma variação média de 5% entre os dois valores, indicando que não houve uma alteração significativa das fases presentes nos catalisadores.

4.1.2. DRX dos óxidos de cério e ferro preparados

Uma nova amostra de óxido de cério foi sintetizada neste trabalho empregando-se a rota de Pechini, e submetida a análise de DRX (**Figura 4.2**).

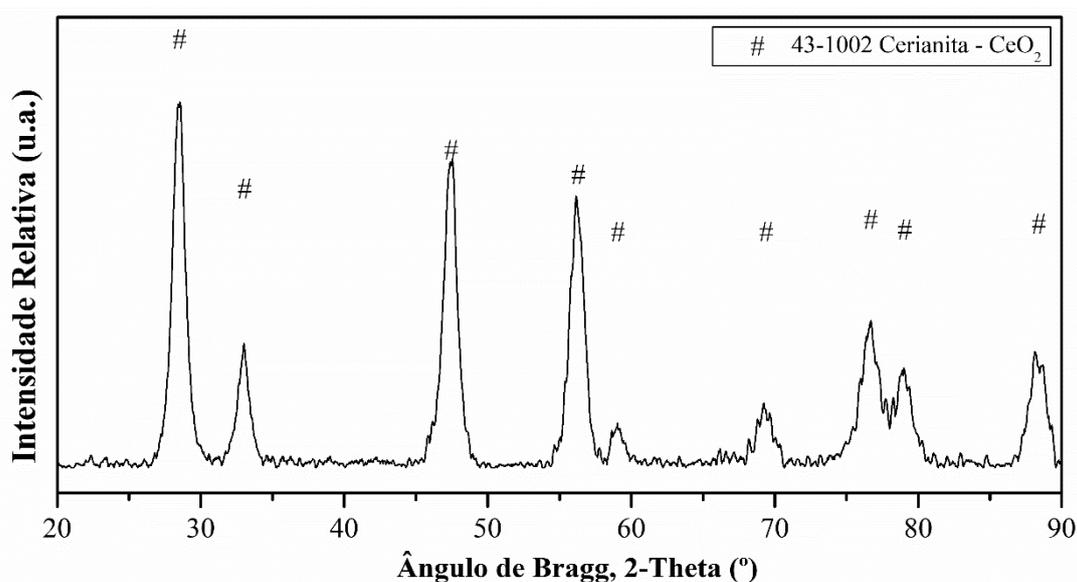


Figura 4.2 – Difratograma do óxido de cério preparado Fonte: Autor, 2017.

A mesma fase identificada para os óxidos mistos, cerianita (CeO_2 43-1002), foi observada no difratograma do óxido de cério preparado. O tamanho médio de cristalito calculado a partir do pico referente ao plano cristalográfico (111) foi de 8,0 nm. A amostra sintetizada por Brackmann (2016) apresentava tamanho médio de cristalito de 8,8 nm. Apesar da diferença de aproximadamente 9%, esse resultado indica que o método de Pechini para a síntese de óxidos é reprodutível.

Uma amostra de óxido de ferro, também preparada pelo método de Pechini, foi sintetizada. A partir do difratograma foi possível verificar que todos os picos correspondem à fase hematita (Fe_2O_3 33-0664), a qual possui ferro trivalente (Fe^{3+}) (Figura 4.3).

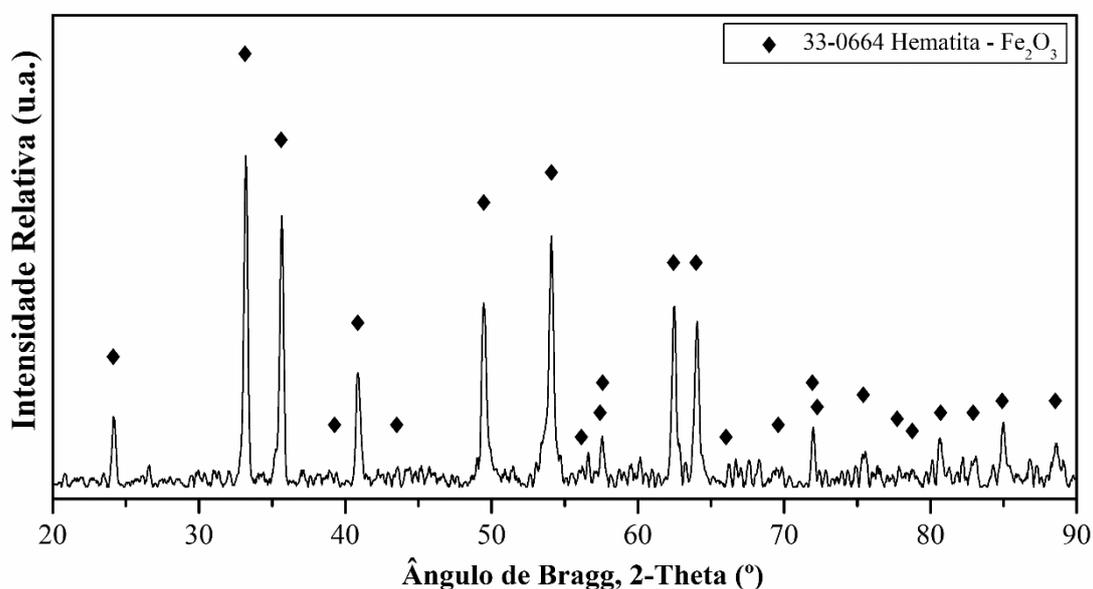


Figura 4.3 – Difratograma do óxido de ferro preparado. Fonte: Autor, 2017.

4.1.3. DRX dos catalisadores de ouro

Os catalisadores de ouro suportado em $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, preparados pelo método coloidal (MC) e por precipitação-deposição (PD), foram submetidos à análises de DRX (Figura 4.4). Avaliou-se as fases presentes nos catalisadores preparados com diferentes teores de ouro (0,2% e 1%) e calcinados à diferentes temperaturas (120, 200 e 400 °C).

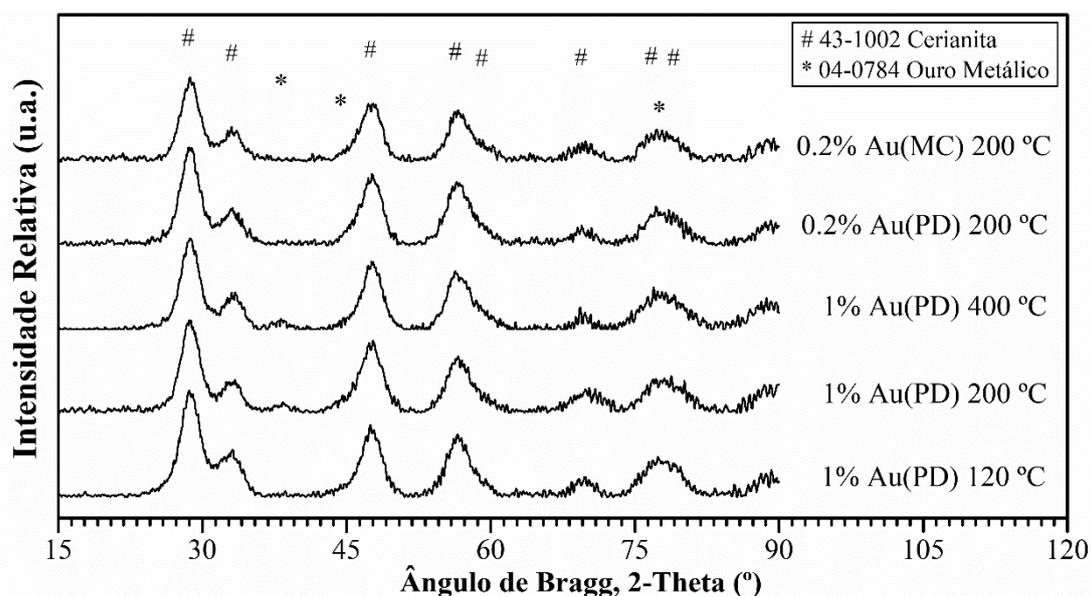


Figura 4.4 – Comparação dos difratogramas dos catalisadores preparados. Fonte: Autor, 2017.

A principal diferença desses difratogramas para os feitos a partir dos catalisadores preparados por Brackmann é a possível presença de uma fase de ouro metálico ($38,18^\circ$, (111)) nos catalisadores com 1% de ouro preparados por PD e calcinados a 200 e 400 °C. Podendo ser um indício de teor de ouro superior a 1% ou do crescimento das partículas de ouro com o aumento da temperatura de calcinação (VENEZIA *et al.*, 2005; WOLF; SCHÜTH, 2002). Vale salientar que o pico de Au ($38,18^\circ$) apresentado acima é pouco definido e próximo a intensidade do ruído.

4.2. Fluorescência de raios X (FRX)

O teor mássico de ouro em cada um dos catalisadores de ouro suportado preparados e calcinados a 400 °C foram determinados por FRX (**Tabela 4.2**).

Tabela 4.2 – Teor mássico de ouro suportado nos catalisadores.

Técnica de deposição	Teor de Au (% m/m)		Desvio Padrão (%)
	Pretendido	Real	
Método Coloidal	0,2	-	-
Método Coloidal	1	0,96	0,16
Precipitação-Deposição	0,2	0,83	0,11
Precipitação-Deposição	1	1,71	0,23

O teor de ouro contido no catalisador preparado pelo método coloidal foi indetectável por fluorescência de raios X, provavelmente encontrando-se abaixo do limite de detecção desta técnica. Por outro lado, os dois catalisadores preparados por precipitação-deposição apresentaram teor mássico de ouro acima do calculado durante o preparo. O teor mássico de 1,71% é condizente com o aparecimento de uma fase de ouro nos difratogramas apresentados para este catalisador calcinado a 200 e 400 °C, posto que não há registro do aparecimento de fases de ouro para teores menores que 1%.

Os catalisadores de ouro suportado são sensíveis ao método de preparo dificultando sua reprodutibilidade e controle (KUNG *et al.*, 2003; QIAN *et al.*, 2010). Dentre as variáveis de preparo que podem influenciam nas características do catalisador, o pH tem papel determinante na quantidade de ouro depositada. Para a céria, maiores deposições, por exemplo, são esperadas em valores de pH iguais ou inferiores a 8 (TSUBOTA *et al.*, 1995; WOLF; SCHÜTH, 2002). No presente trabalho, o pH foi mantido entre 8 e 9, visando maximizar a deposição de ouro e minimizar a deposição de cloreto (vide **item 2.2**). Entretanto, desconsiderou-se o efeito do suporte, óxido misto de cério e ferro, no rendimento da deposição. Ainda que incerto, é notável que a interação suporte-metal desempenha papel na estrutura e atividade do catalisador (COMOTTI *et al.*, 2006). É proposto que o ouro se deposita em grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície do suporte. Desse modo, um suporte com muitos desses grupos de superfície poderia favorecer uma maior deposição (QIAN *et al.*, 2010). A presença desses grupos foi explorada nas análises de dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (**item 4.4**) e nas análises de DRIFTS (**item 4.7**). Em suma, assume-se que para garantir maior controle do teor de ouro faz-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia específica ao óxido misto preparado e um controle fino do pH durante o preparo.

4.3. Análises termogravimétrica

O perfil descrito por uma análise termogravimétrica (TGA) pode trazer informações relevantes quanto ao comportamento do material em função da temperatura, especialmente quando uma das espécies presentes nesse material, as nanopartículas de ouro, é sensível à temperatura. Nesse sentido, o precursor de ouro (ácido cloroáurico) e alguns dos catalisadores utilizados foram submetidos a TGA.

Primeiro, o precursor de ouro, ácido cloroáurico (HAuCl₄.3H₂O), foi analisado visando medir a quantidade água presente na amostra (**Figura 4.5**).

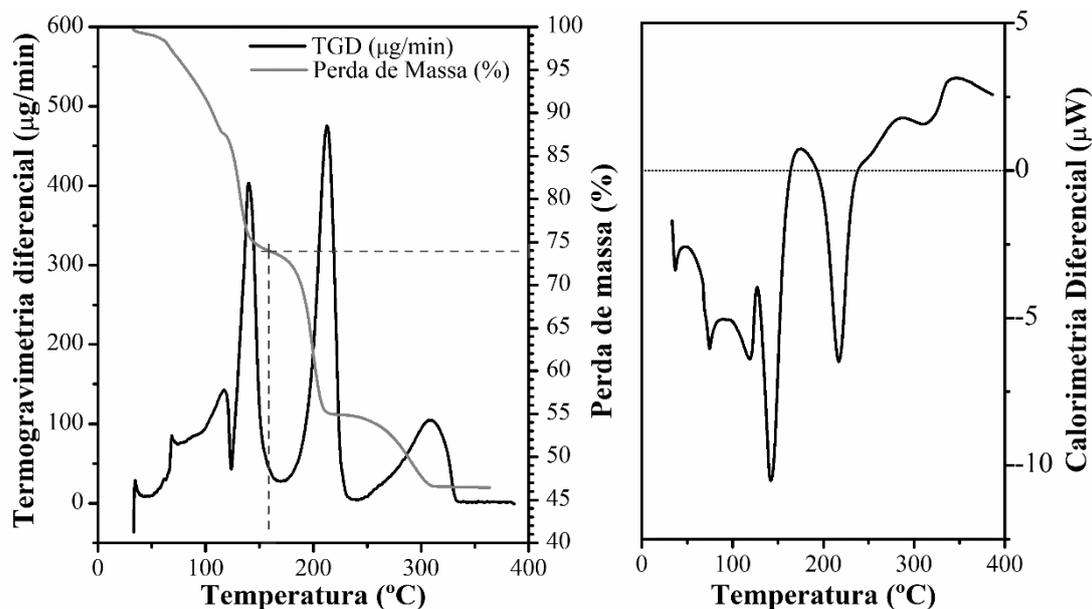


Figura 4.5 – TGA de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sob vazão de $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 e $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de O_2 . A análise foi feita com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, e temperatura variando $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Percebe-se uma perda de massa, de aproximadamente 26%, até $150 \text{ }^\circ\text{C}$, atribuída à água presente no precursor de ouro. Esse valor foi adotado no cálculo de preparo dos catalisadores de ouro suportado. As outras regiões de perda expressiva de massa podem ser relacionadas às transformações do precursor de ouro, evidenciada pelas oscilações da curva de calorimetria diferencial. Nessa curva, o calor necessário ao aquecimento da amostra é comparado com o calor necessário ao aquecimento de um material de referência, neste caso, a alumina (Al_2O_3). Valores negativos indicam absorção de calor, processo endotérmico, e valores positivos indicam liberação de calor, processo exotérmico. Deste modo, oscilações na calorimetria diferencial indicam que amostra está passando por alguma transformação com o aquecimento, como cristalização, oxidação, decomposição ou mudança de estado físico (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

Em seguida, o óxido misto ($\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$) – utilizado como suporte no preparo do catalisador de ouro suportado – foi submetido à análise termogravimétrica até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.6).

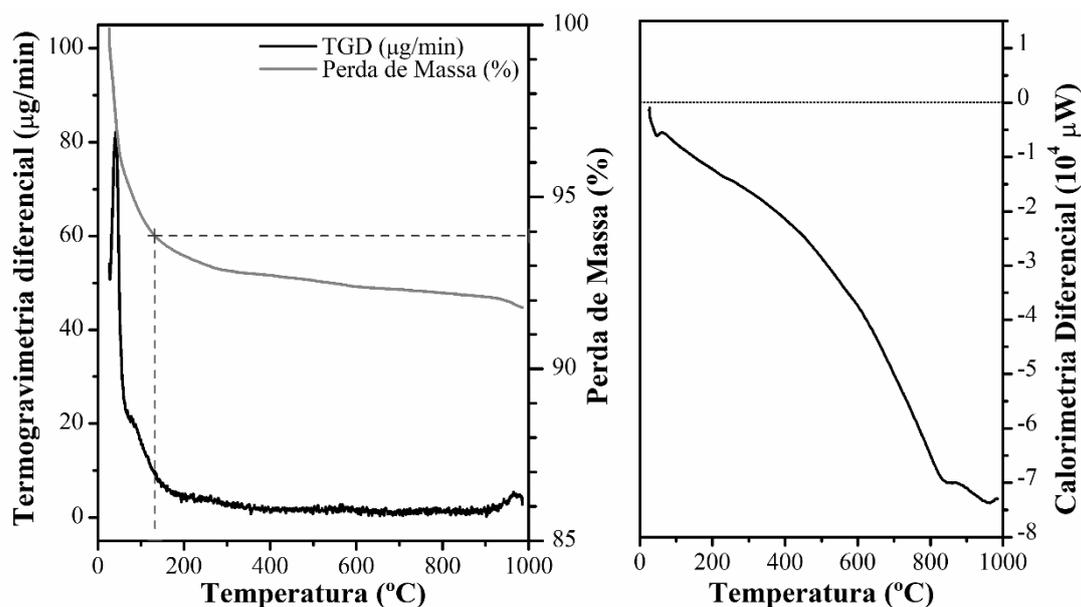


Figura 4.6 – TGA de $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$. A análise foi feita sob vazão de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 , taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura partindo de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Não foi observado nenhuma região de perda de massa significativa acima dos $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Até essa temperatura, assume-se que há a dessorção de água e outros compostos, como CO_2 atmosférico, da superfície do óxido. Em contraponto ao suporte, o catalisador de ouro suportado preparado por Brackmann (2016) pelo método coloidal (MC) apresenta perda de massa relevante em duas faixas de temperatura acima da faixa característica à liberação de água (**Figura 4.7**).

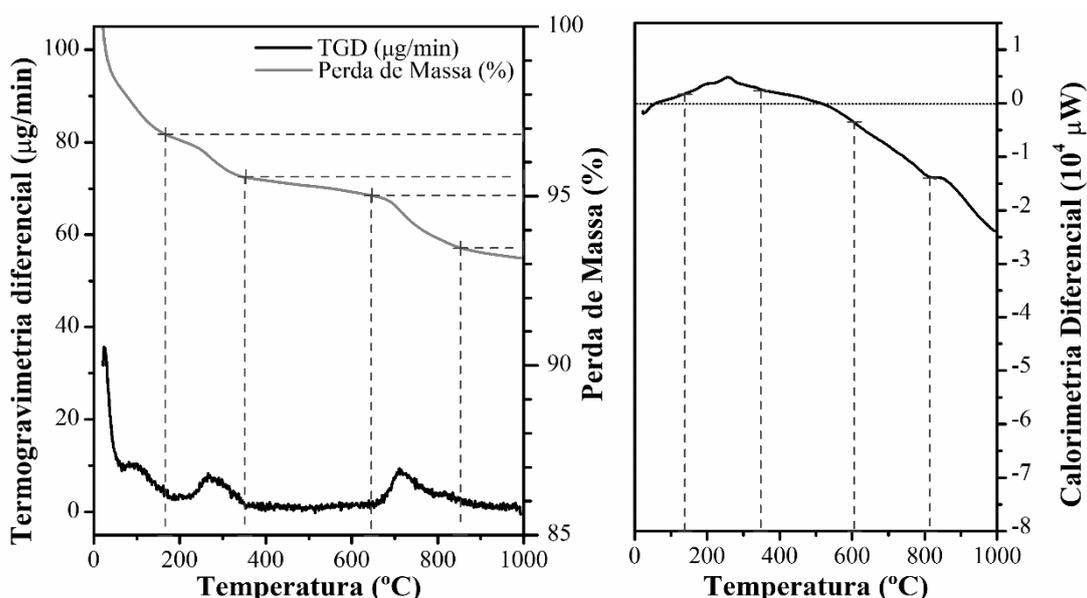


Figura 4.7 – TGA de 1% Au (MC)/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi feita sob vazão de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 , taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura partindo de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Entre 180 e 350 °C, houve um aumento na taxa de perda de massa (TGD, termogravimetria diferencial) concomitante com valores positivos da calorimetria diferencial. Vale salientar que, a deposição de ouro pelo método coloidal visa a deposição do ouro na forma metálica (DUFF; BAIKER; EDWARDS, 1993a). Ademais, a corrente de aquecimento do TGA é rica em oxigênio, o que poderia significar a oxidação do ouro, teoricamente metálico, justificando os valores positivo da calorimetria diferencial (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006), o que não justificaria, porém, a perda de massa. Outra possibilidade é a dessorção de dióxido e monóxido de carbono, presentes no ar, com o tempo, uma vez que, o catalisador havia sido calcinado a 400°C durante a pesquisa de Brackmann (2016). Uma segunda faixa de perda de massa, de aproximadamente 1,5%, foi identificada entre 650 e 850 °C, que foi esclarecida nas análises de dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (item 4.4) e nas análises de refletância difusa no infravermelho (item 4.7).

Adiante, tendo em vista a contribuição do método coloidal de deposição de ouro nos sinais do TGA, analisou-se uma amostra preparada pela mesma técnica calcinada a 400 °C e com um teor pretendido de 0,2% de ouro (Figura 4.8).

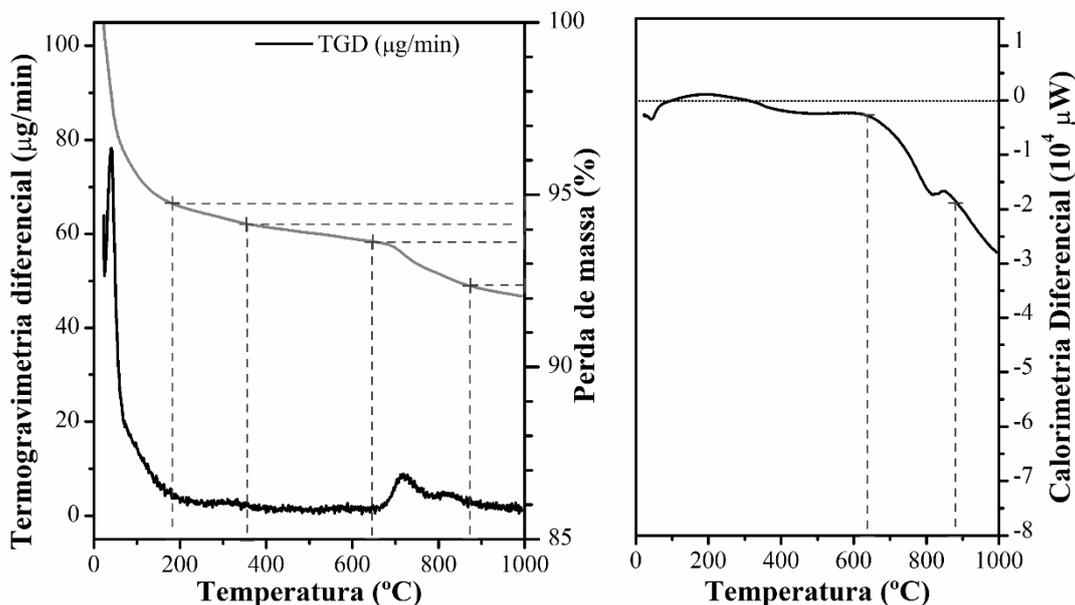


Figura 4.8 – TGA de 0,2% Au (MC) /Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2,8} calcinado a 400 °C. A análise foi feita sob vazão de 80 mL.min⁻¹ de N₂ e 20 mL.min⁻¹ de O₂, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Na mesma faixa de temperatura (180 a 350 °C) que havia ocorrido uma perda de massa expressiva para o catalisador contendo 1% de ouro, não se notou sinal de perda significativa para o catalisador com 0,2% desse metal. Reforçando a ideia que, com o

tempo, gases de carbono se depositaram à superfície do catalisador preparado por Brackmann. Contudo, comparando as análises feitas nos dois catalisadores percebe-se que o sinal calorimétrico positivo, na faixa de temperatura em questão, foi atenuado com a diminuição do teor de ouro. Isso, por sua vez, pode indicar que a essa temperatura, o ouro suportado pelo método coloidal sofre alguma transformação.

Por outro lado, ambos apresentam perda de massa de aproximadamente 1,5% entre 650 e 850 °C, não obstante, o teor de ouro do segundo catalisador estava abaixo do limite de detecção do equipamento de FRX. Logo, o incremento do sinal de TGD no catalisador com baixo teor de ouro estaria associado ao método de preparo ou ao precursor de ouro, mas não diretamente às nanopartículas de ouro.

Para comparar as duas técnicas de deposição de ouro utilizadas neste trabalho, foram feitas análises termogravimétricas do catalisador preparado por precipitação-deposição (PD) após uma etapa de secagem à 120 °C (**Figura 4.9**).

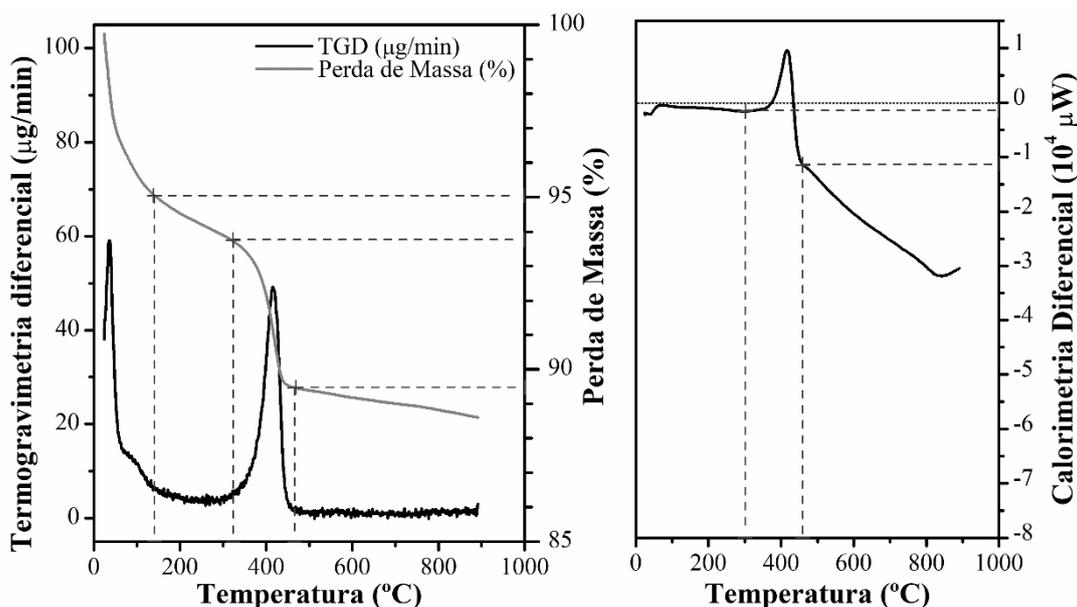


Figura 4.9 – TGA de 1% Au (PD) / $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$ após secagem a 120 °C. A análise foi feita sob vazão de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 e $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 , taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Diferente das amostras anteriores, é possível perceber uma única região de perda de massa acentuada, entre 300 e 450 °C, no catalisador preparado por precipitação-deposição. Nessa faixa de temperatura é possível observar na curva de calorimetria diferencial um pico acima da linha do zero, característico de um processo exotérmico (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006), atribuído à transformação do precursor de ouro,

depositado na forma de complexo de hidróxido de ouro (LEE e GAVRILIDIS, 2002). Esse complexo, sob aquecimento, decompõe-se ao liberar água e oxigênio (QIAN et al., 2010), que seria responsável pelo sinal expressivo de TGD.

Por fim, objetivando observar como diferentes temperaturas de calcinação impactariam nos sinais de TGD e calorimetria diferencial, amostras calcinadas à 200 °C e à 400 °C foram submetidas a análises termogravimétricas (**Figura 4.10**).

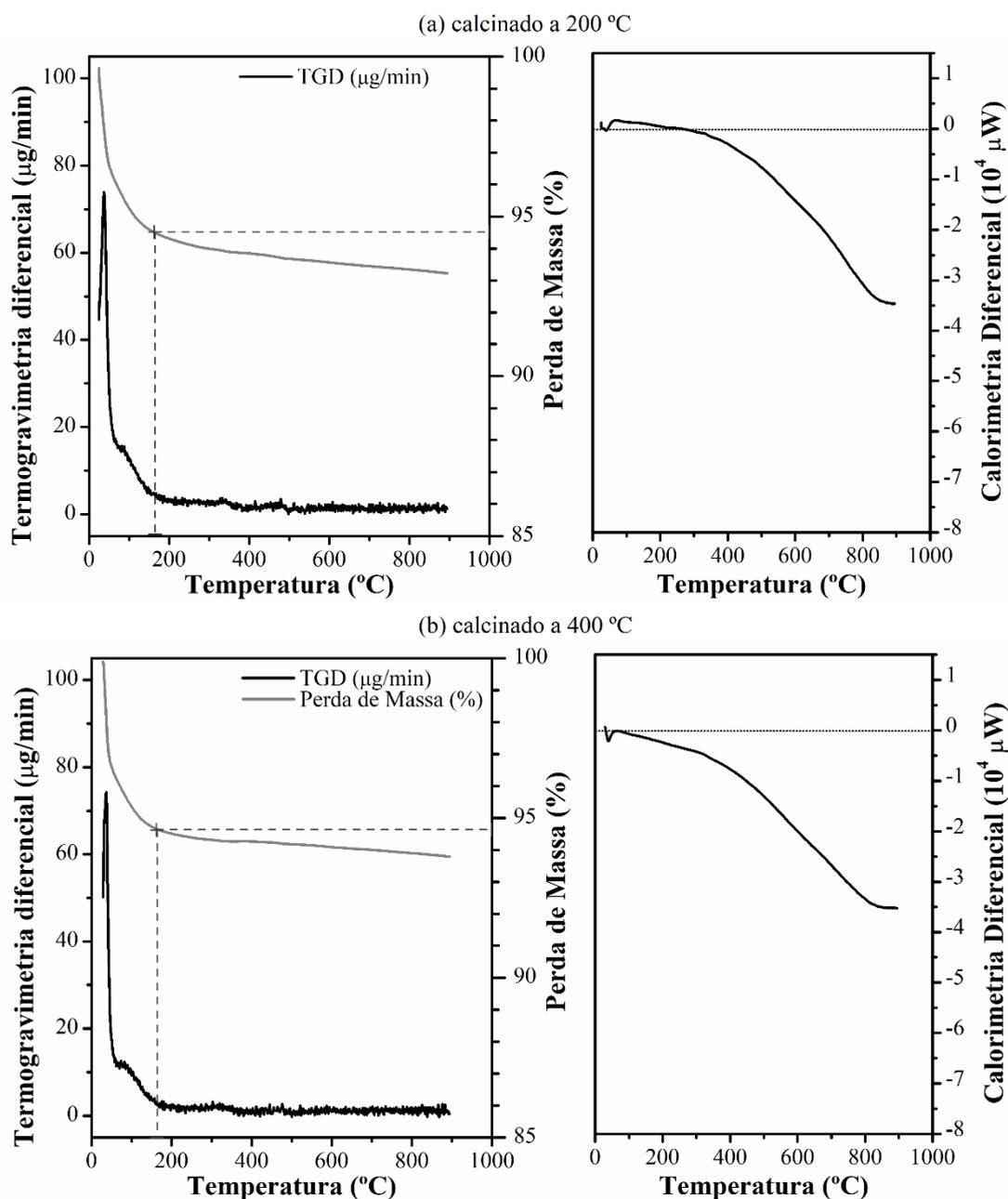


Figura 4.10 – TGA de 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}: (a) calcinado a 200°C; e (b) calcinado a 400°C. A análise foi feita sob vazão de 80 mL.min⁻¹ de N₂ e 20 mL.min⁻¹ de O₂, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e temperatura partindo de 30 °C até 900 °C. Material de referência: Alumina. Fonte: Autor, 2017.

Acima dos 200 °C, não foi possível observar regiões de perda de massa significantes nos catalisadores preparados por PD e calcinados à 200 °C e à 400 °C. Fortalecendo a hipótese de que o pico de TGD observado no catalisador seco à 120 °C (**Figura 4.9**) marca a transformação do precursor de ouro em partícula de ouro suportado, uma vez que a decomposição do precursor pode ocorrer quando o material é calcinado por algumas horas a uma temperatura mais amena. Nesse caso, a temperatura de calcinação seria determinante à razão $\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^0$ (HUTCHINGS *et al.*, 2006; KUNG *et al.*, 2003; VENEZIA *et al.*, 2005) e ao tamanho de partícula (COMMOTI *et al.*, 2005; PARK; LEE, 1998; WOLF *et al.*, 2002).

4.4. Dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (TPD-He)

A dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (TPD-He) é uma técnica simples que permite investigar gases adsorvidos no catalisador e, às vezes, grupos presentes no material que se decompõe com o incremento da temperatura (FALCONER; SCHWARZ, 1983). O espectro de TPD é normalmente formado por um ou mais picos. O formato e posição desses picos podem convir informações sobre os gases e grupos presentes no catalisador (CVETANOVIC; AMENOMIYA, 1972).

Portanto, quatro amostras – $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (**suporte**), 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (**PD 200 °C**), 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (**PD 400 °C**), e 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (**MC 400 °C**) – foram submetidas a secagem por 3 h em corrente de hélio e, em seguida, a análises de TPD-He com o auxílio de espectrômetro de massas. Durante esses ensaios foram acompanhados diversos sinais relativos a presença de cloretos, compostos enxofre e nitrogênio, carbonatos e água. Os espectros de maior relevância são apresentados a seguir. Em todos os espectros foi mantido a mesma escala para a intensidade relativa dos sinais. O espectro de cada amostra foi deslocado no eixo das ordenadas para melhor visualização dos perfis de dessorção.

4.4.1. TPD-He: dessorção de H_2O

Os sinais 17 e 18 m/z representam, respectivamente, os fragmentos do grupo hidroxila (-OH) e da água (H_2O). Em todos os catalisadores esses fragmentos apresentam dessorção em uma faixa extensa de temperatura. Diferente do espectro de massas do

catalisador PD 400°C, os perfis de dessorção de H₂O e –OH dos catalisadores PD 200 °C e MC 400 °C são muito similares ao do suporte (**Figura 4.11**).

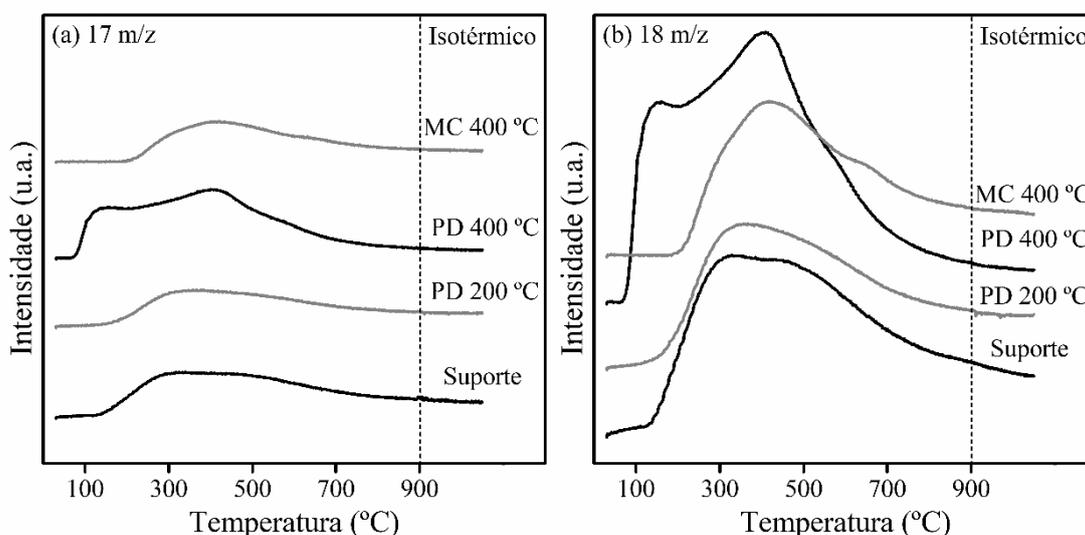


Figura 4.11 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 17 m/z (a) e 18 m/z (b) dos catalisadores: Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (Suporte); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.

Segundo Mullen *et al.* (2013) água se adsorve de forma molecular no metal, e forma dissociativa sobre superfícies de ouro recobertas por oxigênio. Ao dissociarem-se sobre oxigênio superficial, as moléculas de água formam grupos hidroxilas de superfície. O mesmo efeito é observado na adsorção de água sobre alguns óxidos metálicos (HENDERSON, 1994; HENDERSON; CHAMBERS, 2000). Esses materiais podem possuir até quatro regiões de dessorção de água em diferentes temperaturas, indicando a presença de grupos com diferentes energias de dessorção sobre o material estudado (CVETANOVIĆ; AMENOMIYA, 1972). A presença dessas diferentes formas de água adsorvida estaria ligada a diferentes estruturas de oxigênio presentes no material (HENDERSON; CHAMBERS, 2000; MULLEN *et al.*, 2013).

Como explicam Mullen e colaboradores (2013), ao aquecer as nanopartículas de ouro na presença de oxigênio, a adsorção de espécies desse gás é favorecida. Com o incremento da temperatura, o oxigênio que estaria quimicamente adsorvido passa a integrar o ouro, formando um óxido de superfície. A oxidação do ouro, por sua vez, pode se estender ao seio das partículas (fase *bulk*). Quanto maior for a temperatura, maior será

a presença de oxigênio no *bulk* da partícula de ouro, e menor será a presença de oxigênio adsorvido à superfície. Esse efeito foi evidenciado nas análises de XPS (**item 4.6**).

Além disso, em seus ensaios de TPD-He, Henderson e Chambers (2000) observaram um aumento na temperatura e intensidade dos picos de dessorção de água para os óxidos calcinados a temperaturas maiores. Desse modo, a faixa extensa de dessorção dos fragmentos 17 e 18 m/z poderia ser atribuída a moléculas de água adsorvidas de diferentes formas – molecular e dissociativa – e com diferentes energias de dessorção.

Por outro lado, o perfil de dessorção diferenciado do catalisador PD 400 °C pode ser explicado pela temperatura de calcinação, que favorece a adsorção de água à superfície do ouro. O mesmo perfil não é observado no catalisador MC 400 °C que foi calcinada sob as mesmas condições do catalisador anterior. Indicando que a técnica de preparo do ouro tem influência nas propriedades da partícula. Essa hipótese foi evidenciada das análises de DRIFTS (**item 4.7**).

Vale ainda ressaltar que esses resultados corroboram com a hipótese que a superfície do suporte é rica em grupos hidroxila que favoreceriam maiores deposições de ouro pelo método de precipitação-deposição (**item 4.2**).

4.4.2. TPD-He: dessorção de carbonatos

O sinal 44 m/z representa o fragmento CO₂. Enquanto, o sinal 28 m/z pode representar a dessorção de nitrogênio molecular ou o fragmento CO. Posto que N₂ adsorve-se de forma física e é dessorvido em temperaturas baixas, considerou-se que o fragmento 28 m/z estaria relacionado a CO. Todos os catalisadores analisados apresentaram dois ou mais picos de dessorção de CO₂. Em contrapartida, os catalisadores de ouro calcinados a 400 °C – MC 400 °C e PD 400 °C – foram os únicos a apresentar sinal relevante de dessorção de CO (**Figura 4.12**). Os sinais de dessorção de CO e CO₂ desses dois catalisadores são similares.

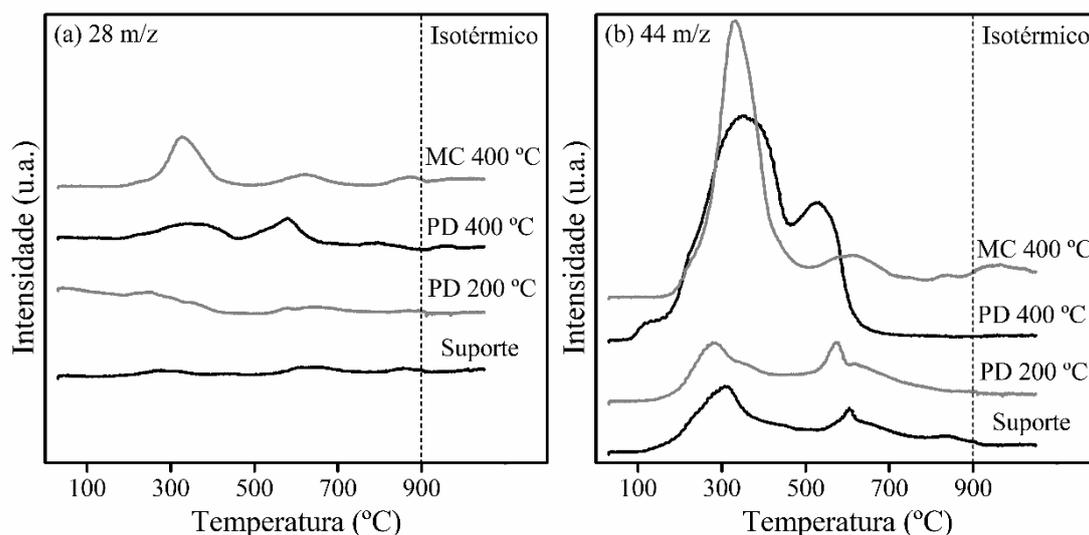


Figura 4.12 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 28 m/z (a) e 44 m/z (b) dos catalisadores: $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (Suporte); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.

Em relação ao sinal 44 m/z é possível perceber nas quatro amostras duas regiões distintas de dessorção de CO_2 , uma próxima a 300 °C e outra próxima a 600 °C. A posição desse último pico de dessorção varia um pouco mais entre os catalisadores. A maior parte desses gases, porém, sofreu dessorção a temperaturas medianas, indicando que há a formação de carbonatos menos estáveis. Esses carbonatos instáveis corroboram para hipótese de um material rico em grupos hidroxila de superfície. Uma vez que, moléculas de CO ao se adsorverem à superfície do ouro formam carbonatos de diferentes estabilidades. Na presença de grupos de água adsorvidos à superfície do ouro, CO adsorve-se na forma de carbonato instável e pode ser rapidamente convertido à CO_2 mediante aquecimento (BOND; THOMPSON, 2000; COSTELLO *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2010; SHAPOVALOV; METIU, 2007).

Outros sinais que podem estar relacionado a dessorção de CO e CO_2 são 12 e 16 m/z, que dizem respeito aos fragmentos de carbono e oxigênio, respectivamente (**Figura 4.13**).

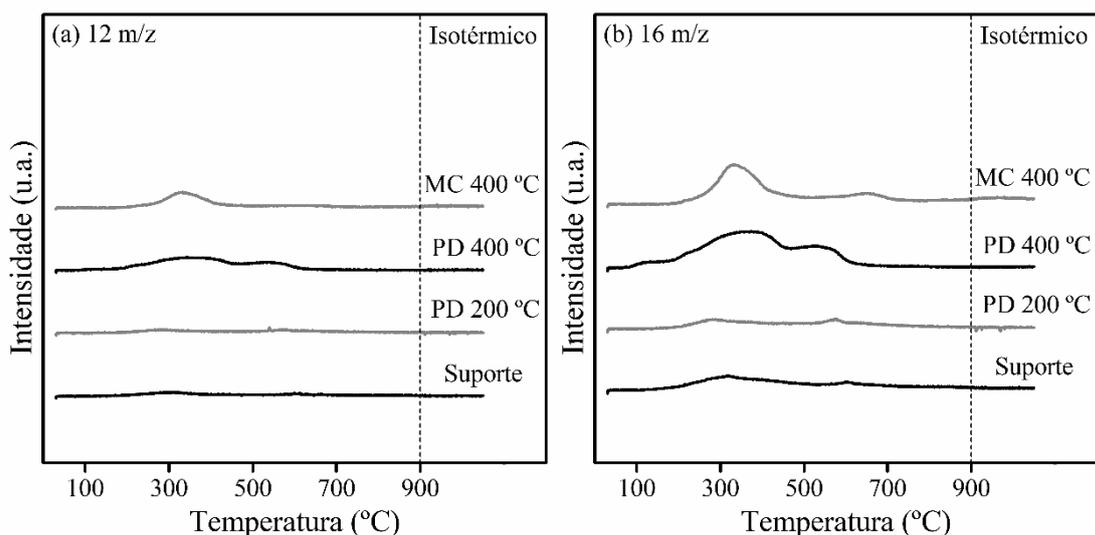


Figura 4.13 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 12 m/z (a) e 16 m/z (b) dos catalisadores: $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (Suporte); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/ $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.

Os espectros de massa dos fragmentos de carbono e oxigênio são condizentes com os espectros de CO e CO₂. Entretanto, o espectro de CO do catalisador de ouro preparado por precipitação-deposição e calcinado a 200 °C (PD 200 °C) é um pouco diferente dos demais fragmentos para esse mesmo catalisador. Há dessorção de CO, provavelmente fracamente adsorvido, do catalisador em questão até aproximadamente 400 °C.

Além desse fato, PD 200 °C não apresenta picos de dessorção de fragmentos de CO e CO₂ similar aos outros catalisadores de ouro. Sinalizando, como esperado, uma possível diferença no tamanho das partículas do metal nobre e nas espécies de ouro nelas presentes devido à temperatura de calcinação mais amena (LI *et al.*, 2010).

Por fim, o fragmento 2 m/z indica variação nos sinais de hélio (He) e hidrogênio molecular (H₂). Uma vez que, o gás hélio é inerte e está sendo usado como corrente de arraste nessas análises, espera-se que as variações em 2 m/z indiquem dessorção de H₂. Já o fragmento 45 m/z foi associado a COOH (**Figura 4.14**), característico a dessorção de carboxilatos ou formiatos.

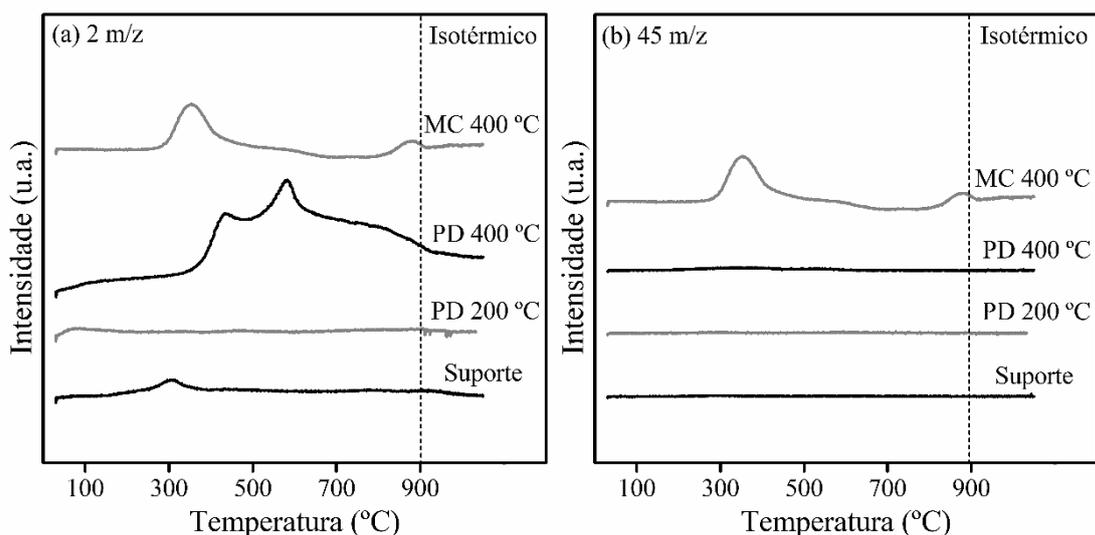


Figura 4.14 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 2 m/z (a) e 45 m/z (b) dos catalisadores: $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ (Suporte); 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% $\text{Au}/\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.

Nas amostras MC 400 °C e PD 400 °C foi possível observar picos de dessorção expressivos de H_2 . Para MC 400 °C, os sinais para H_2 e COOH são muito semelhantes, sugerindo que a dessorção de hidrogênio esteja diretamente ligada a liberação de compostos de carbono. Esse catalisador apresenta dois picos de dessorção para 2 e 45 m/z, sendo o primeiro entre 300 e 400 °C e o segundo próximo a 900 °C. Esses dois grupos poderiam ser atribuídos a presença de carbonatos, caboxilatos e formiatos menos e mais estáveis (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; ALIFANTI *et al.*, 2003; KANTCHEVA; MILANOVA; MAMETSHERPOV, 2012; PIUMETTI *et al.*, 2017, ZHOU *et al.*, 2018), observados nas análises de DRIFTS (item 4.7).

No catalisador preparado pelo método coloidal (MC), o pico mais expressivo é entre 300 e 500 °C. Nessa mesma região, há a dessorção expressiva de fragmentos 12, 16, 17, 18, 28 e 44 m/z (vide Figuras 4.11-4.13) desse catalisador, que representam respectivamente, carbono, oxigênio, hidroxila, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esses fragmentos são condizentes com a decomposição de carbonatos.

O catalisador preparado por precipitação-deposição (PD) e calcinado a 400 °C também apresenta uma região similar entre 400 e 500 °C. Entretanto, nesse catalisador, o perfil do sinal 45 m/z é mais sutil, que pode indicar que os compostos de carbono formado

à superfície se decompõe facilmente, corroborando para hipótese de formação de carbonatos mais instáveis nos catalisadores preparados por PD se comparados com os preparados por MC. Acima de 500 °C não há variação nos sinais de CO e CO₂ (vide **Figura 4.12**). Logo, o segundo pico de dessorção de H₂ poderia estar associado a água.

4.4.3. TPD-He: dessorção de SO₂

O sinal 32 m/z representa os fragmentos O₂ e S, enquanto o sinal 64 m/z representa o fragmento SO₂. Em 200 °C, aproximadamente, todos os catalisadores analisados apresentam uma queda na intensidade do sinal 32 m/z, correspondendo ao fim da dessorção do oxigênio do ambiente que havia sido adsorvido à superfície. Após essa temperatura, só foi possível observar um pico de dessorção dos fragmentos 32 e 64 m/z na amostra MC 400°C entre 600 e 800 °C (**Figura 4.15**).

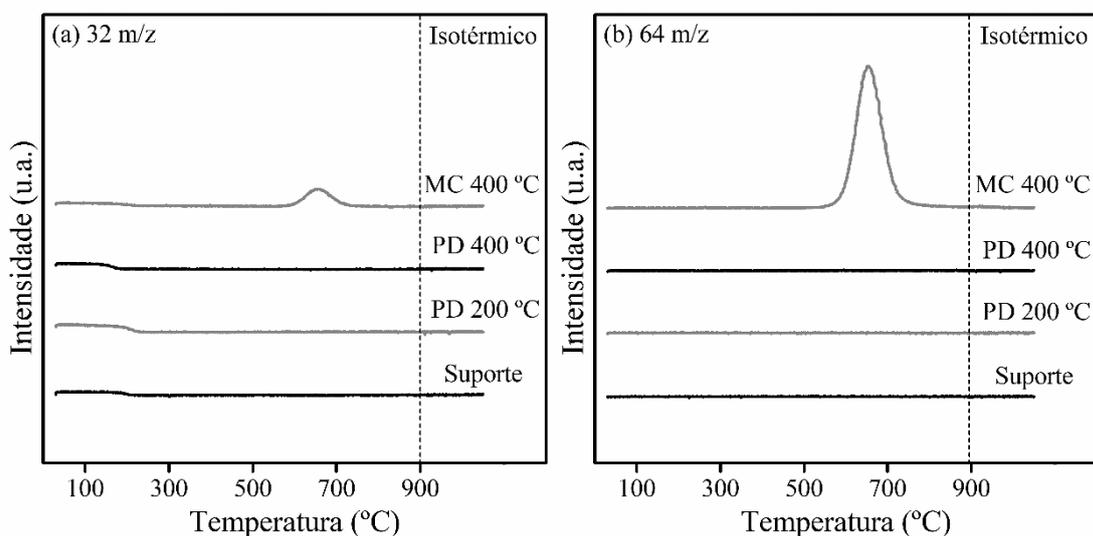


Figura 4.15 – Espectro de TPD-He dos fragmentos 32 m/z (a) e 64 m/z (b) dos catalisadores: Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (Suporte); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por PD e calcinado a 200 °C (PD 200°C); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por PD e calcinado a 400 °C (PD 400°C); 1% Au/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} preparado por MC e calcinado a 400 °C (MC 400 °C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min⁻¹ de hélio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e temperatura variando de 30 a 900 °C, mantendo-se a 900 °C por 30 min. Fonte: Autor, 2017.

Os picos dos fragmentos 32 e 64 m/z para a amostra MC 400 °C se encontram na mesma faixa de temperatura. O pico relativo ao fragmento 32 m/z provavelmente representa enxofre e oxigênio molecular provindo da decomposição do SO₂. Desse modo, o espectro de TPD-He para os fragmentos 32 e 64 m/z apresenta um forte indício de envenenamento do catalisador preparado pelo método coloidal. Vale ressaltar que nessa

mesma faixa de temperatura foi identificada uma região de perda de massa acentuada nas análises termogravimétricas das amostras com 0,2 e 1% de ouro suportado por MC (vide **item 4.3**), corroborando para a hipótese do envenenamento.

O envenenamento por espécies de enxofre de catalisadores ambientais é amplamente reportado na literatura. Em sua maioria, as pesquisas focam no envenenamento do catalisador por dióxido de enxofre (SO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) presentes na corrente de reagentes. Apesar de os mecanismos de envenenamento ser desconhecido (LIU *et al.*, 2012) é caracterizado pela formação de espécies de enxofre à superfície do metal ou óxido metálico (MORE *et al.*, 2014) devido a adsorção desses poluentes em sítios ativos do material (JAGTAP *et al.*, 2009; OUDAR, 1980).

A energia de adsorção do enxofre, de 80 a 140 kcal.mol⁻¹ para metais de transição, é suficientemente forte para modificar propriedades eletrônicas do metal (RODRIGUEZ; HRBEK, 1999). Essa forte adsorção do enxofre a metais de transição poderia justificar a elevada temperatura de dessorção.

Para o catalisador MC 400 °C, a única fonte de enxofre possível é o ácido sulfúrico (H₂SO₄) utilizado para acidificar o meio durante o preparo do ouro coloidal. Acredita-se que durante o preparo o ácido tenha formado grupos de enxofre, como sulfetos e sulfatos, com o suporte e as partículas de ouro. Além disso, é reportado que a presença de ferro em óxidos mistos favorece a contaminação por sulfato devido à forte afinidade desse metal com ânions sulfatos (RYCZKOWSKI, 2001). Desse modo, a presença de enxofre explicaria a diminuta atividade dos catalisadores preparados pelo método coloidal (**item 4.5.1**).

4.5. Testes catalíticos

Durante os testes catalíticos a conversão de CO e NO e a seletividade a N₂ foram avaliadas como medidas da atividade catalítica. Os testes foram divididos em quatro itens. Inicialmente, os catalisadores de ouro preparados segundo o método coloidal foram avaliados em 150, 250 e 350°C variando a temperatura de calcinação, o pré-tratamento empregado e o teor de ouro (**item 4.5.1**). Em seguida, os catalisadores de ouro suportado por precipitação-deposição foram também avaliados a 150, 250 e 350 °C. Novamente, variou-se o teor de ouro, a temperatura de calcinação e o tipo de pré-tratamento (**item 4.5.2**). No terceiro grupo de análises, dois dos catalisadores que apresentaram melhores

resultados nos primeiros itens foram explorados em testes de 50 a 350 °C, com degraus de 50 °C (**item 4.5.3**). Por fim, os dois catalisadores analisados no item anterior foram submetidos a testes de estabilidade por 24 h a temperatura constante (**item 4.5.4**).

4.5.1. Catalisadores preparados segundo o método coloidal

O catalisador de ouro preparado por Brackmann (2016) pelo método coloidal – **1% Au(MC)/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_{2-δ}** – foi submetido a testes catalíticos a 150, 250 e 350 °C após diferentes pré-tratamentos (**Figura 4.16**). Os tratamentos foram: calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 350 °C (◆); calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); e calcinação a 400 °C e redução em corrente de O₂ a 200 °C (●).

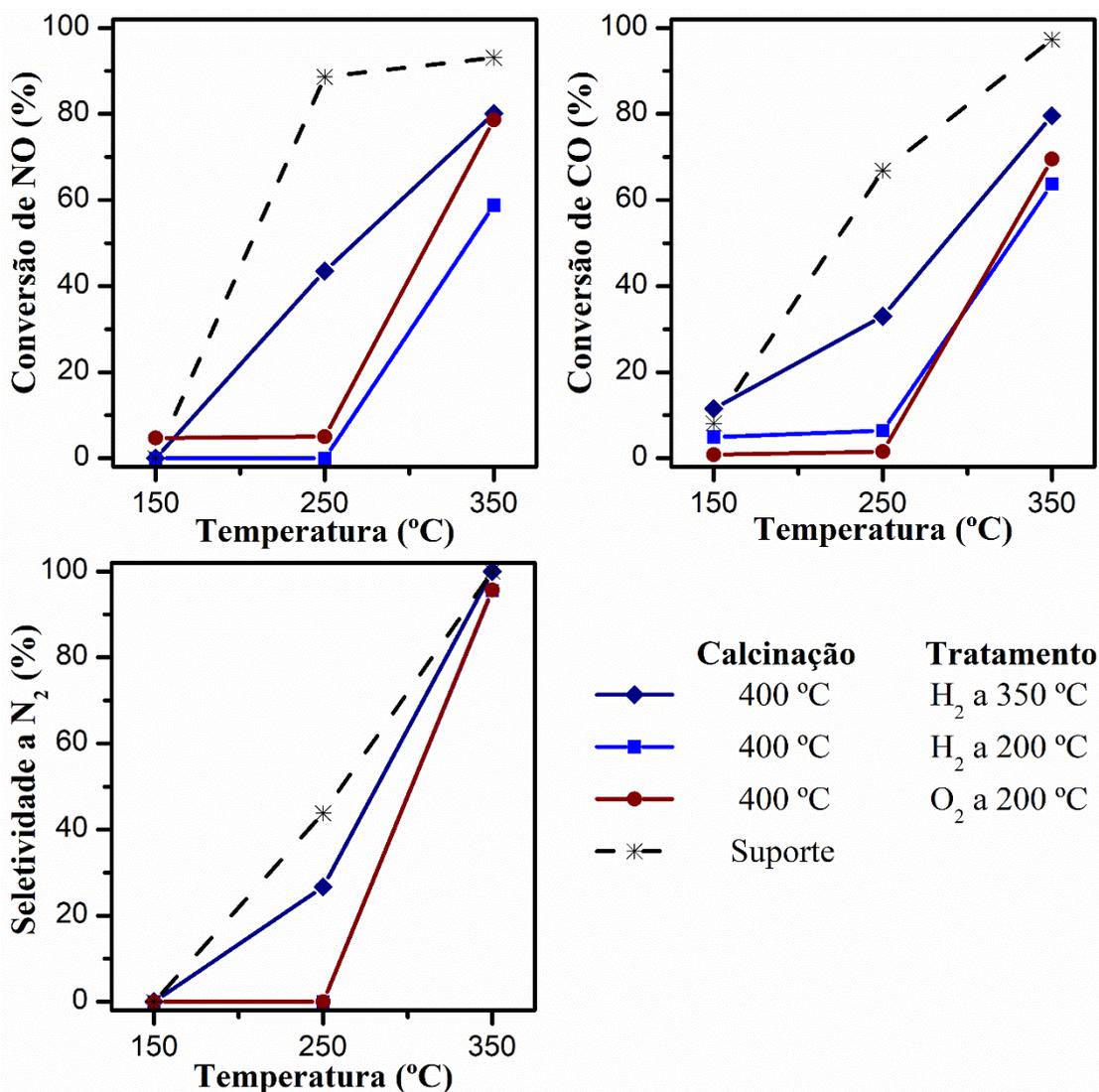


Figura 4.16 – Atividade de 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

Os resultados para a conversão de CO e NO e para seletividade a N₂ apresentados pelo suporte e pelo catalisador reduzido a 350 °C são compatíveis com os resultados obtidos por Brackmann (2016) sob as mesmas condições. Além disso, nenhum dos pré-tratamentos surtiram efeito positivo na atividade do catalisador. Os catalisadores tratados a uma temperatura amena (200 °C) não apresentaram conversão significativa até 250 °C. Desse modo, acredita-se que durante o tratamento a 350°C há a eliminação de carbonatos, evidenciados nas análises de TPD-He (item 4.4.2) e DRIFTS (item 4.7), presentes na superfície que estariam bloqueando os sítios ativos de reação.

Uma das hipóteses levantadas por Brackmann para justificar a perda de atividade após a deposição do ouro foi que as partículas de ouro foram depositadas sobre vacâncias de oxigênio presentes no suporte. Logo, haveria a diminuição do número de sítios ativos disponíveis para a reação. Para testar essa hipótese, preparou-se um catalisador pelo método coloidal com um teor de 0,2% de ouro. Ao diminuir o teor espera-se aumentar a dispersão, recobrando menos sítios do catalisador.

Desse modo, o catalisador **0,2% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** foi submetido a testes catalíticos a 150, 250 e 350 °C após os diferentes tratamentos (**Figura 4.17**). Os tratamentos foram: calcinação a 200 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 350 °C (◆); e calcinação a 400 °C e redução em corrente de O₂ a 200 °C (●).

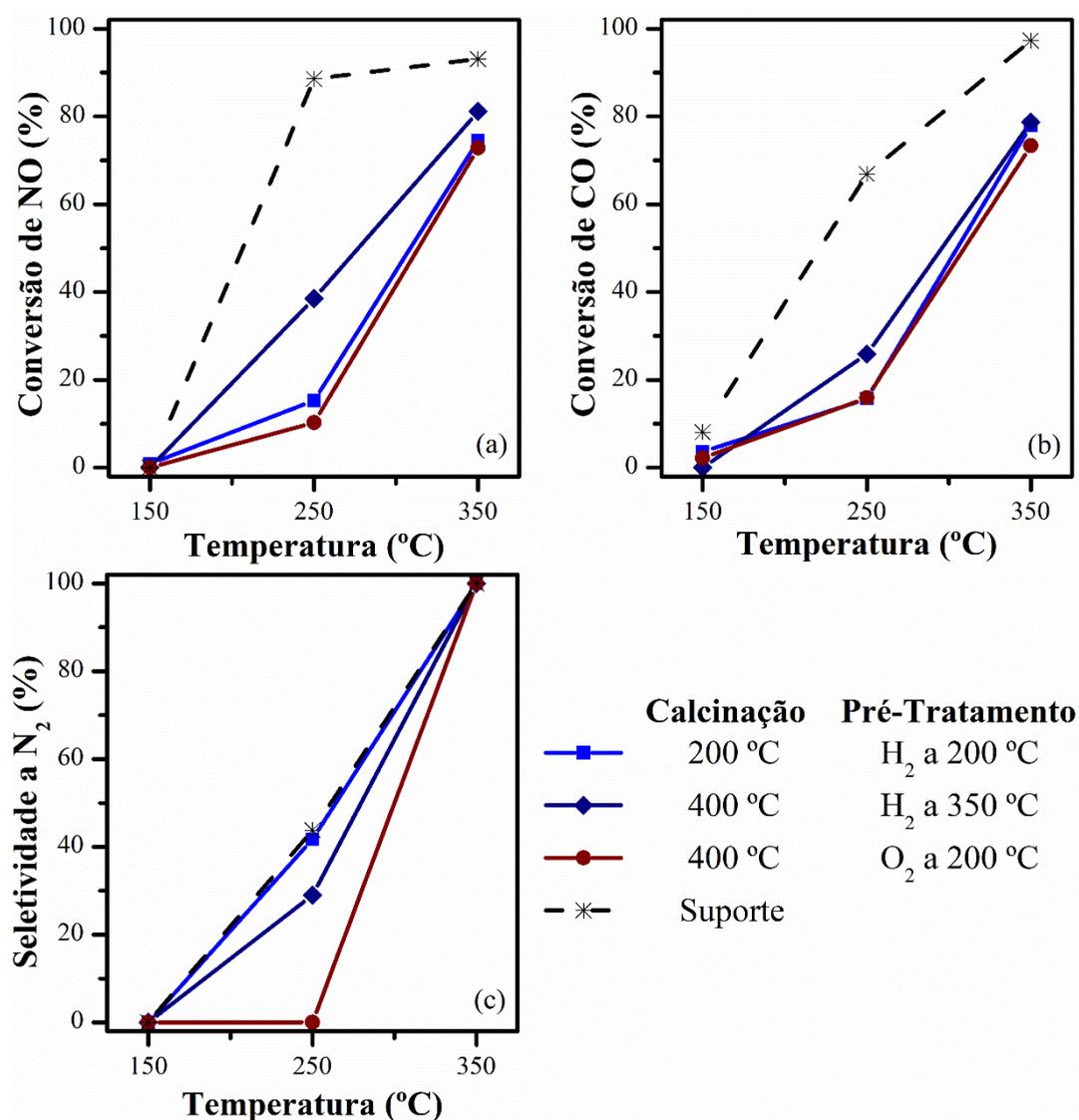


Figura 4.17 – Atividade de 0,2% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: : 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

Entretanto, a redução do teor de ouro e os diferentes tratamentos não foram suficientes para melhorar a conversão de CO e NO do catalisador preparado pelo método coloidal. No geral, os catalisadores apresentam melhores conversões a 250 °C se comparados com o 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} nessa mesma temperatura. Por outro lado, ambos convertem aproximadamente 80% do CO e do NO alimentados a 350°C.

Acredita-se que a baixa atividade dos catalisadores de ouro suportado preparados segundo o método coloidal deve-se ao envenenamento por enxofre. Uma vez que, nas análises de TPD-He (**item 4.4.3**) foi identificada a dessorção dos fragmentos 32 e 64 m/z

no catalisador 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}. Esses fragmentos foram atribuídos a presença de enxofre e dióxido de enxofre, que teriam contaminado o catalisador durante a deposição do ouro pelo método coloidal.

Sabe-se que os grupos de enxofre se adsorvem em sítios ativos de metais e óxidos de metais (JAGTAP *et al.*, 2009; OUDAR, 1980). Liu *et al.* (2012) identificaram envenenamento por enxofre em óxidos de cério dopados ou não por manganês. Enquanto, Kim e Woo (2006) observaram que na presença de partículas de ouro, as espécies de enxofre se adsorvem preferencialmente no perímetro da partícula de ouro com o suporte, no caso titânia (TiO₂), provocando dois efeitos à reação de oxidação de CO. O primeiro é o aumento da força de adsorção do CO no ouro e, por consequência, a diminuição a taxa de reação. O segundo efeito é o bloqueio do acesso para o CO adsorvida ao perímetro da partícula, impedindo a formação de carbonatos instáveis que seriam decompostos a CO₂.

Posto isso, é plausível a diminuição da atividade catalítica à presença de óxidos de enxofre no catalisador de ouro suportado em um óxido misto de cério e ferro. Desse modo, o método coloidal não seria viável para produzir um catalisador de ouro suportado ativo à reação de abatimento de NO por CO. Logo, testou-se catalisadores preparados segundo outra metodologia.

4.5.2. Catalisadores preparados por precipitação-deposição

O catalisador **1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}**, com teor real de $1,71 \pm 0,23\%$, foi submetido a testes catalíticos a 150, 250 e 350 °C após diferentes pré-tratamentos (**Figura 4.18**). Os tratamentos foram: calcinação a 200 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); calcinação a 200 °C e oxidação em corrente de O₂ a 200 °C (●); calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); e calcinação a 400 °C e oxidação em corrente de O₂ a 200 °C (●).

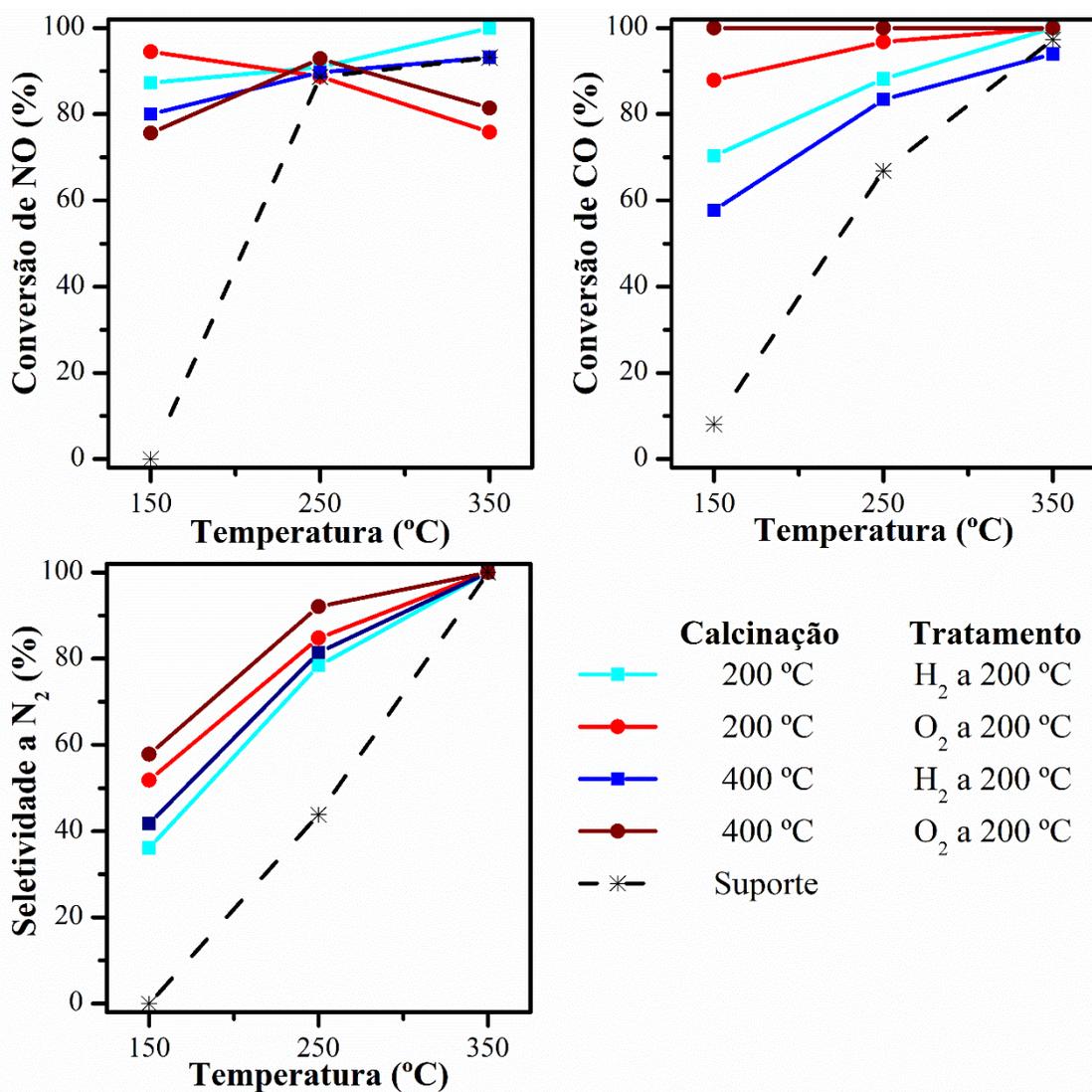


Figura 4.18 – Atividade de 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

No geral, os catalisadores preparados por precipitação-deposição foram mais ativos no abatimento de NO por CO do que os preparados segundo o método coloidal. Dentre os catalisadores apresentados destaca-se o calcinado a 400 °C e tratado em corrente de oxigênio a 200 °C (●). Esse catalisador apresentou conversão total de CO a 150 °C.

Por outro lado, a conversão de NO dos catalisadores tratados com oxigênio – um calcinado a 400°C (●) e outro calcinado a 200 °C (●) - diminui com o incremento da temperatura. Acredita-se que, com o tratamento oxidativo, a superfície dos catalisadores estaria rica em oxigênio – efeito *spillover* – (RIBEIRO, 2008), o que favoreceria a

oxidação do CO e a desfavoreceria a conversão de NO a N₂. Logo, com o decorrer da reação, esse excesso de oxigênio à superfície catalítica seria consumido e o NO passaria a ser reduzido nas vacâncias de oxigênio do óxido de cério e ferro. Esse fato pode ser suportado pelos resultados de seletividade a N₂ que aumentaram com a diminuição da conversão de NO. Os resultados dos testes catalíticos extensivos (**item 4.5.3**) e do teste de estabilidade (**item 4.5.4**) corroboram com essa hipótese.

Embora os resultados para conversão de CO e NO e para a seletividade a N₂ após os diferentes pré-tratamentos sejam similares, é possível observar alguns padrões. Primeiro, a seletividade a N₂ é favorecida pela conversão de CO. Segundo, enquanto o tratamento em corrente de hidrogênio favorece a conversão de NO, o tratamento com oxigênio promove o aumento da conversão de CO. Terceiro, apesar de o efeito da temperatura de calcinação sobre as conversões de CO e NO não ser claro, os catalisadores calcinados a 400 °C foram mais seletivos à conversão de NO a N₂.

No geral, percebe-se que o tratamento em hidrogênio poderia promover a redução da superfície e criação de vacâncias de oxigênio que favorecem a redução do NO. Em contrapartida, o tratamento em atmosfera oxidante enriquece a superfície catalítica de espécies de oxigênio, promovendo o aumento da conversão de CO. A promoção da oxidação do CO a CO₂ tem como consequência a criação de vacâncias de oxigênio que facilitam a redução do NO a N₂.

Em seguida, testou-se o efeito da redução do teor de ouro na atividade catalítica para a reação de abatimento de NO por CO. Para isso, o catalisador **0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}**, com teor real de $0,83 \pm 0,11\%$, foi submetido a testes catalíticos a 150, 250 e 350 °C após diferentes pré-tratamentos (**Figura 4.19**). Os tratamentos foram: calcinação a 200 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 200 °C (■); e calcinação a 400 °C e redução em corrente de H₂ a 350 °C (◆).

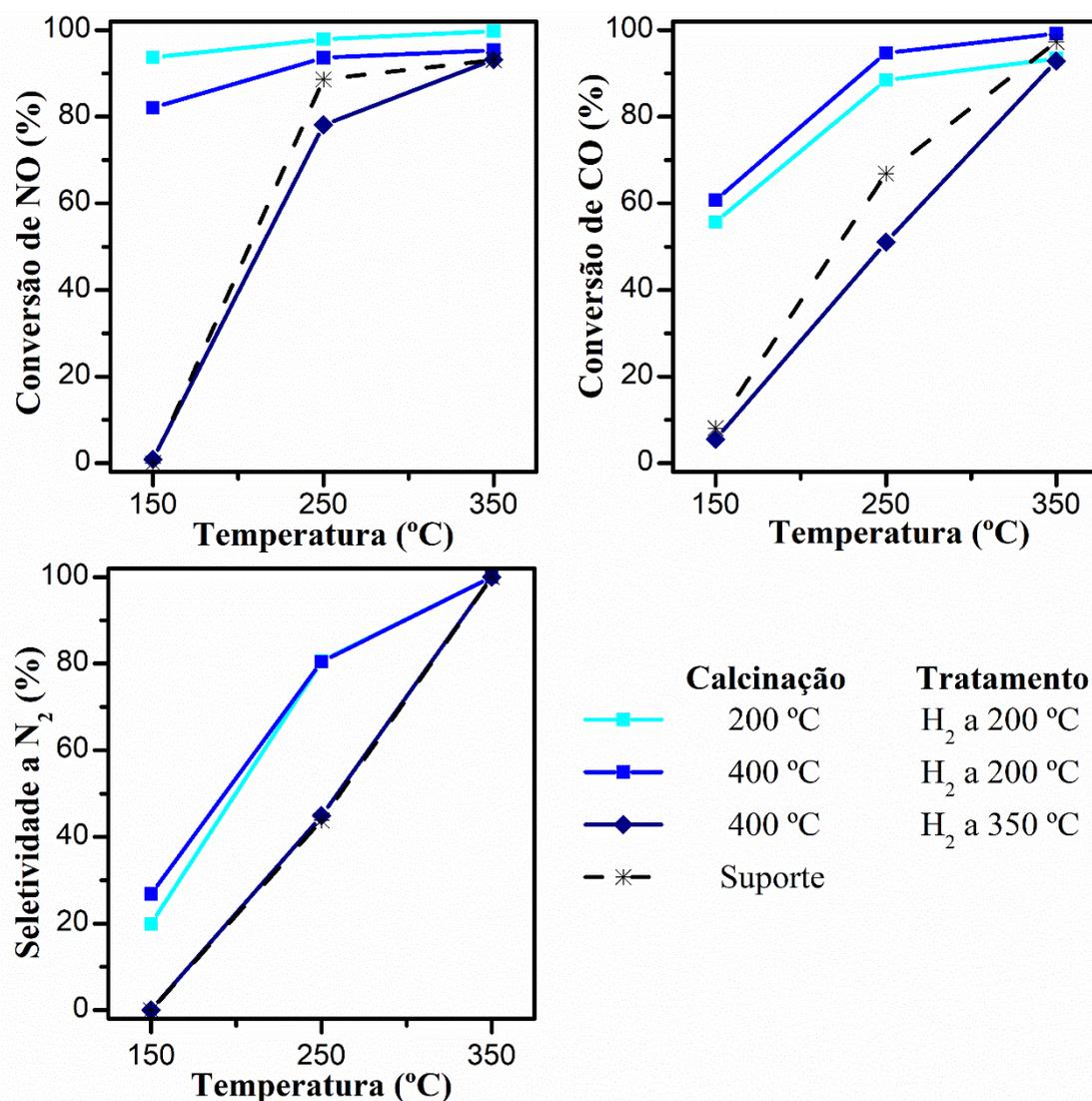


Figura 4.19 – Atividade de 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} após diferentes pré-tratamentos. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversão de NO (a), conversão de CO (b) e seletividade a N₂ (c) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Material Referência: suporte (linha tracejada). Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

A princípio, a atividade catalítica dos catalisadores preparados por PD não foi notoriamente afetada pelas diferentes temperaturas de calcinação. Indicando forte interação entre o metal e o suporte de céria, como foi previsto por Farmer e Campbell (2010). Segundo esses autores, nanopartículas de metais de transição com distribuição eletrônica de d6 a d10 aderem-se fortemente à superfície do óxido de cério, resultando em maior estabilidade e resistência à sinterização.

Em contrapartida, o catalisador submetido à redução em corrente de hidrogênio a 350 °C apresentou atividade similar a atividade do suporte. Após esse tipo tratamento é

esperado que o ouro se encontre majoritariamente na forma metálica resultando em nanopartículas mais esféricas e com menor interação metal–suporte. Uma menor interação com o suporte também resultaria em uma maior tendência à sinterização e, por consequência, uma menor estabilidade (BOND; THOMPSON, 2000).

Adiante, percebe-se que após a diminuição do teor de ouro a conversão de NO manteve-se similar entre os catalisadores que foram tratados segundo a mesma metodologia. Entretanto, os catalisadores com menor teor de ouro apresentaram conversões de CO menores a 150 °C. Corroborando a hipótese de que a redução do NO ocorre nas vacâncias do suporte, e a oxidação do CO ocorre preferencialmente sobre a partícula de ouro.

Além disso, a seletividade a N₂ dos catalisadores com menor teor foi consideravelmente menor a 150 °C. Mostrando que a presença de ouro pode favorecer a atividade catalítica a temperaturas baixas. Vale salientar, que a partir de 250 °C a conversão de CO e a seletividade a N₂ de ambos os catalisadores (0,2% e 1%) são similares. Entre 250 e 300 °C é esperado que o CO reduza a superfície do óxido de cério formando vacâncias de oxigênio que favorece a redução de NO a N₂ (ILIEVA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2013).

Por fim, percebe-se que é necessário um equilíbrio entre conversão de NO e CO para o mantimento da estabilidade do catalisador, que é perceptível nos resultados dos testes de estabilidade (**item 4.5.4**). O mesmo parece ser aplicável aos tratamentos aplicados aos catalisadores, uma vez que, uma redução em temperatura elevada prejudicou a atividade do catalisador de ouro suportado. Foi possível perceber que, vacâncias de oxigênio são necessárias à redução de NO. Ao passo que, o tratamento com hidrogênio em temperatura amena (200 °C) resultou na melhoria da conversão de NO. No entanto, oxigênio de superfície é necessário à oxidação de CO, por consequência, o tratamento com oxigênio levou a maiores conversões de CO, em especial abaixo de 250°C. Esse último tratamento também favoreceu a seletividade a N₂. Desse modo, o tratamento com corrente de oxigênio a 200°C parece ser o mais viável para essa reação.

Em seguida, o melhor catalisador para a conversão de CO e o melhor catalisador para a conversão de NO foram testados quanto a atividade catalítica em uma faixa mais extensiva de temperatura (**item 4.5.3**) e quanto a estabilidade catalítica (**item 4.5.4**).

4.5.3. Testes catalíticos em uma faixa de temperatura mais ampla

Os testes catalíticos foram aqui realizados em uma faixa de temperatura de 50 a 350 °C com degraus de 50 °C. O primeiro dos catalisadores escolhidos foi **1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** calcinado a 400 °C e tratado em corrente de oxigênio a 200 °C (**Figura 4.20**) por apresentar as melhores conversões de CO e seletividade a N₂.

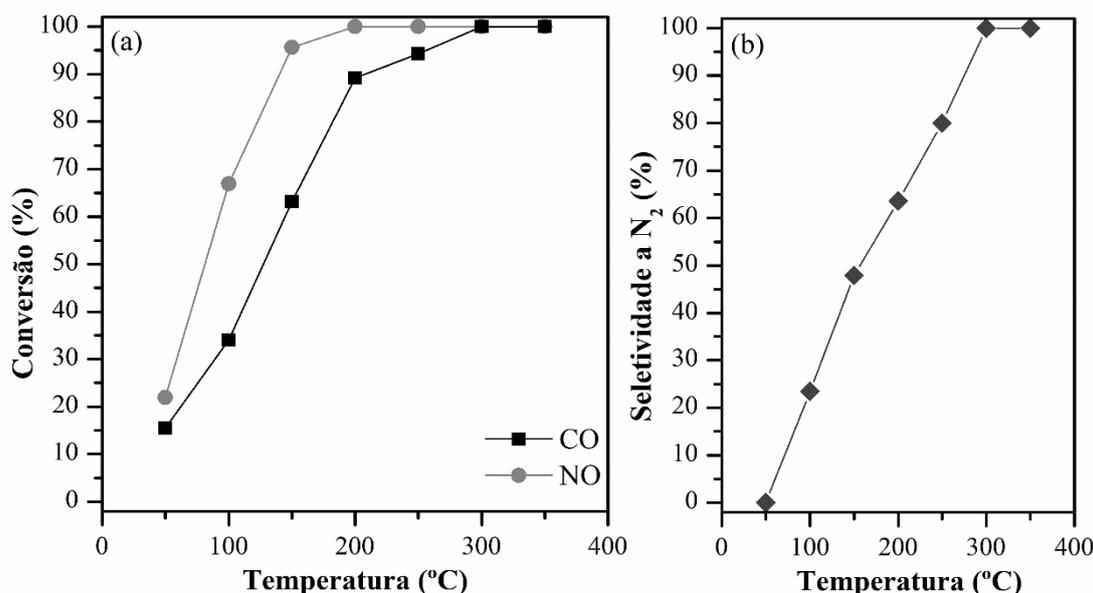


Figura 4.20 – Desempenho catalítico de 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}. Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O₂ a 200 °C. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

Os resultados apresentados acima se diferem daqueles apresentados nos testes anteriores (vide **Figura 4.18**) para o mesmo catalisador sob as mesmas condições. Suportando a hipótese do efeito *spillover* por causa do tratamento com oxigênio. Quando testado nas temperaturas 150, 250 e 350°C, o catalisador convergiu 100% do CO em todas as temperaturas. Ao realizar os testes de 50 a 350 °C, o tempo de reação aumentou. Com esse aumento, o oxigênio que estaria em excesso na superfície foi consumido nas etapas de temperaturas mais baixas. Logo, o oxigênio pode ter mascarado os resultados do primeiro teste para esse catalisador, facilitando a oxidação do CO e competindo por sítios, as vacâncias de oxigênio, com o NO. Desse modo, sugere-se aumentar o tempo de purga após o tratamento para garantir que a superfície do catalisador não esteja saturada com oxigênio, ou diminuir o tempo, vazão ou temperatura do tratamento em corrente de oxigênio.

De qualquer forma, o tratamento em corrente de oxigênio favoreceu a reação de abatimento de NO por CO sobre o catalisador de ouro suportado. No teste apresentado acima (**Figura 4.20**), a 200 °C a conversão de NO foi completa enquanto a conversão de CO e a seletividade a N₂ foram de 90% e 65%, respectivamente. A 300 °C obteve-se 100% para a conversão de NO e CO e para a seletividade a N₂.

Enquanto o melhor resultado apresentado por Ilieva *et al.* (2015) em um catalisador similar a este foi de aproximadamente 90% para a conversão de NO, 99% para a conversão de CO e 100% para seletividade a N₂ a 250°C. Os autores testaram catalisadores de ouro (3%) suportado por PD em céria, em hematita, e em óxidos mistos de cério e ferro (5%, 10%, 20%). O catalisador de ouro suportado em hematita exibiu os piores resultados, enquanto o melhor resultado foi do catalisador ouro suportado em um óxido misto com teor de ferro de 5%.

Nos testes de Ilieva e colaboradores foram utilizados 50 mg de catalisador, com a velocidade espacial de 60.000 mL.g⁻¹.h⁻¹, e as concentrações de NO e CO foram de 0,3% cada. A corrente de alimentação continha também gás hidrogênio e vapor de água como contaminantes. Segundo os autores, a produção de metano como consequência da presença de hidrogênio na corrente de alimentação foi menor que 2% em todos os casos.

Vale ressaltar que nos testes do presente trabalho a velocidade espacial é igual àquela utilizada no trabalho de Ilieva e colaboradores. Além disso, utilizou-se 75 mg de catalisador e 0,5% de cada gás na corrente de alimentação, sem a presença de impureza. Ainda que uma comparação direta seja difícil, é possível perceber que o catalisador 1% Au(PD)/ Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} tratado em corrente de oxigênio exibiu resultados tão bons quanto os apresentados pelos autores.

O segundo catalisador testado foi **0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** calcinado a 200 °C e tratado em corrente de hidrogênio a 200 °C (**Figura 4.21**) por apresentar as melhores conversões de NO.

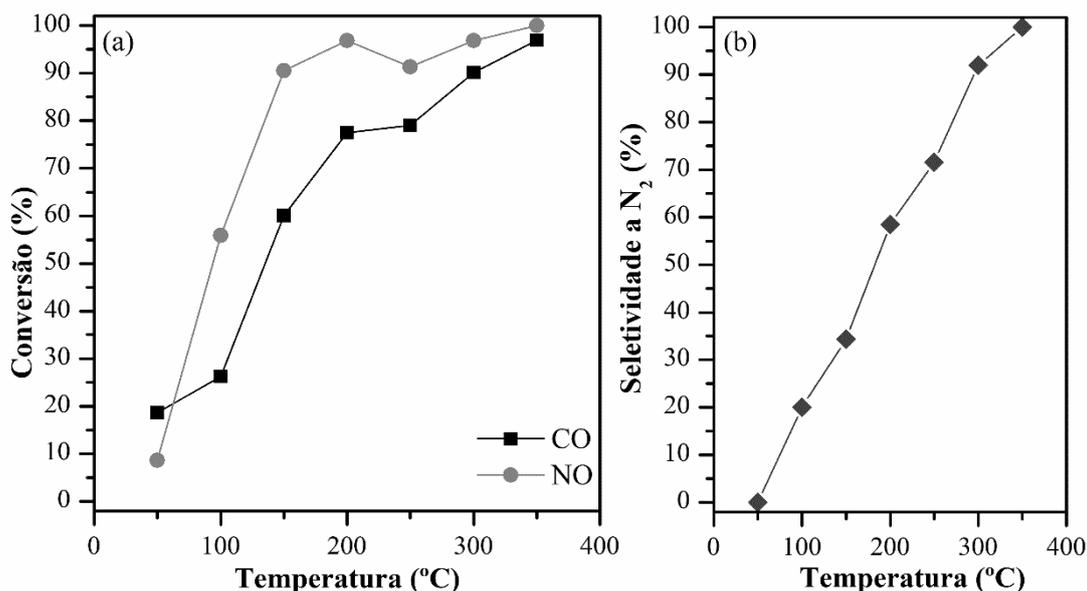


Figura 4.21 – Desempenho catalítico de 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}. Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H₂ a 200 °C. A cada temperatura aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆) em triplicata, após 15, 30 e 45 min de reação. Condições de teste: 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

Os resultados para conversão de NO e CO e para a seletividade a N₂ dos testes catalíticos de 50 a 350 °C (**Figura 4.21**) são similares àqueles apresentados nos testes a 150, 250 e 350 °C (**Figura 4.19**) para o catalisador 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} calcinado a 200 °C e pré-tratado em corrente de hidrogênio a 200 °C. Nessas condições, o catalisador só atinge conversão e seletividade máximas a 350 °C.

As atividades dos catalisadores de ouro suportado foram comparadas com a atividade do suporte (Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}) testado sob as mesmas condições reacionais (**Tabela 4.3**). Dois resultados são exibidos para o suporte: o primeiro foi obtido nos ensaios catalíticos a 150, 250 e 350 °C (**Figuras 4.16-4.19**), e o segundo fornecido por Brackmann (2016).

Tabela 4.3 – Comparação dos resultados para a conversão de CO e NO, e da seletividade a N₂. Todos os testes foram realizados com 75 mg de catalisador, com velocidade espacial de 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹ e em corrente contendo 0,5% v/v de CO e 0,5% v/v de NO com balanço em He.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de NO (%)	Conversão de CO (%)	Seletividade a N ₂ (%)
Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ}	150	0	8	0
	250	90	67	47
	350	95	97	100
Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} (BRACKMANN, 2016)	150	12	8	0
	200	66	38	2
	250	95	74	56
	300	97	95	100
	350	99	96	100
1% Au(PD) /Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} tratado com O ₂	50	22	16	-
	100	70	34	23
	150	96	63	48
	200	100	89	64
	250	100	94	80
	300	100	100	100
0,2% Au(PD) /Ce _{0,80} Fe _{0,20} O _{2-δ} tratado com H ₂	350	100	100	100
	50	9	19	-
	100	56	26	20
	150	91	60	34
	200	97	78	56
	250	91	79	72
300	97	90	92	
350	100	97	100	

Brackmann (2016) não apresenta os resultados para a atividade do suporte (Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}) a 50 e 100 °C. Levando em consideração os erros associados à técnica de análise, percebe-se uma similaridade entre os valores de conversão e seletividade obtidos pelo presente trabalho para o suporte com àqueles apresentados por Brackmann. Além disso, a seletividade a N₂ a 50 °C dos catalisadores de ouro suportado foi desconsiderada, uma vez que seria difícil distinguir os picos cromatográficos de baixa intensidade relativos aos produtos (N₂ e N₂O) do ruído do equipamento.

No geral, os dois catalisadores de ouro suportado apresentam melhorias no desempenho catalítico se comparados com o suporte. Com a deposição de ouro foi possível converter aproximadamente 60% do CO e 90% NO a 150 °C enquanto tal feito só seria possível sobre o suporte a 250 °C.

Dentre os dois catalisadores de ouro apresentados acima (**Figura 4.20** e **Figura 4.21**), aquele tratado em corrente de oxigênio – 1% Au(PD) /Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} – destaca-se por converter completamente o óxido nítrico a 200°C com seletividade a N₂ superior a 60%. Já a 300 °C, todo óxido nítrico foi convertido completamente a nitrogênio molecular, e todo o monóxido de carbono foi convertido a dióxido de carbono.

4.5.4. Testes de estabilidade

Por fim, para confirmar a eficácia da deposição de ouro em promover a reação de abatimento de NO por CO, a atividade dos dois catalisadores acima citados foi monitorada em testes de estabilidade à temperatura constante sob as mesmas condições reacionais utilizadas anteriormente. A temperatura inicialmente escolhida para o teste de estabilidade foi 200 °C, assumindo que acima de 250 °C o monóxido de carbono tende a reduzir a superfície do óxido de cério, favorecendo a estabilidade catalítica (ILIEVA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2013). Utilizou-se uma faixa de confiança de 5% para considerar que atividade estava estável.

A conversão de NO e CO e a seletividade a N₂ de 1% Au(PD) /Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}, calcinado a 400°C e tratado em corrente de oxigênio, foram acompanhadas por 24 h a 200 °C (**Figura 4.22**).

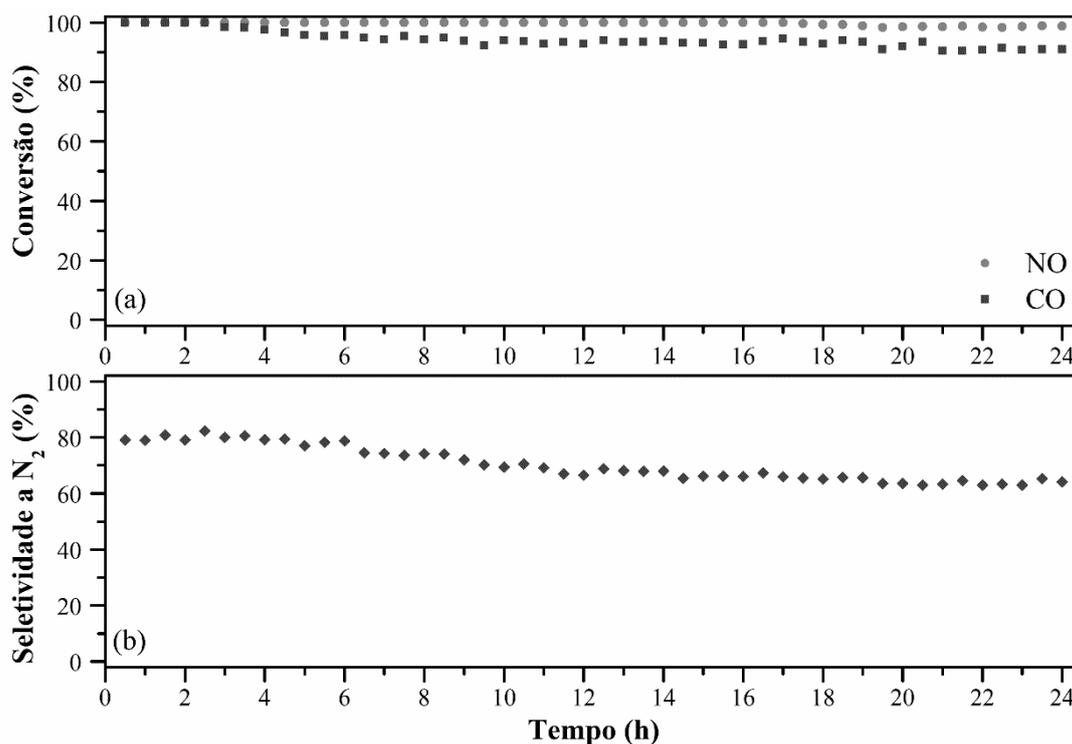


Figura 4.22 – Estabilidade do catalisador 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} a 200 °C. Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

O catalisador tratado em corrente de oxigênio mostrou-se estável durante as 24 h de análise. A conversão de CO estabiliza-se após poucas horas em 94±4,7%. A seletividade a N₂ cai proporcionalmente com a conversão do CO estabilizando-se em 66±3,5%. A conversão de NO manteve-se entre 99% e 100% durante todo o tempo de experimento. Esses valores são compatíveis com àqueles apresentados nos testes de 50 a 350 °C.

Com o intuito de explorar a estabilidade do tratamento oxidativo, a atividade catalítica de 1% Au(PD) /Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}, calcinado a 400°C e tratado em corrente de oxigênio, foi acompanhada por 24 h, dessa vez a 150 °C (**Figura 4.23**).

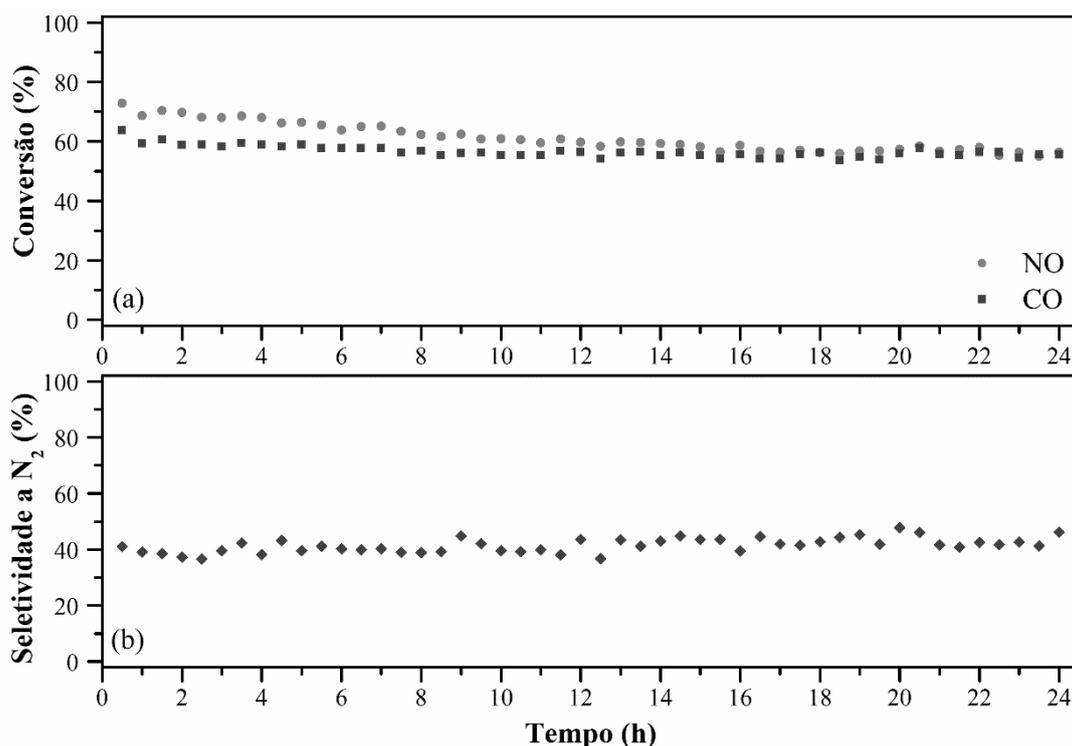


Figura 4.23 – Estabilidade do catalisador 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} a 150 °C. Temperatura de calcinação: 400 °C. Pré-tratamento: O₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

A 150 °C a estabilidade do catalisador tratado em oxigênio é alcançada após 10 h aproximadamente, com conversão de NO de 61±3%, conversão de CO de 56±2,8%, e seletividade N₂ de 41±2,05%. Uma vez que os resultados de conversão de NO se diferem daqueles obtidos nos testes de 50 a 350 °C (**Figura 4.20**) e nos testes a 150, 250 e 350 °C (**Figura 4.18**), percebe-se que a atividade catalítica é inconstante a 150 °C.

Em contrapartida, a 200°C a atividade do mesmo catalisador foi consistente com os resultados apresentados anteriormente. Além disso, os valores de conversão e seletividade estabilizaram-se rapidamente sem perda significativa de atividade. Portanto, 1% Au(PD) /Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}, calcinado a 400°C e tratado em corrente de oxigênio a 200 °C apresenta boa estabilidade, especialmente acima de 150 °C. A 200 °C, esse catalisador manteve conversão de monóxido de carbono e óxido nítrico acima de 90%, com boa seletividade a N₂.

Em seguida, buscando avaliar a estabilidade do catalisador após o tratamento com hidrogênio, submeteu-se 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} calcinado a 200 °C e tratado em H₂ a 200 °C a um teste de estabilidade a 200 °C (**Figura 4.24**).

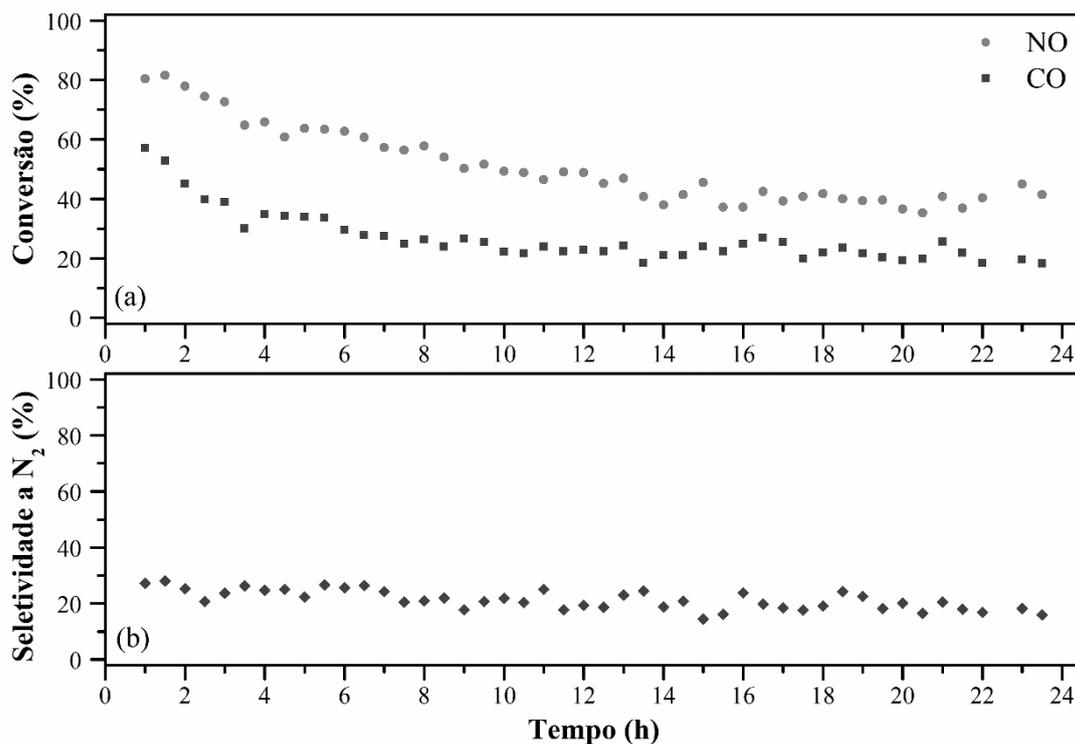


Figura 4.24 – Estabilidade do catalisador 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} a 200 °C. Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

O catalisador tratado em hidrogênio não foi estável a 200 °C. As conversões de NO e CO e a seletividade a N₂ estabilizam-se em 40±2%, 20±1% e 17±0,85%, respectivamente, após 18h de reação. Esses resultados se diferem daqueles obtidos nos testes de 50 a 350 °C (**Figura 4.21**).

Visto que, houve perda de atividade a 200 °C pelo catalisador tratado com hidrogênio, testou-se a estabilidade de 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} calcinado a 200 °C e tratado em H₂ a 200 °C a 300 °C (**Figura 4.25**).

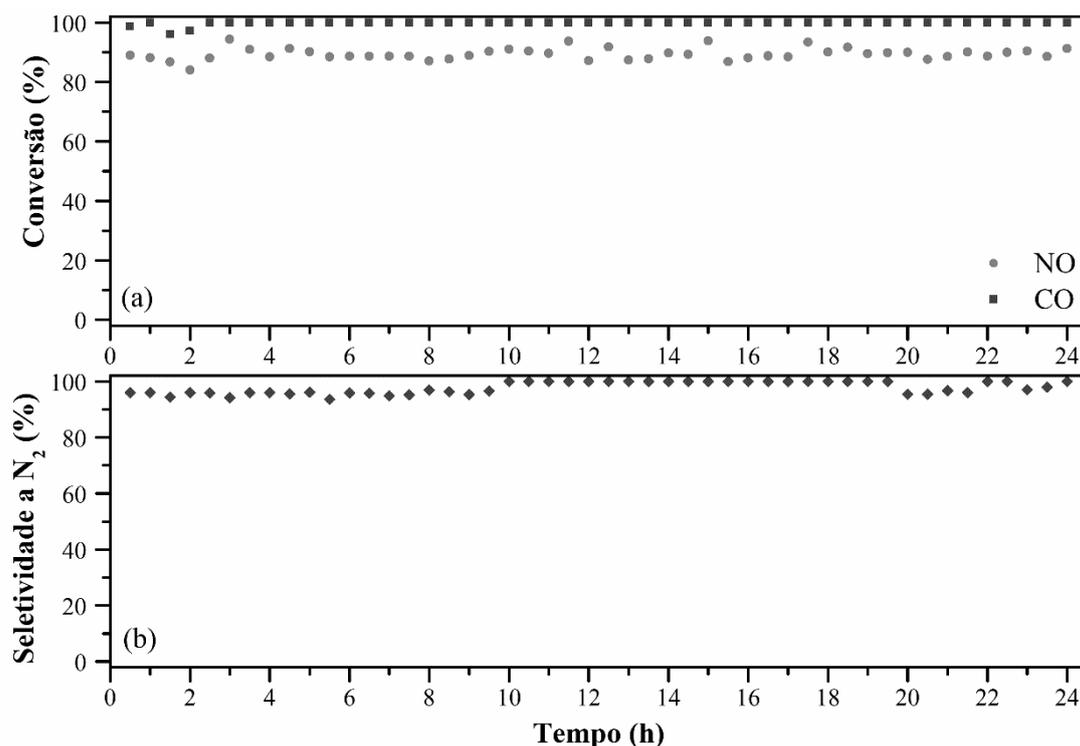


Figura 4.25 – Estabilidade do catalisador 0,2% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} a 300 °C. Temperatura de calcinação: 200 °C. Pré-tratamento: H₂ a 200 °C. A cada 30min, durante 24 h, aferiram-se os valores de conversões de (a) NO (●) e CO (■), e de (b) seletividade a N₂ (◆). Condições de teste: 0,5% de CO e 0,5% de NO com balanço em He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g⁻¹.min⁻¹. Fonte: Autor, 2017.

A 300 °C, o catalisador apresenta-se estável durante as 24 h do teste. Enquanto a conversão de NO e CO e a seletividade a N₂ mantem-se entre 95% e 100%, a conversão de NO estabiliza-se em 89±4,45%. Como já abordado, acredita-se que a redução do suporte por CO seja favorecida a essa temperatura, promovendo, conseqüentemente, a reação de redução do NO.

Em suma, os catalisadores tratados em corrente de hidrogênio apresentam excelente desempenho acima de 250 °C. Temperatura em que a redução do suporte por CO é favorecida, gerando vacâncias de oxigênio na superfície as quais são atribuídos os sítios de redução do NO. Logo, a 250 °C a manutenção das vacâncias de oxigênio é favorecida. Em contrapartida, os catalisadores tratados em corrente de oxigênio apresentaram maior estabilidade abaixo dessa temperatura. A 150°C, esses catalisadores mantiveram boas conversões ao longo das 24 h de ensaio, sem perdas consideráveis.

Desse modo, acredita-se que os tratamentos modifiquem principalmente as partículas de ouro, que sofrem alteração em sua morfologia e razão Auⁿ⁺/Au⁰ de algumas maneiras distintas (**Figura 4.26**): quando o material é calcinado, dependendo da

temperatura, o ouro catiônico sofre autorredução e perde oxigênio; oxidação na presença de oxigênio; redução na presença de hidrogênio; e durante a reação.

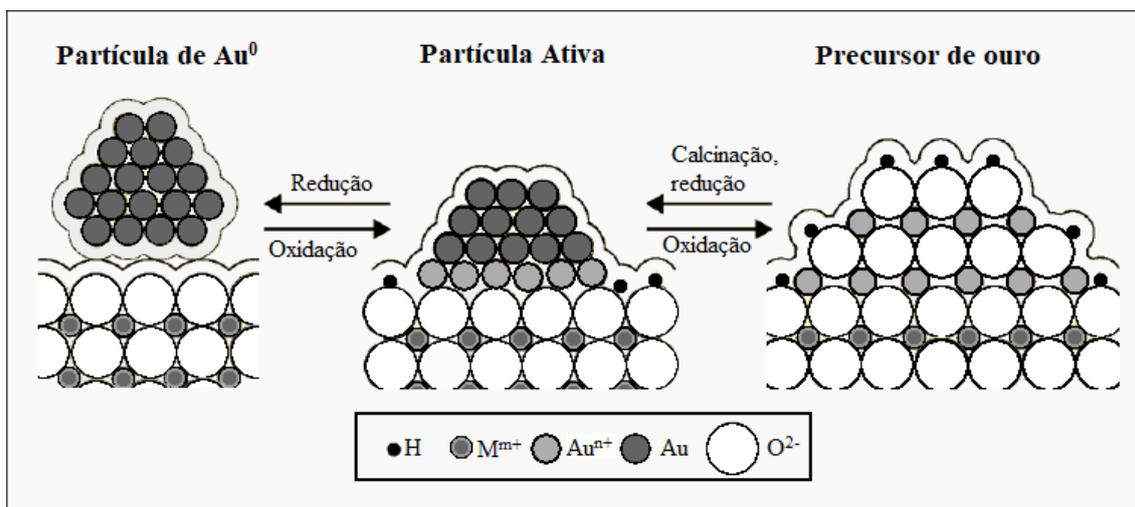


Figura 4.26 – Representação de um catalisador de ouro e suas possíveis transformações sob diferentes condições. Adaptado de BOND e THOMPSON, 2000.

A primeira das transformações foi evidenciada nas análises termogravimétricas do catalisador de ouro preparado por PD antes (**Figura 4.9**) e depois da calcinação (**Figura 4.10**). Mediante essas transformações o ouro poderia assumir a forma de partícula hemisférica (**partícula ativa**) – na qual o ouro catiônico estaria na interface partícula-suporte formando uma espécie de “cola química” – ou a forma metálica e esférica (**partícula de Au⁰**) – suscetível a sinterização devido à ausência da tal “cola química” na interface partícula-suporte (BOND; THOMPSON, 2000).

O tratamento em atmosfera redutora favorece a dessorção de grupos hidroxila e a formação de partículas de ouro mais metálicas, com menos sítios de interface. A interface ouro–suporte e os grupos hidroxilas são os prováveis sítios de adsorção de monóxido de carbono (BOND; THOMPSON, 2000; LI *et al.*, 2010). Nesses sítios seriam formados carbonatos instáveis que são posteriormente oxidados a CO₂. Logo, a essa temperatura, provavelmente há a formação de espécies de carbonato estáveis. E por consequência, menos moléculas de CO serão convertidas a CO₂, não havendo a renovação das vacâncias de oxigênio. Ao final, tem-se a redução das conversões de NO, que ocorre nas vacâncias de oxigênio.

Ao passo que, o tratamento com oxigênio favorece a formação de partículas hemisféricas, ricas em sítios de interface ouro–suporte. Esses sítios de interface associados com a presença de grupos hidroxilas promovem a oxidação do CO que por

consequência cria vacâncias de oxigênio, favorecendo a redução do NO. Em vista disso, o tratamento em corrente de oxigênio a 200 °C é o melhor dos pré-tratamentos testados.

4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A caracterização com espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para entender a composição de superfície e estado químico dos elementos (TANG *et al.*, 2014). A análise dos dados obtidos por XPS foi organizada em duas partes e, para ambas, utilizou-se a banda de C(1s) em 285 eV para correção do carregamento das amostras em relação a energia de ligação (BE, do inglês, *binding energy*). As análises de varredura do espectro de XPS de todas as amostras estão dispostas no **Apêndice A**.

A primeira parte dos resultados aborda os efeitos da inserção de ferro na estrutura da céria, buscando contribuir diretamente com o trabalho desenvolvido por Brackmann (**item 4.6.1**). A segunda metade dos resultados de XPS foca nas nanopartículas de ouro (**item 4.6.2**). Nesse item, buscou-se fazer uma conexão dos espectros com os resultados promissores de atividade catalítica dos catalisadores preparados por precipitação-deposição, além de mostrar mais evidências de um possível envenenamento dos catalisadores preparados pelo método coloidal.

4.6.1. Óxidos mistos de cério e ferro

Como demonstrado por Brackmann (2016), a dopagem do dióxido de cério com cátions de ferro foi bem-sucedida em melhorar a estabilidade térmica e a capacidade de armazenamento de oxigênio do material catalítico. Brackmann percebeu um aumento de OSC com o aumento do teor de ferro, que teria favorecido a reação de RSC do NO por CO por favorecer a mobilidade de oxigênio.

Nas análises de XPS da banda de Ce(3d) foi perceptível a mudança da proporção Ce^{3+}/Ce^{4+} com o aumento do teor de ferro, o que poderia justificar o ganho em estabilidade e atividade catalítica (**Figura 4.27**).

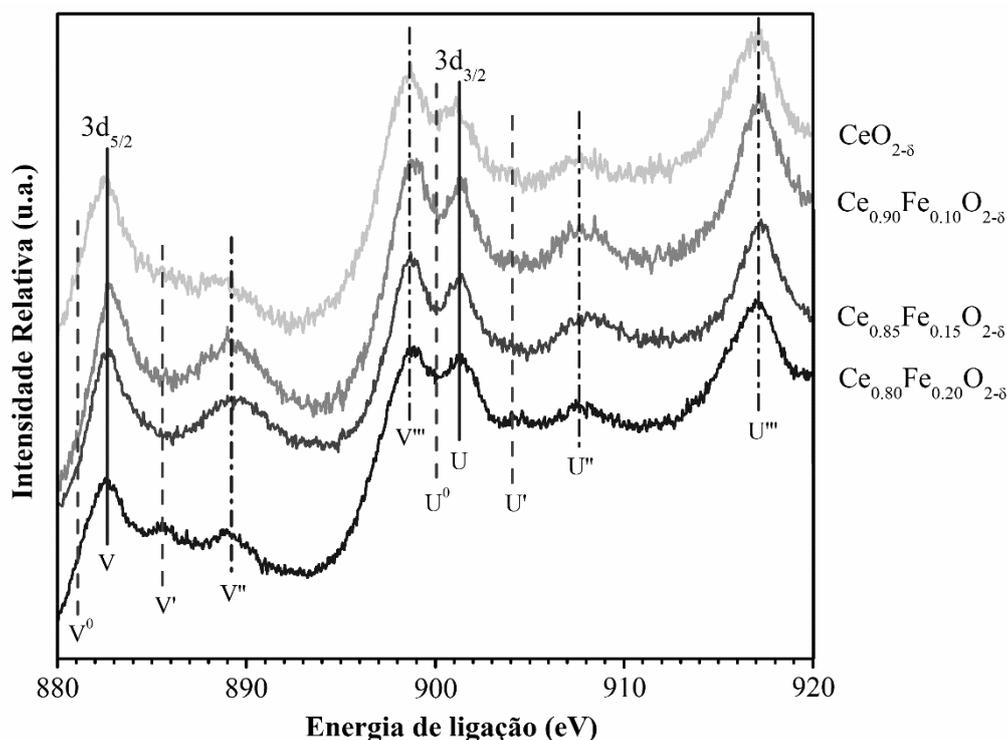


Figura 4.27 – Espectro de XPS de Ce(3d) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.

O espectro de Ce(3d) apresenta bandas bem estabelecidas, sendo composto por três dubletos para a espécie Ce^{4+} (V e U, V'' e U'', e V''' e U''') e dois dubletos para o Ce^{3+} (V^0 e U^0 , e V' e U'), seguindo a notação apresentada por Burroughs *et al.* (1976). Nessa notação os picos de Ce $3d_{5/2}$ são designados por V (V^0 , V, V', V'' e V''') e os picos de Ce $3d_{3/2}$ foram designados por U (U^0 , U, U', U'' e U'''). Quando Ce^{3+} e Ce^{4+} coexistem no óxido todos os 10 componentes podem ser identificados (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006).

As bandas do cério com energia de ligação 882,5 e 901 eV corresponde a $3d_{5/2}$ e Ce $3d_{3/2}$ respectivamente (linha inteira), enquanto os outros componentes do espectro (linhas tracejadas) representam as diversas espécies de cério carregadas. Desse modo, as bandas correspondentes à presença de cério trivalente, destacadas no gráfico por V^0 , V', U^0 e U', correspondem aproximadamente a 881, 885,5, 900 e 904 eV. Os outros componentes do espectro apresentados são relativos as diferentes espécies de cério tetravalente. Esses valores vão de encontro com os reportados na literatura, com pequenas diferenças por conta do carregamento que podem indicar a interação das espécies de cério com outras espécies presentes no material (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES, 2003; CWELE *et al.*, 2016; PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006; PIUMETTI *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2014).

Percebe-se que as bandas de Ce^{4+} em 882,5 e 899 eV sofrem atenuação com o aumento da inserção de ferro, ao passo que, as componentes de Ce^{3+} tornam-se mais perceptíveis, especialmente no catalisador com teor de ferro igual a 20%. Desse modo, com o aumento do teor de ferro, aumenta a presença de Ce^{3+} na superfície do material. Como explica Cwele *et al.* (2016), a presença de espécies Ce^{3+} pode ser identificada pela não definição dos picos adjacentes às componentes V' , U^0 e U' .

Vale salientar, que nenhuma espécie de Ce_2O_3 foi observada nos difratogramas dos óxidos (vide **item 4.1**), indicando que a presença desse cátion se limita à superfície ou encontra-se em pouca quantidade (SHI; ZHANG, 2016). Quando comparado com o espectro de XPS de uma amostra de Ce_2O_3 (CHARVIN *et al.*, 2009), fica claro que os óxidos mistos estudados não se tratam de óxido de cério (III).

Além disso, as bandas do espectro de Ce_2O_3 apresentado por Charvin e colaboradores são pouco definidas, deixando impossível diferenciar o componente V de V'' , devido a intensidade do pico V' , ou os componentes V''' , U e U'' um dos outros, devido a intensidade U' , por exemplo. Nesse sentido, uma estimativa qualitativa da razão entre os íons Ce^{3+}/Ce^{4+} pode ser feita pela definição do vale entre os componentes V e V'' . Quando há pouca ou nenhuma presença de Ce^{3+} no óxido, o vale entre esses dois componentes é bem definido (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006).

A maior presença de Ce^{3+} poderia ser atribuída à diminuição do tamanho de partícula do óxido misto ou ao aumento da concentração de cátions dopantes substituídos na estrutura desse óxido. Entretanto, fatores extrínsecos, como a dopagem, costumam ter maior impacto na razão dos diferentes cátions de cério (TANG *et al.*, 2014). O aumento da razão Ce^{3+}/Ce^{4+} em dióxido de cério com o aumento do teor de cátion dopante já foi reportado na literatura (GALTAYRIES *et al.*, 1998).

Ao substituir cátions de cério por cátions de ferro espera-se aumentar o número de defeitos extrínsecos, na forma de vacâncias, devido ao menor raio iônico do ferro em relação ao cério. Há também a criação de vacâncias como mecanismo de compensação de carga para equilibrar a substituição de cátions tetravalente de cério por trivalente de ferro (BRACKMANN, 2016; TROVARELLI, 2002). Além disso, a presença de Ce^{3+} pode aumentar a mobilidade de oxigênio (SHANG; ZHONG; CAI, 2015; SHI; ZHANG, 2016), por diminuir a energia de ativação do oxigênio de superfície (TANG *et al.*, 2014).

Todos esses fatores favorecem as características redox do óxido misto, favorecendo o aumento do desempenho catalítico.

Ademais, é pouco reportado a presença de Ce^{3+} no dióxido de cério puro após uma etapa de calcinação acima de 300 °C. Reforçando a ideia de que esse cátion está presente devido ao mecanismo de compensação de carga, com a formação de pontes do tipo Fe-O-Ce na superfície do material. Outra explicação plausível para essas razões está no fato de que o óxido poderia ser reduzido facilmente formando vacâncias de oxigênio pelo vácuo ou pelo feixe de raios X do XPS (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006). Vale salientar, que o carregamento das amostras pelo feixe raios X foi observado nas presentes análises. Do contrário, é evidência da interação entre ferro e cério na superfície.

Logo, a maior presença de cátion Ce^{3+} e o aumento de OSC (vide **Tabela 2.1**) com o aumento do teor ferro pode ser suportados pela maior presença de espécies ferro, como é possível perceber nos espectros relativos as bandas de Fe 2p (**Figura 4.28**).

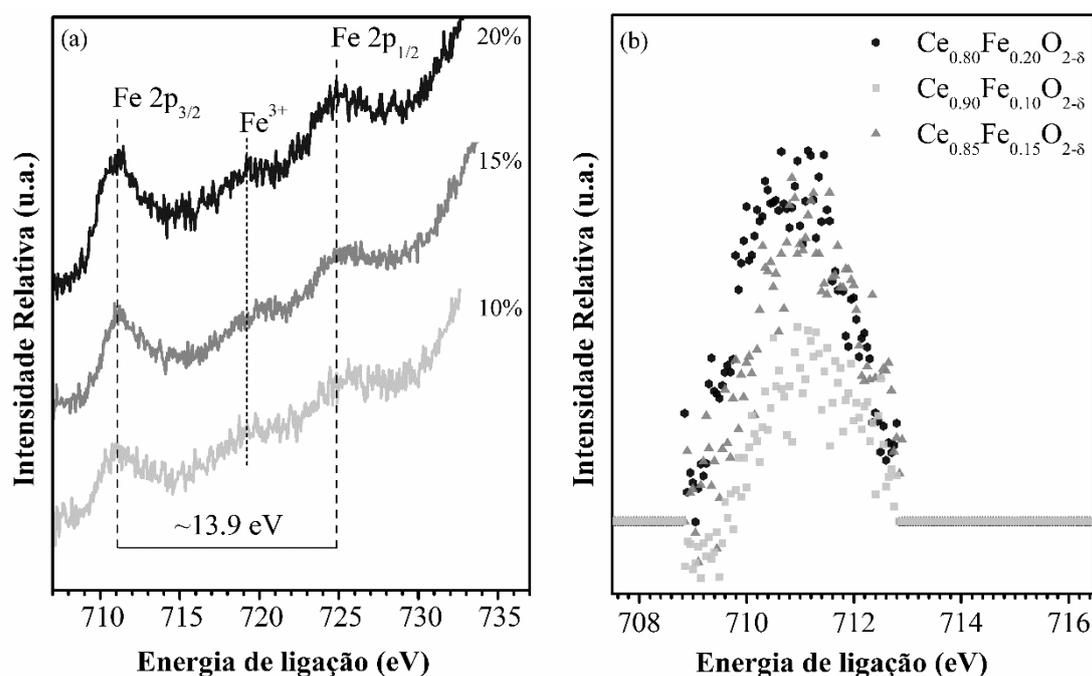


Figura 4.28 – Espectro de XPS de Fe(2p) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. As bandas de ferro 2p_{3/2} e 2p_{1/2} dos óxidos de cério com 10%, 15% e 20% de ferro são apresentados (a). Aplicou-se um tratamento de linha de base nos espectros e comparou-se a intensidade da banda d2p_{3/2} (b). Utilizou-se uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Fonte: Autor, 2017.

O espectro de Fe(2p) é normalmente caracterizado por duas bandas, 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, e, algumas vezes, pela presença de satélite entre essas duas bandas. A posição do satélite e a distância, em elétron-volts, entre esses três componentes podem trazer informações

importantes sobre a superfície do material (MILLS, SULLIVAN, 1983). A posição da banda $2p_{3/2}$ é altamente reportada na literatura e frequentemente associada ao estado de oxidação das espécies de ferro (CHEN *et al.*, 2013, 2014; DESCOSTES *et al.*, 2000; YAMASHITA; HAYES, 2008).

Nos espectros de Fe(2p) dos óxidos mistos em estudo (**Figura 4.28a**), a banda $2p_{3/2}$ aparece com BE de aproximadamente 711 eV, posição compatível com espectros de Fe_2O_3 (710,6 a 711,2 eV) e Fe_3O_4 (710,6 a 710,8 eV), e difere-se das posições de FeO (709,5 a 709,85 eV) e ferro metálico (706,5 a 706,7 eV). O espectro de Fe(2p) de Fe_2O_3 tem um satélite característico após cada um dos sinais $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, normalmente a 8 eV de cada sinal. O satélite de $2p_{3/2}$ é bem característico de óxidos com Fe^{3+} . Nos óxidos mistos, esse satélite parece ficar mais aparente com o aumento do teor de ferro. Em contrapartida, Fe_3O_4 não apresenta satélites para os sinais $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, e FeO apresenta satélites mais próximos das respectivas bandas (DESCOSTES *et al.*, 2000; GROSVENOR *et al.*, 2004; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008).

Além disso, a distância entre as bandas é de aproximadamente 13,9 eV, característico dos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , enquanto FeO e ferro metálico possuem distância entre as bandas menor que 13,5 eV (CHEN *et al.*, 2014; MILLS, SULLIVAN, 1983).

De modo geral, a superfície dos óxidos mistos parece ser composta por Fe^{2+} e Fe^{3+} , com a razão do íon trivalente sobre sua contraparte acentuando-se com o aumento do teor de ferro. Por outro lado, percebe-se que a intensidade da banda $2p_{3/2}$ não varia muito entre o óxido com 15% e 20% de ferro (**Figura 4.28b**). As mudanças de intensidade podem ser mais facilmente percebidas quando se observa as bandas em questão dos óxidos mistos sobrepostas após a dedução da linha de base.

Acredita-se que a concentração de espécies de ferro na superfície não aumentou significativamente do óxido com 15% de ferro para o com 20%. A razão entre as espécies de ferro, porém, parece ficar mais acentuado na amostra com 20% de ferro.

Ainda vale salientar que há a interação entre as diferentes espécies de cério e ferro (GUO; LIPING; KECHANG, 2014). No catalisador $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$, por exemplo, a presença de Ce^{3+} fica mais evidente no espectro de Ce(3d) e, concomitantemente, o satélite característico de Fe^{3+} no espectro de Fe(2p) fica mais visível. Essa interação entre as diferentes espécies presentes no óxido poderia explicar a melhora da atividade desses

óxidos mistos com o aumento do teor de ferro, que leva ao aumento do número de defeitos extrínsecos, aumentando a presença das espécies de oxigênio de superfície e favorecendo a mobilidade de oxigênio (RÖHE et al., 2013), que poderia ser percebido nos espectros de O(1s) dos óxidos mistos com diferentes teores de ferro (**Figura 4.29**).

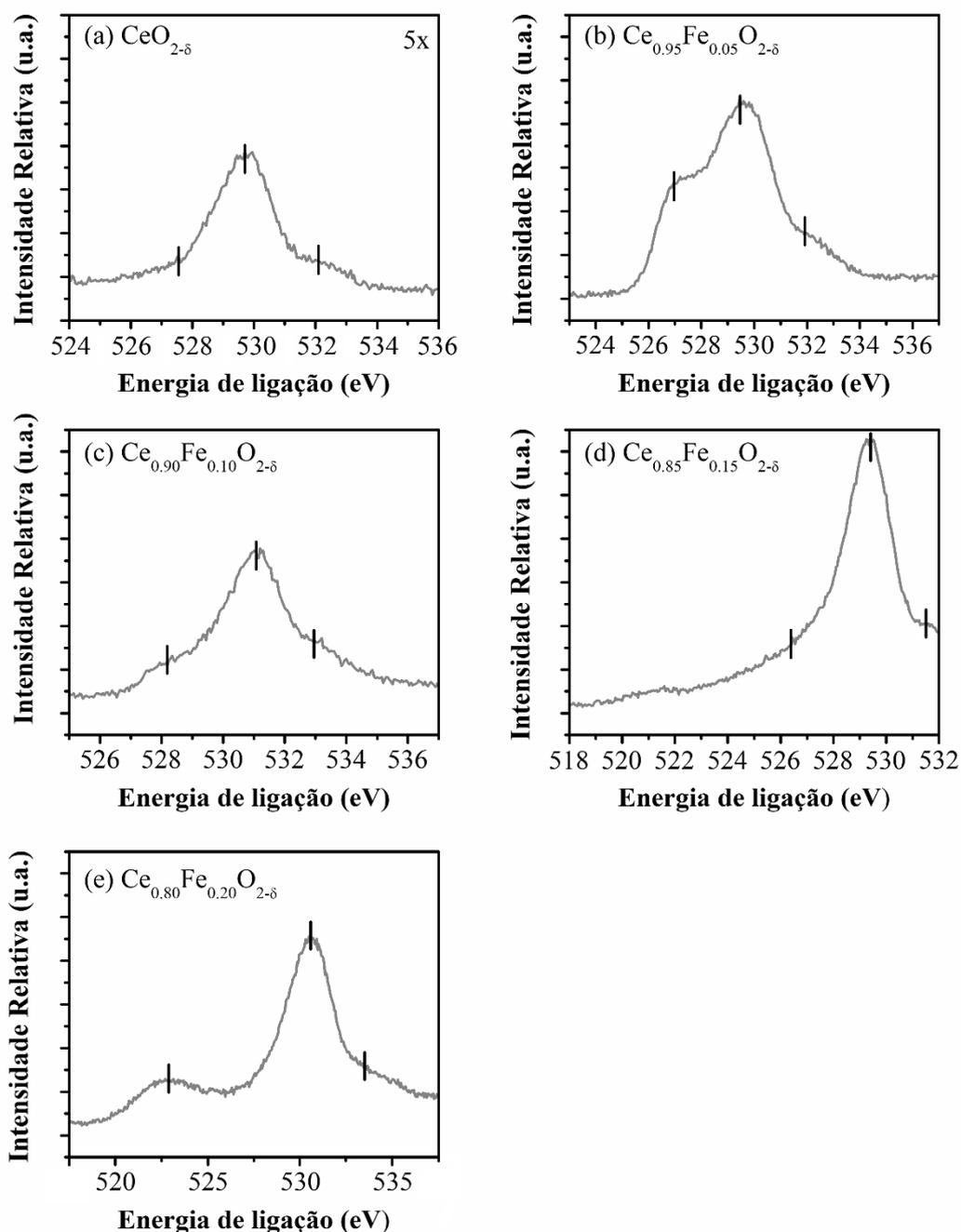


Figura 4.29 – Espectro de XPS de O(1s) para os óxidos de cério com diferentes teores de ferro. As amostras analisadas foram o dióxido de cério (a), e os óxidos mistos de cério com teores de ferro iguais a 5% (b), 10% (c), 15% (d), e 20% (e). A intensidade do espectro da amostra de céria (a) foi magnificada em 5 vezes para melhor resolução do pico. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.

Todos os espectros de O(1s) parecem ter pelo menos 3 componentes. Com exceção do espectro de CeO₂ (**Figura 4.29a**), acredita-se que a segunda componente de todos os espectros pode ser atribuída a oxigênio reticular, enquanto a componente de BE mais alta estaria ligada a diferentes espécies de oxigênio de superfície, como grupos hidroxila e carbonatos e/ou a oxigênio quimissorvido na superfície. Para esses óxidos mistos, não foi possível encontrar registro na literatura que explicasse a presença da componente de menor BE, podendo ser indicativo da presença de algum contaminante ou de algum processo de danificação das amostras pelo feixe de raios X. Essa componente poderia estar associada com alguma espécie oxigênio de superfície ou com a característica oxidativa dos catalisadores a base de céria (CWELE *et al.*, 2016). Para o óxido puro (a) atribui-se a primeira banda próxima a 528 eV a oxigênio reticular, a segunda banda em aproximadamente 530 eV a grupos hidroxilas (LUO *et al.*, 2017). As componentes acima de 530 eV foram atribuídas a grupos de superfície, como carbonatos, e a oxigênio e água adsorvidos.

No dióxido de cério é esperado uma componente relacionada a oxigênio reticular reportado na literatura entre 527,4 e 529 eV (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES, 2003; LI *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2017; PIUMETTI *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2014; WEI; WANG; LI, 2010). Entretanto, a adição de outros compostos pode mudar a posição desse componente, especialmente quando há a interação entre as espécies envolvidas (PRADHAN; PARIDA, 2010; WATANABE, MA, SONG; 2009). Dopantes como os íons de ferro tendem a favorecer o carregamento dessa componente, deslocando-a para valores de BE maiores (LUO *et al.*, 2017). Para óxidos mistos de cério e ferro, foi reportada a componente do espectro O(1s) relacionada a oxigênio reticular com BE variando entre 528,5 e 530,2 eV (LI *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2017; VENKATASWAMY *et al.*, 2014).

A presença de cério com diferentes estados de oxidação na superfície pode também gerar diferentes componentes relacionadas a oxigênio reticular. Wang e Meng (2013), por exemplo, observaram em CeO₂ duas componentes relacionadas a oxigênio reticular, a primeira, em 529,01 eV, foi atribuída a oxigênio ligado a Ce⁴⁺ e a segunda, em 531,13 eV, atribuída a oxigênio ligado a Ce³⁺.

As componentes com BE acima de 529,3 até 532,4 eV normalmente podem ser atribuídas a presença de oxigênio em defeitos e grupos hidroxilas. Ao passo que,

componentes localizados entre 530 e 533,4 eV podem ser atribuídos a carbonatos, água adsorvida e outros grupos de superfície (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES, 2003; LI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2017; PIUMETTI *et al.*, 2017; PRADHAN; PARIDA, 2010; TANG *et al.*, 2014; VENKATASWAMY *et al.*, 2014). Também é possível encontrar componente em relacionados a oxigênio adsorvido de forma dissociativa e molecular em 531 eV e 532,5 eV, respectivamente (WEI; WANG; LI, 2010; YANG *et al.*, 2006). Presença desses grupos de superfície é normalmente associada com a mobilidade de oxigênio e com a característica redox dos catalisadores (SHANG; ZHONG; CAI, 2015).

Por fim, é importante ressaltar que as amostras foram depositadas sobre fitas de carbono. A presença do sinal do porta amostra, nesse caso, a fita de carbono, poderia dificultar a correta interpretação dos espectros de O(1s).

4.6.2. Ouro suportado em $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$

A caracterização da superfície catalítica pode ajudar a explicar o desempenho de um catalisador em determinada reação. Nesse sentido, o catalisador de ouro suportado preparado por Brackmann (2016) segundo o método coloidal (MC) foi submetido a análises de XPS (**Figura 4.30**).

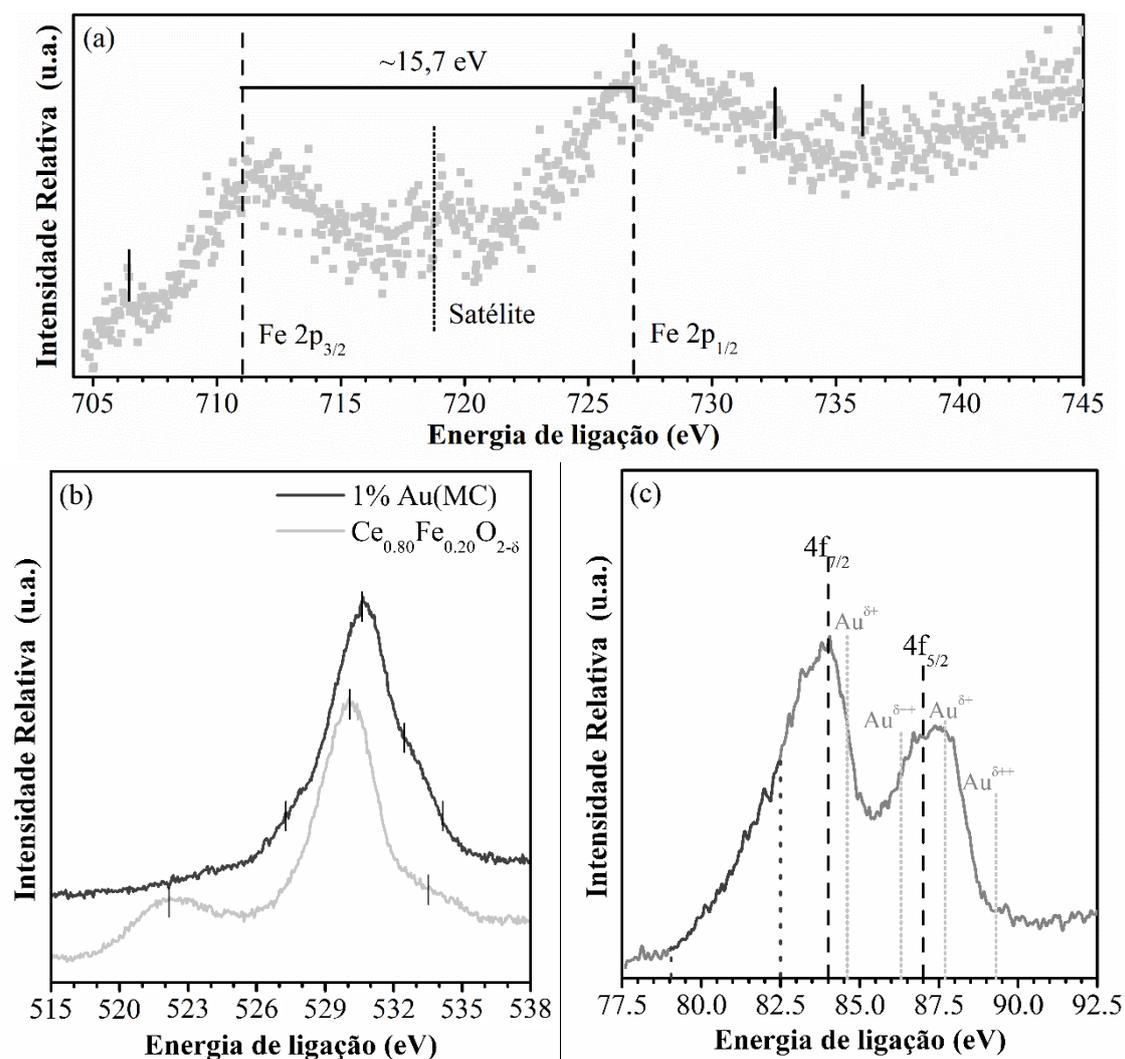


Figura 4.30 – Espectros de XPS de Fe(2p) (a), O(1s) (b) e Au(4f) (c) do catalisador 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}. O espectro de O(1s) do suporte foi esboçado deslocado abaixo do catalisador de ouro para facilitar a comparação. Fonte: Autor, 2017.

No espectro de Fe(2p) (**Figura 4.30a**) é possível observar um alargamento das bandas 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, e um distanciamento dessas duas bandas devido ao deslocamento da banda 2p_{1/2}. A banda 2p_{1/2} parece apresentar mais de uma componente. Indicando que com a deposição de ouro há o carregamento das espécies de Fe. Com essa configuração, o espectro de Fe(2p) assemelha-se com espectros de FeO reportados na literatura. Nesses óxidos, ambas as bandas apresentam satélites bem próximos de suas respectivas posições. O catalisador em questão apresenta satélites em 719 e 736 eV. Ainda é possível notar uma componente em 707 eV, que seria um indicativo de presença de Fe⁰ (DESCOSTES *et al.*, 2000; GROSVENOR *et al.*, 2004; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008). Esse alargamento da banda seria justificado pela presença de um grupo negativamente carregados, como sulfatos e haletos, à superfície do material

(DESCOSTES *et al.*, 2000; GROSVENOR *et al.*, 2004; GUO; LIPING; KECHANG, 2014), que vai de acordo com os resultados de TPD-He (vida **item 4.4**) e DRIFTS (**item 4.7**).

No espectro de O(1s), quando comparado o resultado do catalisador de ouro com o resultado do suporte, foram observados um carregamento das componentes da banda, a presença de uma ou mais componentes extras, e o desaparecimento da componente de menor energia (**Figura 4.30b**).

O carregamento observado nos espectros de Fe(2p) e O(1s) é comum à deposição de metais, evidenciando a interação do ouro com o suporte. Outra característica da deposição de metais é a modificação, e algumas vezes intensificação, da componente de grupos hidroxilas, que é normalmente deslocada para BE mais altas, indicando o aparecimento desses ligados ao metal (M-OH). Além disso, os ombros identificados à direita do espectro poderiam ser atribuídos a presença de carbonato e enxofre. Essa última componente, tem como característica a formação de ombro alto próximo a banda de oxigênio reticular (CHEN *et al.*, 2013; 2014).

Kim e Woo (2006) identificaram a formação desse ombro em 532.2 eV, energia de ligação similar ao ombro apresentado no espectro de O(1s) do catalisador MC, crescendo com a temperatura e tempo do tratamento com SO₂. Concomitante ao crescimento desse ombro, houve a diminuição da conversão de CO a CO₂.

No espectro de Au(4f) seria possível distinguir os 3 três dubletos (4f_{7/2} e 4f_{5/2}) relacionados a presença da espécies de Au⁰, Au^{δ+} e Au^{δ++}, assinalados no espectro segundo os valores mais comuns apresentados na literatura (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010). Entretanto, o espectro de Au(4f) apresenta uma “calda” a esquerda, em BE mais baixas, que só poderia ser explicada pela presença de espécies de ouro negativamente carregadas ou pela contaminação com enxofre que leva a atenuação da banda do metal (GUO; LIPING; KECHANG, 2014; RODRIGUEZ; HRBEK, 1998).

Guo, Liping e Kechang (2014), e Rodriguez e Hrbek (1998) observaram que é necessário um grau muito alto de contaminação para observar no espectro de XPS a presença de enxofre, sendo mais fácil observar as modificações causadas por grupos de enxofre às bandas dos metais e óxidos. Além disso, durante as análises de XPS, a banda

específica a S(2p) não foi explorada. Posto isso, não foi identificado a presença de banda de emissão próximo a 170 eV nas varreduras do espectro (*surveys*). Além disso os resultados apresentados nas análises de TPD-He (vide **item 4.4.3**) e TGA (vide **item 4.3**) fortalecem a hipótese de contaminação por compostos de enxofre dos catalisadores preparados por MC.

No geral, as modificações induzidas por S na camada de valência de um metal levam a mudanças significativas nas propriedades químicas e catalíticas desse elemento. Os compostos de enxofre demonstram interagir preferencialmente com o metal em diversos sistemas de metais suportados – como Ru, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cs – em diferentes óxidos – como Al₂O₃, ZnO, Cu₂O, Cr₂O₃, MoO₂. Nesses sistemas, a presença de enxofre pode ser evidenciada pela diminuição da energia de adsorção de CO em até 8 kcal.mol⁻¹ (RODRIGUEZ; HRBEK, 1998).

Guo, Liping e Kechang (2014) demonstraram que a exposição de óxidos mistos de cério e ferro a uma atmosfera rica em compostos de enxofre teve como consequência o deslocamento e aumento da largura das bandas de ferro, como observado no espectro de Fe(2p) do catalisador MC, indicando um aumento da presença de ferro na superfície a cada ciclo de exposição ao enxofre. Os autores ainda perceberam que uma componente em baixa BE do espectro de O(1s) atenuou-se após o primeiro ciclo de sulfurização, sinalizando substituição de algumas espécies oxigênio por sulfato. Outra alteração perceptível com os ciclos de sulfurização foi a intensificação das componentes de Ce³⁺ no espectro de Ce(3d). Similarmente, o catalisador preparado por Brackmann (2016) apresenta carregamento das bandas e intensificação das componentes V⁰, V', U⁰ e V', que marcam a presença de cério trivalente no catalisador (**Figura 4.31**).

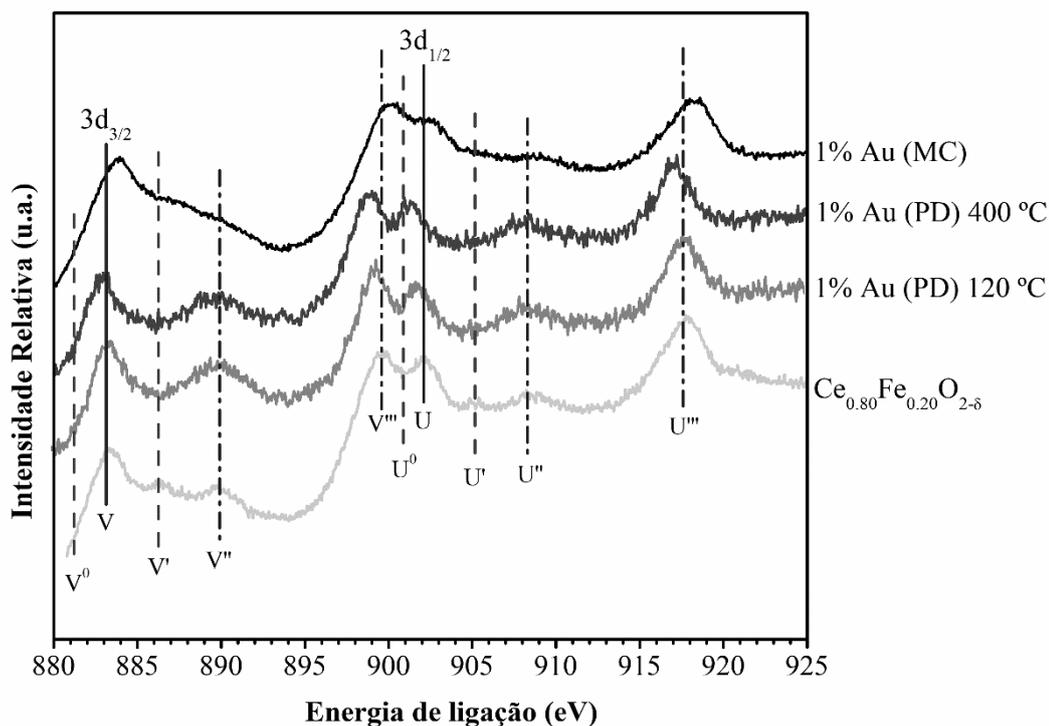


Figura 4.31 – Espectro de XPS de Ce(3d) para o suporte e os catalisadores de ouro suportado. Utilizou-se uma fonte de raios X monocromática de Al. Fonte: Autor, 2017.

Como é possível observar, comparando os espectros do suporte e do catalisador de ouro preparado segundo o método coloidal, as componentes V^0 , V' , U^0 e V'' do catalisador MC são intensificadas, dificultando a definição dos vales entre as componentes V e V'' , V''' e U , e U e U'' . O desaparecimento desses vales é um indicativo qualitativo que a razão entre os íons Ce^{3+}/Ce^{4+} aumentou (CWELE *et al.*, 2016; PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006). O contrário é observado nos catalisadores preparados por precipitação-deposição. Os vales tornaram-se mais definidos, sinalizando uma diminuição da razão Ce^{3+}/Ce^{4+} em relação ao suporte.

Chang *et al.* (2007) observaram que os melhores resultados de atividade de ouro suportado em céria na oxidação de CO poderia estar relacionada com a razão entre as diferentes espécies de cério catiônico. Os autores observaram que o excesso de uma das espécies à superfície do catalisador resultava na diminuição do desempenho do catalisador na reação de oxidação do CO. O cátion tetravalente favorece as etapas que envolvam doar oxigênio, uma vez que podem se reduzir ao cátion trivalente, enquanto esse, favorece as etapas que envolvam receber oxigênio, transformando-se em cério tetravalente para tal.

Dessa forma, o aumento da razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ evidenciado em MC pode ter levado a um desequilíbrio entre as espécies de cério, reduzindo suas propriedades redox, mesmo que tenha aumentado a OSC. Karpenko *et al.* (2007), percebeu a desativação de catalisadores Au/CeO₂ devido a formação de carbonatos estáveis, que estaria relacionado também ao aumento da razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na superfície do catalisador.

Até então, é possível perceber que a forma com que as nanopartículas de ouro foram depositadas sobre o óxido misto pode modificar a superfície do catalisador, uma vez que, os catalisadores preparados por PD e MC, mesmo partindo do mesmo precursor de ouro, têm composições de superfície diferentes. Fica evidente também que existe uma interação do ouro com o óxido misto, posto que, após a deposição do ouro, há uma mudança nas características de superfície. Essas modificações foram evidenciadas também nas análises de DRIFTS (item 4.7).

No caso dos catalisadores preparados por precipitação-deposição, essas mudanças foram mais sutis, como foi percebido no espectro de Ce(3d) com a redução da razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (Figura 4.31). É possível perceber também no espectro de XPS da banda de Fe(2p) para os catalisadores PD uma pequena mudança em relação ao espectro do suporte (Figura 4.32).

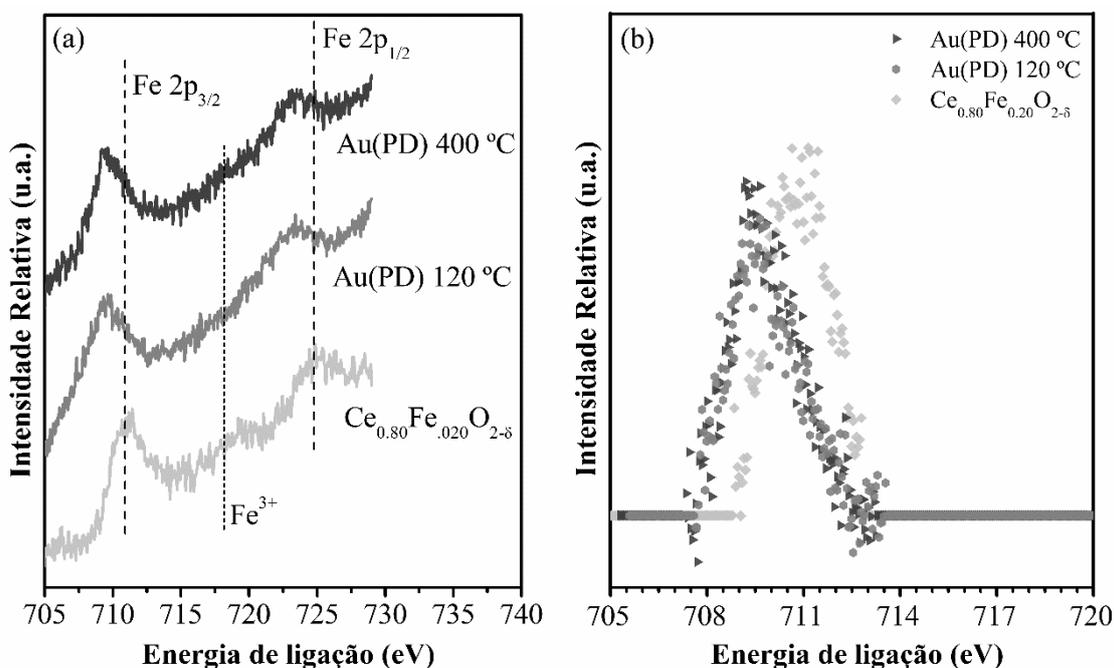


Figura 4.32 – Espectro de XPS de Fe(2p) para o suporte e para os catalisadores de ouro suportado por PD (a). Aplicou-se um tratamento de linha de base nos espectros e comparou-se a intensidade da banda d2p_{3/2} (b). Utilizou-se uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Fonte: Autor, 2017.

Os espectros de Fe(2p) dos catalisadores PD está deslocado aproximadamente 1,3 eV à esquerda do espectro do suporte. Esse deslocamento para um menor valor de BE é evidenciado pelo espectro da banda $2p_{3/2}$ após o tratamento de linha de base (**Figura 4.32b**). Essa redução da energia de ligação da banda $2p_{3/2}$ pode indicar o aumento da razão Fe^{2+}/Fe^{3+} . Além disso, a energia dessa banda é aproximadamente 709,7 eV, próximo a BE de oxihidróxido ferro (FeOOH) (DESCOSTES *et al.*, 2010). Por outro lado, a conformação do espectro Fe(2p) desses catalisadores (**Figura 4.32a**) assemelha-se ao de óxidos Fe_3O_4 (GROSVENOR *et al.*, 2004), sinalizando a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} na superfície.

Baseado nos espectros de Ce(3d) (**Figura 4.31**) e de Fe(2p) (**Figura 4.32**), foi possível perceber que há um balanço entre as diferentes espécies de cério e ferro catiônicos na superfície catalítica. Nesse sentido, a presença das espécies Ce^{3+}/Ce^{4+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} favorece as trocas de elétrons entre essas espécies favorecendo os mecanismos de redução e oxidação, como resultado tem-se a melhora das características redox do catalisador (LUO *et al.*, 2017).

Por fim, apresenta-se os espectros de Au(4f) das amostras dos catalisadores de ouro preparados por precipitação-deposição, nos quais espécies de ouro metálico e catiônico foram identificadas (**Figura 4.33**).

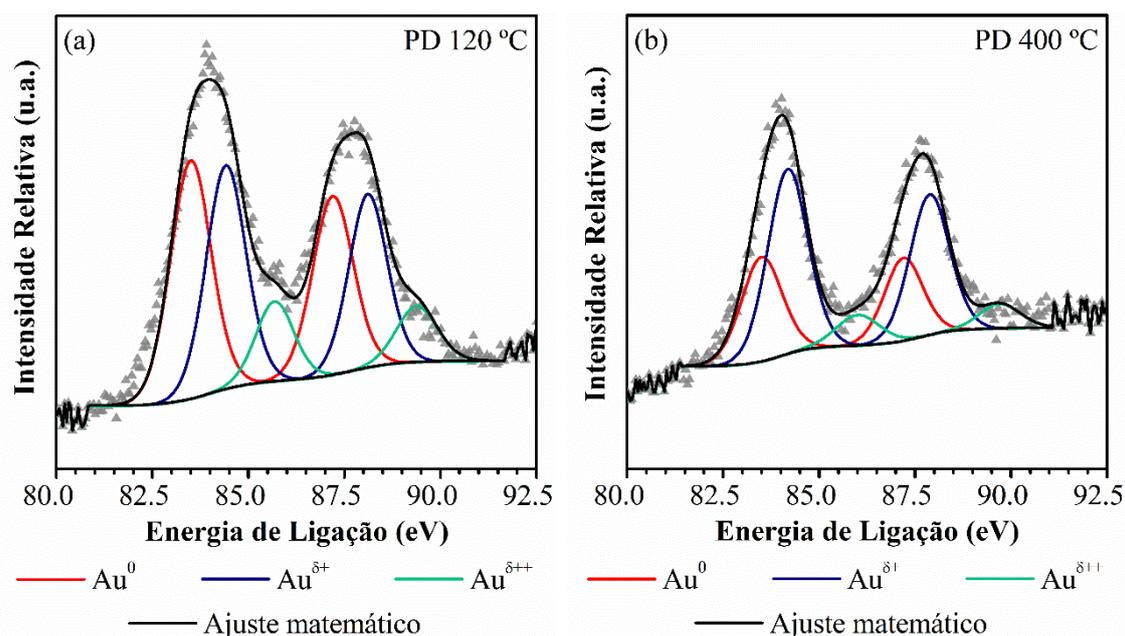


Figura 4.33 – Espectro de XPS de Au(4f) da amostra 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} seca a 120 °C (a) e calcinada a 400 °C (b). Utilizou-se resolução de 1,1 eV e uma fonte de raios X não-monocromática de Mg. Os pontos do gráfico (▲) representam o espectro de XPS, a linha sólida preta (—) representa o ajuste matemático, enquanto as linhas coloridas representam as diferentes componentes das bandas 4f_{7/2} e 4f_{5/2}. Fonte: Autor, 2017.

No espectro dos catalisadores PD foi possível identificar três dubletos, o primeiro foi atribuído a ouro metálico (Au⁰, —), o segundo foi atribuído a ouro catiônico monovalente (Au⁺, —), e o terceiro foi atribuído a ouro catiônico trivalente (Au³⁺, —). A posição de cada um desses elementos e a razão entre eles são apresentados (**Tabela 4.4**). A razão foi calculada dividindo a área do dubleto relativo a espécie de ouro – Au⁰, Au⁺ ou Au³⁺ - pela soma das áreas de todos os três dubletos.

Tabela 4.4 – Energia de ligação e concentração relativa das espécies presentes no espectro Au(4f).

Cat.	Informações	4f _{7/2}			4f _{5/2}		
		Au ⁰	Au ⁺	Au ³⁺	Au ⁰	Au ⁺	Au ³⁺
PD 120 °C	BE (eV)	83,52	84,42	85,67	87,22	88,12	89,37
	Concentração relativa das espécies de Au (%)	44,9	41,0	14,1			
PD 400 °C	BE (eV)	83,48	84,18	86,03	87,18	87,88	89,73
	Concentração relativa das espécies de Au (%)	32,7	57,0	10,3			

Para os dois casos, a distância entre as bandas $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ é de 3,7 eV. Para o catalisador seco a 120 °C as distâncias entre as componentes Au^0 e $Au^{\delta+}$, e entre $Au^{\delta+}$ e $Au^{\delta++}$ são respectivamente 0,9 e 1,25 eV. Enquanto para o catalisador calcinado 400 °C as distâncias entre as componentes Au^0 e $Au^{\delta+}$, e entre $Au^{\delta+}$ e $Au^{\delta++}$ são respectivamente 0,7 e 1,85 eV. Normalmente, a primeira e a segunda componentes da banda $4f_{7/2}$ (Au^0) possuem BE igual a 84 e 84,6 eV (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2010), mas essas posições podem variar dependendo do estado químico do ouro e da interação com o suporte (HAN *et al.*, 2010). Essa mudança de 0,6 eV, por exemplo, entre as duas primeiras componentes é tipicamente observada para Au^+ , pode também significar a presença de partículas muito pequenas, menores que 1,5 nm (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016), o que poderia justificar a intensidade da segunda componente.

Em contrapartida, há o aumento da intensidade dessa segunda componente (Au^+) para o catalisador calcinado a 400 °C em relação ao catalisador seco a 120 °C, indicando o aumento da razão de Au^+ no catalisador após a calcinação. Logo, acredita-se que essa componente esteja realmente relacionada a ouro monovalente, uma vez que a etapa calcinação, devido a temperatura, deveria levar ao crescimento das partículas.

Abd El-Moemen *et al.* (2016) também observou o aumento da razão de ouro catiônico (Au^+) em um catalisador de ouro suportado por PD em dióxido de cério após calcinação a 400 °C. Segundo os autores, a forte interação das nanopartículas com o suporte favorece a presença de $Au^{\delta+}$, em especial na interface ouro–suporte, mesmo após redução em corrente de hidrogênio ou monóxido de carbono a 400 °C. Na ausência de uma forte interação, é esperado a autorredução das partículas de ouro a 400 °C (BOCCUZZI *et al.*, 2001; HODGE *et al.*, 2002; HUTCHINGS *et al.*, 2006; KUNG *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2001; VENEZIA *et al.*, 2005).

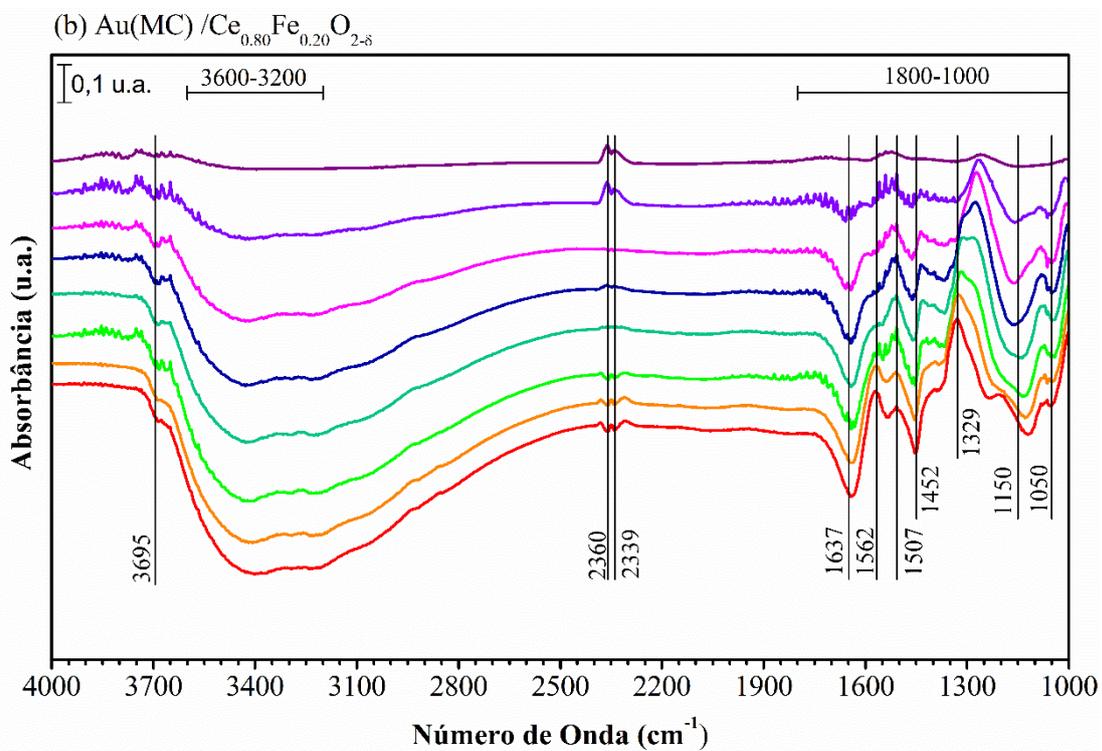
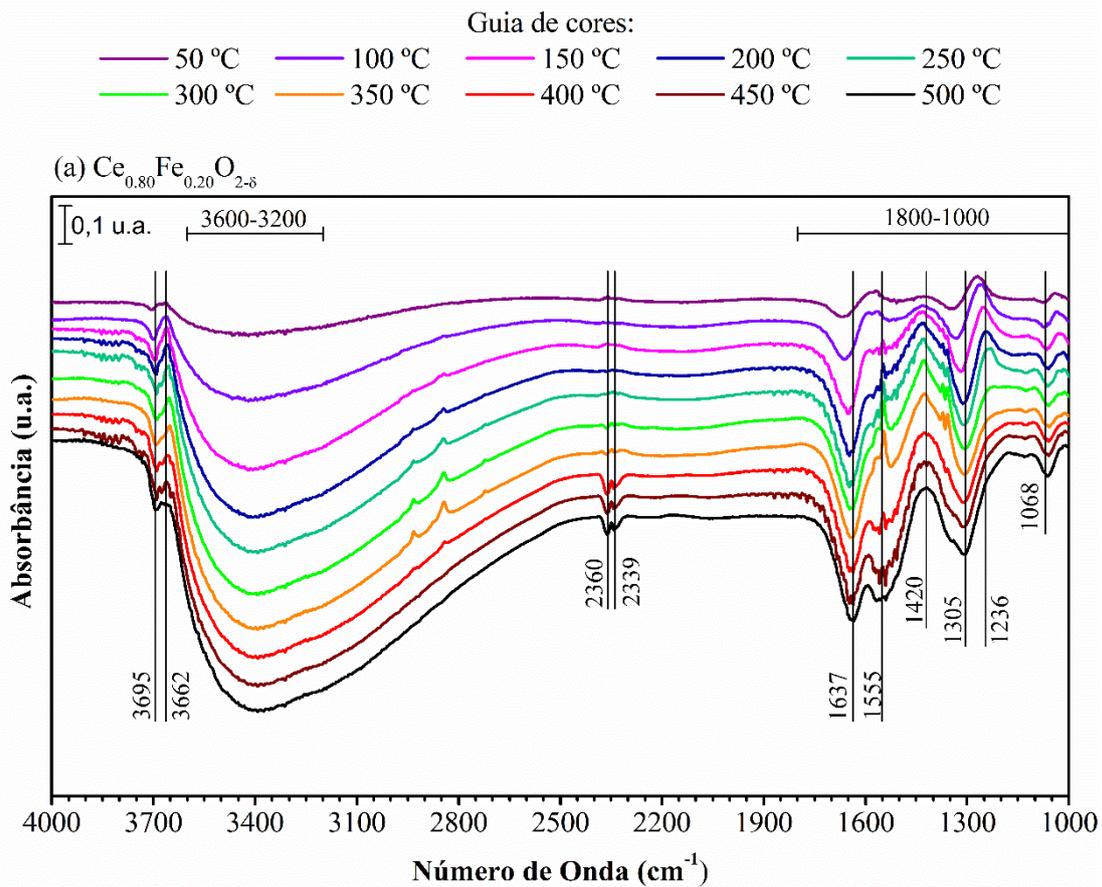
Li *et al.* (2010) também observaram que a forte interação do suporte com as nanopartículas de ouro resultava na presença de ouro na forma catiônica. Essa interação foi atribuída a presença de grupos ácidos no suporte e ao tamanho diminuto das partículas de céria. Somente após uma longa etapa de calcinação do suporte a 800 °C, foi possível depositar nanopartículas de ouro com menor interação com o suporte de céria.

Como explica Chang *et al.* (2007), o estado de oxidação e atividade catalítica de nanopartículas de ouro são sensíveis a fatores como tamanho da partícula e natureza do suporte. Para a reação de oxidação do CO, por exemplo, os autores atribuem os sítios

ativo aos grupos OH presentes na interface ouro–suporte. Logo, a forte interação metal–óxido e a presença de ouro catiônico seriam necessárias à reação. Hutching e colaboradores (2006) também notaram que o aumento das espécies de Au^{δ+} levaria ao aumento da conversão de CO a CO₂ sobre catalisadores de Au/Fe₂O₃, mas conclui que a presença de espécies metálicas e catiônicas era também necessária. Han *et al.* (2010) acreditam que durante a reação de oxidação do CO, a maior parte de Au³⁺ é reduzida a Au⁺, que, por sua vez, é parcialmente reduzido a Au⁰.

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

Os catalisadores **Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** (suporte), **1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** e **1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}** foram submetidos a aquecimento em corrente de hélio. O comportamento das espécies de superfície dessas amostras foi estudado por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). As amostras foram aquecidas até suas respectivas temperaturas de calcinação, 400 °C para os catalisadores de ouro suportado e 500 °C para o suporte (**Figura 4.34**).



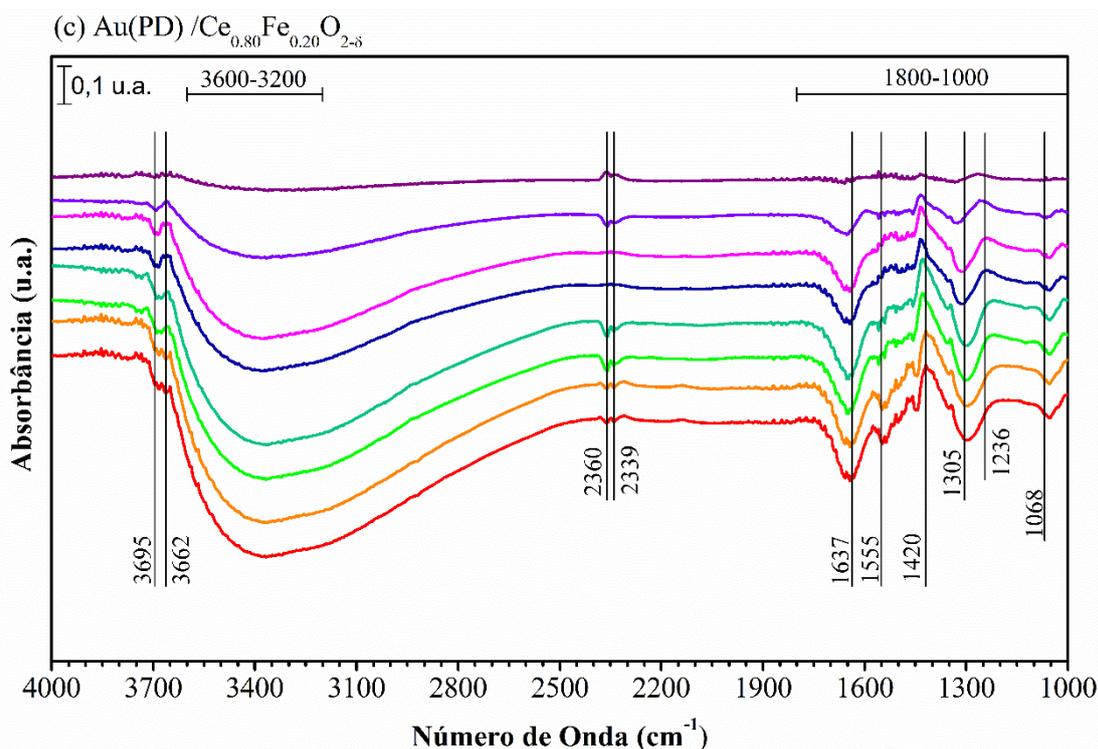


Figura 4.34 – Espectros DRIFTS da dessorção a temperatura controlada em corrente de hélio das amostras Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (a), 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (b) e 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (a). Utilizou-se o espectro das amostras em temperatura ambiente como *background*. Fonte: Autor, 2017.

Todos os três catalisadores apresentam bandas pouco intensas em 2360 e 2339 cm⁻¹ atribuídas a presença de CO₂ provavelmente adsorvido do ambiente e dessorvido posteriormente (LI *et al.*, 2013; SAAVEDRA *et al.*, 2013), e uma banda larga, estendendo-se de 3600 a 3200 cm⁻¹, aproximadamente, atribuída às vibrações de grupos OH. Essas vibrações podem estar relacionadas a hidroxilas presentes na superfície ou a água adsorvida formando ligações de hidrogênio com o catalisador, indicando dessorção de água (CHEN *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2011; PIUMETTI *et al.*, 2017; RYCZKOWSKI, 2001). Nos espectros apresentados, o ponto mínimo dessa banda (3420 cm⁻¹) é característico de hidroxilas ligadas à céria (LI *et al.*, 2010). As bandas 3695, 3662 e 1637 cm⁻¹ também são atribuídas aos grupos hidroxilas presentes nos defeitos na estrutura do material (KARGE; BEHRENS; WEITKAMP, 2004; ZHOU *et al.*, 2018), nos sítios ácidos de Brønsted (BONNEVIOT *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2011), e moléculas de água adsorvida (LI *et al.*, 2010; RYCZKOWSKI, 2001), respectivamente.

O resultado é compatível com os picos dos fragmentos 17 e 18 m/z indicativos de dessorção de água e hidroxila dos catalisadores submetidos a dessorção a temperatura programada (vide **item 4.4**), e corrobora para a hipótese de uma superfície rica em

hidroxilas que favoreceria a deposição de ouro por PD (abordado no **item 4.2**) e a atividade catalítica para a oxidação de CO (vide **item 4.5.4**).

Outra região dos espectros que apresentou zonas de ativação ou dessorção de grupos de superfície está entre 1800 e 1000 cm^{-1} e é normalmente associada a carbonatos (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; ALIFANTI *et al.*, 2003; PIUMETTI *et al.*, 2017). As bandas 1555 e 1305 cm^{-1} , por exemplo, são atribuídas a carbonatos bidentados (KANTCHEVA; MILANOVA; MAMETSHERIPOV, 2012) ou formiatos monodentados (ZHOU *et al.*, 2018). Para esse grupo de superfície, percebe-se no suporte e catalisador de ouro PD há a ativação, marcada por um pico positivo, nas primeiras temperaturas, seguida da dessorção, marcada por um pico negativo, nas temperaturas finais. Para o catalisador com ouro, a dessorção de carbonatos foi notada a 250 °C, já no suporte, a dessorção só se torna pronunciada acima de 350 °C. Essa banda não foi identificada no catalisador MC. A banda próxima a 1305 cm^{-1} pode ainda indicar a dessorção de oxigênio atômico (WU *et al.*, 2017), criando vacâncias de oxigênio com o aumento da temperatura.

Apesar de não ser um teste em fluxo de CO, que permitisse avaliar o comportamento catalítico, esse resultado corrobora para o entendimento de que o ouro nanométrico ativo a essa reação consegue abaixar a temperatura de decomposição dos carbonatos, aprimorando a atividade catalítica em relação a oxidação de CO. Vale ainda salientar, que o excesso de compostos de carbono pode estar associado a síntese dos óxidos mistos pela metodologia de Pechini, uma vez que, a calcinação da resina pode ter deixado o material rico em composto de carbono e oxigênio.

O suporte e o catalisador PD ainda apresentam uma banda larga em aproximadamente 1420 cm^{-1} característica de carbonatos monodentados (KARPENKO *et al.*, 2007), polidentados (KANTCHEVA; MILANOVA; MAMETSHERIPOV, 2012), ou CO₂ adsorvido (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016). Devido à presença do sinal mesmo em temperatura elevada, atribuiu-se o sinal a carbonatos polidentados que são mais estáveis. Já as bandas 1236 e 1068 cm^{-1} foram atribuídas a carbonatos e carboxilatos (ZHANG *et al.*, 2016).

No catalisador preparado por método coloidal, a banda 1555 cm^{-1} foi provavelmente sobreposta pela banda 1562 cm^{-1} , mais intensa, que foi atribuída ao formiato bidentado (HCO₂²⁻), um grupo muito mais estável (KARPENKO *et al.*, 2007),

que não se desorveu após atingir 400 °C. A banda 1507 cm⁻¹, por sua vez, é condizente com o dobramento assimétrico de O-C-O (SCHMIDT, 2008), presente na superfície do catalisador MC até 400 °C. Concomitante com o aumento da intensidade das bandas 1562 e 1504 cm⁻¹, percebe-se a diminuição da intensidade da banda 1452 cm⁻¹ caracterizando a desorção de carbonato ou bicarbonato, ou a transformação desses em um dos grupos acima citados, que são mais estáveis (ZHOU *et al.*, 2018).

Ainda para o catalisador MC, percebe-se o crescimento de vários componentes em números de onda menores que 1450 cm⁻¹, como formiatos (1395-1375 cm⁻¹), carbonatos monodentados (1418 e 1357 cm⁻¹), bidentados (1305 e 1075 cm⁻¹), e polidentados (1420, 1365 e 1056 cm⁻¹), caboxilatos (1236 cm⁻¹) e compostos de enxofre (1400-1340, 1304-1313, 1296, 1250-1050 cm⁻¹) (JAGTAP *et al.*, 2009; KANTCHEVA; MILANOVA; MAMETSHERIPOV, 2012; KARPENKO *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2011; MIQUEL *et al.*, 2010; MORE *et al.*, 2014; PIUMETTI *et al.*, 2017; RYCZKOWSKI, 2001; WU; GAO; HE, 2006; ZHANG *et al.*, 2016). Entretanto, a banda torna-se mais larga e intensa com o aumento da temperatura, logo foi atribuída a presença de carbonatos polidentados ou sulfatos, uma vez que ambos são resistentes a temperatura.

Para o melhor entendimento das modificações provocadas pelas nanopartículas de ouro à superfície do óxido misto, comparou-se os espectros dos dois catalisadores de ouro, MC e PD, utilizando-se o espectro do suporte como *background* (CHEN *et al.*, 2014). O objetivo desse tratamento de dados é observar a contribuição da deposição de ouro à superfície do material (**Figura 4.35**).

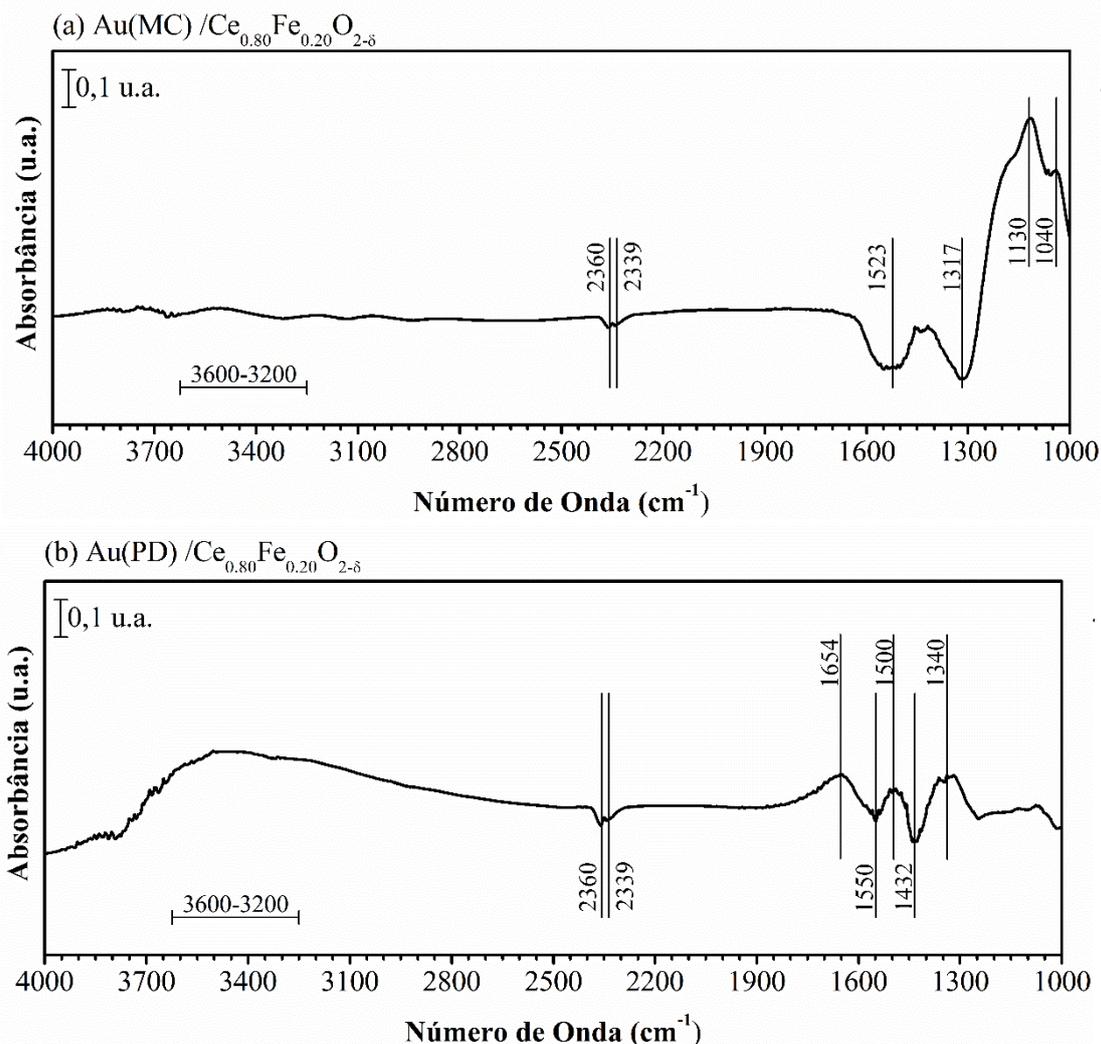


Figura 4.35 – Espectros DRIFTS comparativo dos catalisadores 1% Au(MC)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (a) e 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} (b). Utilizou-se o espectro do suporte (Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ}) como *background*. Fonte: Autor, 2017.

A primeira diferença entre o catalisador de ouro suportado pelo método coloidal (**Figura 4.35a**) e aquele preparado por precipitação-deposição (**Figura 4.35b**) está na banda relacionada a presença de água e hidroxilas (3600-3200 cm⁻¹), que permaneceu inalterada para o primeiro catalisador. O catalisador preparado por PD, todavia, apresenta pico largo e positivo, indicando aumento de grupos OH na superfície. Esse resultado é compatível com o obtido nas análises de TPD-He, nas quais o catalisador 1% Au(PD)/Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-δ} calcinado a 400 °C apresentou maior dessorção de água do que os demais.

Para o catalisador preparado por PD, a região abaixo de 2000 cm⁻¹ apresenta uma banda larga em 1654 cm⁻¹ (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; JAGTAP *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; SAAVEDRA *et al.*, 2013) e uma banda estreita em 1500 cm⁻¹

(SOMASUNDARAN, 2006). As bandas negativas, em 1550 e 1432 cm^{-1} , aproximadamente, foram atribuídas a carbonatos mono e bidentados (KANTCHEVA; MILANOVA; MAMETSHERIPOV, 2012; KARPENKO *et al.*, 2007), enquanto a banda positiva próxima 1340 cm^{-1} pode ser atribuída a formiatos, carboxilatos e carbonatos em ponte (MORE *et al.*, 2014; SAAVEDRA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2016). Indicando uma provável modificação dos carbonatos de superfície para formas menos estáveis.

Para o catalisador preparado por MC, a banda 1523 cm^{-1} foi atribuída a carbonatos bidentados (LIU *et al.*, 2011), enquanto a banda 1317 cm^{-1} é relativa a oxigênio atômico (WU *et al.*, 2017). A banda negativa de oxigênio indica um aumento nas vacâncias de oxigênio compatível com os resultados de OSC apresentados por Brackmann (vide **Tabela 2.1**). Por fim, o espectro do catalisador MC apresenta uma banda larga e intensa abaixo de 1300 cm^{-1} que foi relacionada aos sulfatos e aos carbonatos bi e polidentados (LIU *et al.*, 2011; PIUMETTI *et al.*, 2017; RYCZKOWSKI, 2001; ZHANG *et al.*, 2016) identificados nos espectros de dessorção do catalisador (**Figura 4.35b**). A intensidade dessa banda é um indício que há uma grande concentração desses grupos na superfície, que poderia justificar a baixa atividade do catalisador MC. Além disso, a presença de grupos de enxofre está de acordo com as análises de TPD-He que mostram a dessorção de SO_2 (64 m/z) acima de 600 °C (vide **item 4.4.3**).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

No presente trabalho foram preparados catalisadores de ouro suportado em um óxido misto de cério e ferro ($\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$) seguindo duas metodologias distintas. O primeiro método de preparo, proposto por Brackmann, baseava-se no preparado de uma suspensão coloidal de ouro e teria como principal característica uma distribuição estreita de tamanho de partículas. A segunda técnica, a precipitação-deposição, é amplamente reportada na literatura como uma técnica mais simples, mas eficiente em produzir partículas de ouro com forte interação com suportes de céria.

O principal objetivo proposto pelo presente trabalho foi a obtenção de um catalisador de ouro suportado ativo à reação de redução de NO por CO abaixo da temperatura de *light-off* dos catalisadores comercialmente usados pelo setor automotivo. Como objetivos secundários, foi proposto investigar as prováveis causas da contaminação do catalisador de ouro preparado por Brackmann (2016) e elucidar as principais características de um catalisador de ouro ativo à redução catalítica de NO por CO.

Dessa forma, atribui-se a baixa atividade dos catalisadores preparados segundo o método coloidal à contaminação por enxofre, evidenciada nas análises de caracterização realizadas (TPD-He, TGA, DRIFTS, XPS), e à formação de carbonatos estáveis na superfície do catalisador. Essa hipótese é sustentada pela dessorção, a elevadas temperaturas, de fragmentos relacionados a esses contaminantes nas análises de TPD-He. Concomitantemente, foi identificada uma região de perda de massa nas análises termogravimétricas na mesma faixa de temperatura. Esses grupos de superfície poderiam ainda estar relacionados ao aumento do teor de ferro e da razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ na superfície do catalisador, ambos observados qualitativamente nos espectros de XPS. Vale ainda salientar que nenhum dos tratamentos propostos conseguiu melhorar a atividade catalítica desse material.

Em contrapartida, o catalisador de ouro suportado por precipitação-deposição apresenta uma superfície rica em hidroxilas, que podem facilitar a oxidação de CO e, por consequência, favorecer a conversão seletiva de NO a N_2 . Além disso, a deposição de

ouro por precipitação-deposição não parece ter alterado significativamente os grupos de superfície do óxido misto, como observado nas análises de DRIFTS. As modificações observadas por XPS em relação à composição de superfície (razões Ce^{3+}/Ce^{4+} e Fe^{2+}/Fe^{3+}) também foram sutis. A deposição de ouro teve por consequência a diminuição da razão Ce^{3+}/Ce^{4+} e o aumento da razão Fe^{2+}/Fe^{3+} . Esse balanço entre as quatro espécies pode ter favorecido a troca de elétrons e, por consequência, as propriedades redox do material catalítico.

As análises de XPS evidenciaram ainda a presença de três espécies de ouro nas nanopartículas do catalisador preparado por precipitação-deposição, sendo essas espécies Au^0 , Au^+ e Au^{3+} . Segundo esses resultados, as nanopartículas eram compostas majoritariamente por espécies positivamente carregadas mesmo nas amostras calcinadas a 400 °C, evidenciando forte interação suporte-ouro. A dominância das espécies catiônicas pode ainda indicar que o ouro está presente em pequenas partículas. A forte interação metal-óxido, assim como o provável tamanho diminuto das partículas, pode ser atribuída à superfície rica em grupos hidroxilas que atuam como centros de nucleação durante a deposição-precipitação do ouro.

Em relação aos diferentes tratamentos aos quais os catalisadores preparados por precipitação-deposição foram submetidos, conclui-se que os catalisadores tratados a 200 °C em corrente de oxigênio apresentaram os melhores resultados para conversão de CO e NO, seletividade a N_2 e estabilidade reacional. O catalisador 1% Au (PD) / $Ce_{0,80}Fe_{0,20}O_{2-\delta}$ após esse pré-tratamento apresentou 70% de conversão de NO a 100 °C. A 200 °C, 100% de NO e 89% de CO foram convertidos com seletividade a N_2 superior a 60%. A 300 °C, o catalisador apresentou conversão máxima (100%) dos dois gases, CO e NO, e seletividade a N_2 de 100%.

Esse tratamento oxida de forma branda a superfície do catalisador, favorecendo a iniciação da oxidação do CO. No geral, percebe-se que é necessário haver um equilíbrio entre as características que favorecem a redução do NO e aquelas que favorecem a oxidação do CO para a manutenção da estabilidade do catalisador. No entanto, a oxidação do CO mostrou-se como etapa vital à reação de redução seletiva de NO a N_2 , uma vez que a renovação das vacâncias de oxigênios depende do consumo do oxigênio de superfície na oxidação do CO. Nesse sentido, a adição de ouro teve como papel promover a oxidação do monóxido de carbono, especialmente abaixo de 250 °C.

Por fim, atribui-se o aprimoramento do catalisador preparado pelo método precipitação-deposição à forte interação das partículas de ouro com o suporte óxido misto de cério e ferro, e à escolha das condições ideais de deposição do ouro. Esses fatores colaboram com a formação de partícula de ouro pequenas e hemisféricas – como foi indicado pelas imagens de TEM (vide **Apêndice B**). Por consequência, há a maximização do número de sítios de interface ouro–suporte que seriam responsáveis pela oxidação do CO.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Diante disso, deixa-se como sugestão para trabalhos futuros a modificação da técnica de deposição de ouro coloidal, visando à substituição do ácido sulfúrico – provável fonte da contaminação – por outro composto capaz de acidificar o meio; ou o desenvolvimento de um procedimento capaz de remover tais grupos contaminantes.

Para os catalisadores preparados por precipitação-deposição, propõem-se as seguintes sugestões: investigar tratamentos mistos, com etapas de redução e oxidação do material; aprimorar a técnica de deposição-precipitação a fim de se obter um melhor controle do teor de ouro depositado; elucidar o impacto de vários ciclos de reação à atividade catalítica, explorando técnicas de regeneração; identificar o limite máximo de temperatura dos catalisadores de ouro antes da desativação; explorar a deposição das partículas nos suportes com teores menores de ferro; e investigar o efeito da adição de contaminantes como hidrogênio, hidrocarbonetos e vapor de água à corrente de alimentação na atividade dos catalisadores de ouro suportados em óxidos mistos de cério e ferro, simulando assim condições mais próximas à realidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ©OECD/IEA. **Energy and Air Pollution: World Energy Outlook Special Report**. Paris, 2016. 266 p. License: <<https://www.iea.org/t&c>>
- ABD EL-MOEMEN, A. *et al.* Deactivation of Au/CeO₂ catalysts during CO oxidation: Influence of pretreatment and reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 341, p. 160–179, 2016.
- ANEGGI, E. *et al.* Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 408-412, p.1096-1102, fev. 2006. Elsevier BV.
- AKITA, T. *et al.* Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures. **Surface And Interface Analysis**, [s.l.], v. 31, n. 2, p. 73-78, 2001. Wiley-Blackwell.
- ALIFANTI, M. *et al.* Characterization of CeO₂ –ZrO₂ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol–Gel Preparation Methods. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 2, p. 395–403, 2003.
- AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 244, n. 1, p.155-167, maio 2003. Elsevier BV.
- BAES JUNIOR, C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: Wiley, 1976 p. 281.
- BAMWENDA, G. R. *et al.* The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 44, n. 1/2, p.83-87, 1997. Springer Nature.
- BAMWENDA, G. R. *et al.* Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 89, n. 2, p.177-189, jul. 1995. Elsevier BV.
- BOCCUZZI, F. *et al.* Au/TiO₂ Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 202, n. 2, p.256-267, set. 2001. Elsevier BV.
- BOLLINGER, M. A.; VANNICE, M. A. A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au—TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.417-443, jul. 1996. Elsevier BV.
- BOND, G. C., **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**, 2 ed. New York: Clarendon Press-Oxford, 1987.

- BOND, G. C; THOMPSON, D. T. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. **Gold Bulletin**, [s.l.], v. 33, n. 2, p.41-50, jun. 2000. Springer Nature.
- BONNEVOIT. **Mesoporous Molecular Sieves 1998 (Google eBook)**. [s.l.] Elsevier, 1998.
- BRACKMANN, Rodrigo. **Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO**. 2016. 253 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- BURROUGHS, P. *et al.* Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. **Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions**, [s.l.], n. 17, p.1686-1698, 1976. Royal Society of Chemistry (RSC).
- CHAFIK, T. *et al.* 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, p. 203-211, 1998.
- CHANG, L. *et al.* CO oxidation on ceria- and manganese oxide-supported gold catalysts. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.211-218, 1 dez. 2007. Elsevier BV.
- CHARVIN, P. *et al.* Hydrogen production from mixed cerium oxides via three-step water-splitting cycles. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 180, n. 14-16, p.1003-1010, 25 jun. 2009. Elsevier BV.
- CHEN, B. *et al.* Nanocasted synthesis of ordered mesoporous cerium iron mixed oxide and its excellent performances for As(v) and Cr(vi) removal from aqueous solutions. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 43, n. 28, p.10767-10777, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).
- CHEN, B. *et al.* Surfactant assisted Ce-Fe mixed oxide decorated multiwalled carbon nanotubes and their arsenic adsorption performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 37, p. 11355, 2013.
- CHEN, M. S.; GOODMAN, D. W.. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. **Science**, [s.l.], v. 306, n. 5694, p.252-255, 8 out. 2004. American Association for the Advancement of Science (AAAS).
- CHOUDHARY, T.V. *et al.* CO Oxidation on Supported Nano-Au Catalysts Synthesized from a [Au₃(PPh₃)₆](BF₄)₂ Complex. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 207, n. 2, p.247-255, abr. 2002. Elsevier BV.
- COLLINS, S. E. *et al.* Hydrogen Interaction with a Ceria-Zirconia Supported Gold Catalyst. Influence of CO Co-adsorption and Pretreatment Conditions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 111, n. 39, p.14371-14379, out. 2007. American Chemical Society (ACS).

- COMOTTI, Massimiliano *et al.* Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 128, n. 3, p.917-924, jan. 2006. American Chemical Society (ACS).
- CÓNSUL, J. M. D. *et al.* Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 432-440, 2004.
- COSTELLO, C. K. *et al.* Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 232, n. 1-2, p.159-168, jun. 2002.
- COSTELLO, C. K. *et al.* On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 243, n. 1, p.15-24, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x\(02\)00533-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x(02)00533-1)
- CVETANOVIĆ, R. J.; AMENOMIYA, Y.. A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.21-48, jan. 1972. Informa UK Limited.
- CWELE, T. *et al.* Effect of Cu additives on the performance of a cobalt substituted ceria (Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2- δ}) catalyst in total and preferential CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 182, p.1-14, mar. 2016. Elsevier BV.
- DATURI, M. *et al.* Evidence of a lacunar mechanism for deNO_x activity in ceria-based catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 3, n. 2, p.252-255, 2001. Royal Society of Chemistry (RSC).
- DEL RÍO, E. *et al.* Reversible deactivation of a Au/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalyst in CO oxidation: A systematic study of CO₂-triggered carbonate inhibition. **Journal of Catalysis**, v. 316, p. 210–218, 2014.
- DESCOSTES, M. *et al.* Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. **Applied Surface Science**, v. 165, n. 4, p. 288–302, 2000.
- DUFF, D. G.; BAIKER, A.; EDWARDS, P. P. A new hydrosol of gold clusters. **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications**, [s.l.], n. 1, p.96-98, 1993b. Royal Society of Chemistry (RSC).
- DUFF, D. G.; BAIKER, A.; EDWARDS, P. P. A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation. **Langmuir**, [s.l.], v. 9, n. 9, p.2301-2309, set. 1993a. American Chemical Society (ACS).
- FALCONER, J. L.; SCHWARZ, James A. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.141-227, jun. 1983. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01614948308079666>.
- FARMER, J. A.; CAMPBELL, C. T.. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding. **Science**, [s.l.], v. 329, n. 5994, p.933-936, 19 ago. 2010. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

- FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 51, n. 3-4, p.351-360, jul. 1999. Elsevier BV.
- FOURNIER, E.; BAYNE, T. Under Hood Temperature Measurements. **SAE Technical Paper Series**, [s.l.], v. 01, n. 1393, p.1-9, 16 abr. 2007. SAE International.
- GALTAYRIES, A. *et al.* XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterization. **Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, [s.l.], v. 88-91, p.951-956, mar. 1998. Elsevier BV.
- GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A.. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.445-467, abr. 2005. Elsevier BV.
- GRANGER, P.; PARVULESCU, V. I. Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 111, n. 5, p.3155-3207, 11 maio 2011. American Chemical Society (ACS).
- GRANGER, P., DELANNOY, L., LECOMTE, J. J. 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. 2002.
- GROSVENOR, A. P. *et al.* Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1564–1574, 2004.
- GUO, B.; CHANG, L.; XIE, K. Desulfurization behavior of cerium-iron mixed metal oxide sorbent in hot coal gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8874–8880, 2014.
- HAO, Z. *et al.* A supported gold catalyst for the elimination of hydrogen from CO₂ feed gas in the production of urea. **Reaction Kinetics & Catalysis Letters**, [s.l.], v. 59, n. 2, p.295-300, nov. 1996. Springer Nature.
- HAMADA, H.; HANEDA, M.. A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 421-422, p.1-13, abr. 2012. Elsevier BV.
- HAN, M. *et al.* Preparation of Highly Active, Low Au-Loaded, Au/CeO₂ Nanoparticle Catalysts That Promote CO Oxidation at Ambient Temperatures. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 114, n. 2, p.793-798, 21 jan. 2010. American Chemical Society (ACS).
- HARUTA, M. **Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation.** Journal of New Materials for Electrochemical Systems, v. 7, p.163-172, 2004.
- HARUTA, M. *et al.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 115, n. 2, p.301-309, fev. 1989. Elsevier BV.

- HARUTA, M. *et al.* Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 144, n. 1, p.175-192, nov. 1993. Elsevier BV.
- HARUTA, M. Relevance of Metal Nanoclusters Size Control in Gold(0) Catalytic Chemistry. **Metal Nanoclusters In Catalysis And Materials Science**, [s.l.], p.183-199, 2008. Elsevier BV.
- HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.153-166, abr. 1997. Elsevier BV.
- HENDERSON, M. A. The influence of oxide surface structure on adsorbate chemistry: desorption of water from the smooth, the microfaceted and the ion sputtered surfaces of TiO₂(100). **Surface Science**, [s.l.], v. 319, n. 3, p.315-328, nov. 1994. Elsevier BV.
- HENDERSON, M. A.; CHAMBERS, Scott A.. HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the α -Cr₂O₃(001) surface. **Surface Science**, [s.l.], v. 449, n. 1-3, p.135-150, mar. 2000. Elsevier BV.
- HERMANS, L. A. M.; GEUS, J.W.. Interaction Of Nickel Ions With Silica Supports During Deposition-Precipitation. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.113-130, 1979. Elsevier BV.
- HODGE, N. A. *et al.* Microstructural comparison of calcined and uncalcined gold/iron-oxide catalysts for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 72, n. 1-2, p.133-144, fev. 2002. Elsevier BV.
- HUTCHINGS, G *et al.* Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 242, n. 1, p.71-81, 15 ago. 2006. Elsevier BV.
- HUTCHINGS, G. J.; HARUTA, Masatake. A golden age of catalysis: A perspective. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 291, n. 1-2, p.2-5, set. 2005. Elsevier BV.
- ILIEVA, L. *et al.* Gold catalysts supported on Y-modified ceria for CO-free hydrogen production via PROX. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 188, p.154-168, jul. 2016. Elsevier BV.
- ILIEVA, L. *et al.* NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 174-175, p.176-184, set. 2015. Elsevier BV.
- JAGTAP, N. *et al.* Support modification to improve the sulphur tolerance of Ag/Al₂O₃ for SCR of NO_x with propene under lean-burn conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 90, n. 3-4, p.416-425, ago. 2009. Elsevier BV.
- KANTCHEVA, M.; MILANOVA, M.; MAMETSHERIPOV, S. In situ FT-IR spectroscopic investigation of gold supported on tungstated zirconia as catalyst for CO-SCR of NO_x. **Catalysis Today**, v. 191, n. 1, p. 12–19, 2012.

- KARGE, H. G.; BEHRENS, P.; WEITKAMP, J. **Characterization I**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2004.
- KARPENKO, A. *et al.* Deactivation of a Au/CeO₂ catalyst during the low-temperature water-gas shift reaction and its reactivation: A combined TEM, XRD, XPS, DRIFTS, and activity study. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 1, p. 139–150, 2007.
- KIM, M. R.; WOO, S.I. Poisoning effect of SO₂ on the catalytic activity of Au/TiO₂ investigated with XPS and in situ FT-IR. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 299, p.52-57, jan. 2006. Elsevier BV.
- KOZLOV, A. I *et al.* A new approach to active supported Au catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 182, n. 1, p.9-28, jun. 1999. Elsevier BV.
- KOZLOVA, A. P. *et al.* Study of Gold Species in Iron-Oxide-Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Wet Fe(OH)₃*. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 181, n. 1, p.37-48, jan. 1999. Elsevier BV.
- KUNG, H. *et al.* Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 216, n. 1-2, p.425-432, jun. 2003. Elsevier BV.
- KYUNG-HOON, K.; SAGOLJ, D.; LEE, J. China says to cut emissions. **Reuters**: the wider image, Beijing, China, dec. 2015. Disponível em: <<https://widerimage.reuters.com/story/smog-chokes-beijing> > Acesso em: 23 de Março de 2017.
- LAHR, D. L.; CEYER, S. T. Catalyzed CO Oxidation at 70 K on an Extended Au/Ni Surface Alloy. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 128, n. 6, p.1800-1801, fev. 2006. American Chemical Society (ACS).
- LEE, J. H.; SCHMIEG, S. J.; OH, S. H. Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 342, n. 1-2, p.78-86, jun. 2008. Elsevier BV.
- LEE, S. J. *et al.* Effect of Drying Conditions of Au–Mn Co-Precipitates for Low-Temperature CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 200, n. 2, p.298-308, jun. 2001. Elsevier BV.
- LEE, S. J.; GAVRIILIDIS, A. Supported Au Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 206, n. 2, p.305-313, mar. 2002. Elsevier BV.
- LI, H. *et al.* Soot combustion over Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} and CeO₂/Fe₂O₃ catalysts: Roles of solid solution and interfacial interactions in the mixed oxides. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 513–525, 2016.
- LI, L. *et al.* Origin of the high activity of Au/FeO_x for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 90–100, 2013.

- LI, Q. *et al.* Ultra-low-gold loading Au/CeO₂ catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 273, n. 2, p.167-176, 28 jul. 2010. Elsevier BV.
- LIU, L. *et al.* Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 175, n. 1, p.48-54, out. 2011. Elsevier BV.
- LIU, Y. *et al.* SO₂ Poisoning Structures and the Effects on Pure and Mn Doped CeO₂: A First Principles Investigation. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 116, n. 43, p.22930-22937, 17 out. 2012. American Chemical Society (ACS).
- LUO, Y. *et al.* Inverse CeO₂-Fe₂O₃ catalyst for superior low-temperature CO conversion efficiency. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 911-917, 2017.
- MAMONTOV, E. *et al.* Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 104, n. 47, p.11110-11116, nov. 2000. American Chemical Society (ACS).
- MANAHAN, S. E., **Environmental Chemistry**. 8 ed. CRC Press, 2004.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 8, p.2001-2006, 25 out. 2007.
- MILLER, J.T. *et al.* The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 240, n. 2, p.222-234, 10 jun. 2006. Elsevier BV.
- MILLS, P; SULLIVAN, J L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.723-732, 14 maio 1983. IOP Publishing.
- MINERVINI, L.; ZACATE, M. O.; GRIMES, Robin W.. Defect cluster formation in M₂O₃-doped CeO₂. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 116, n. 3-4, p.339-349, 2 jan. 1999. Elsevier BV.
- MIQUEL, P. *et al.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical NO reduction under diesel exhaust conditions over Au / Al₂O₃ prepared by deposition-precipitation method. "**Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**", v. 322, n. 1-2, p. 90-97, 2010.
- MORE, P. M. *et al.* Magnesia doped Ag/Al₂O₃ – Sulfur tolerant catalyst for low temperature HC-SCR of NO_x. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 144, p.408-415, jan. 2014. Elsevier BV.
- MULLEN, G. M. *et al.* The Effects of Adsorbed Water on Gold Catalysis and Surface Chemistry. **Topics In Catalysis**, [s.l.], v. 56, n. 15-17, p.1499-1511, 26 jul. 2013. Springer Nature.

- NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**. 3. ed. Weinheim: Wiley-vch, 2007.
- OH, H. *et al.* Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 210, n. 2, p.375-386, 10 set. 2002. Elsevier BV.
- OKUMURA, Mitsutaka *et al.* Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 51, n. 1/2, p.53-58, 1998. Springer Nature.
- OLIVERIA, R. de L. **Nanocatalisadores de ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bacharelado em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ODAR, J. Sulfur Adsorption and Poisoning of Metallic Catalysts. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.171-195, jan. 1980. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03602458008066533>.
- PARK, E. D.; LEE, J. S. Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 186, n. 1, p.1-11, ago. 1999. Elsevier BV.
- PÉREZ-ALONSO, F. J. *et al.* Relevance in the Fischer–Tropsch Synthesis of the Formation of Fe–O–Ce Interactions on Iron–Cerium Mixed Oxide Systems. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 47, p.23870-23880, nov. 2006. American Chemical Society (ACS).
- PIUMETTI, M. *et al.* Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 205, p.455-468, maio 2017. Elsevier BV.
- PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Fabrication of iron-cerium mixed oxide : an efficient photocatalyst for dye degradation. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 9, p. 53–65, 2010.
- QIAN, K. *et al.* Understanding the deposition–precipitation process for the preparation of supported Au catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 320, n. 1-2, p.97-105, 1 abr. 2010. Elsevier BV.
- RAO, G. R.; MISHRA, B. G.. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin Of The Catalysis Society Of India**. [s.i], p. 122-134, 2003.
- REINA, T. R. *et al.* Impact of Ce–Fe synergism on the catalytic behaviour of Au/CeO₂–FeO_x/Al₂O₃ for pure H₂ production. **Catal. Sci. Technol.**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.779-787, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).
- RAUB, J. A. *et al.* Carbon monoxide poisoning - a public health perspective. **Toxicology**, [s.l.], v. 145, n. 1, p.1-14, abr. 2000. Elsevier BV.

- RIBEIRO, N. F. da P. **Catalisadores de ouro nano-suportados aplicados na reação de oxidação seletiva do CO**. 2008. 127 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- RODRIGUEZ, J. A.; HRBEK, J. Interaction of Sulfur with Well-Defined Metal and Oxide Surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 32, n. 9, p.719-728, set. 1999. American Chemical Society (ACS).
- RÖHE, S. *et al.* CO oxidation on nanoporous gold: A combined TPD and XPS study of active catalysts. **Surface Science**, v. 609, p. 106–112, 2013.
- ROY, S.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, [s.l.], v. 86, n. 11, p.2283-2297, nov. 2009. Elsevier BV.
- RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, v. 68, n. 4, p. 263–381, 2001.
- SAAVEDRA, J. *et al.* CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst: Pretreatment effects, catalyst deactivation, and carbonates production. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 37–47, 2013.
- SCHMIDT, S. R. **Catalysis of Organic Reactions**. [s.l.] CRC Press, 2008.
- SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. John Wiley & Sons, 1997.
- SHANG, D.; ZHONG, Q.; CAI, W. High performance of NO oxidation over Ce–Co–Ti catalyst: The interaction between Ce and Co. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 325, p.211-216, jan. 2015. Elsevier BV.
- SHAPOVALOV, V; METIU, H. Catalysis by doped oxides: CO oxidation by AuxCe1-xO2. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 245, n. 1, p.205-214, 1 jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.009>.
- SHI, L.; ZHANG, G. Improved Low-Temperature Activity of CuO–CeO₂–ZrO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Streams. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 146, n. 8, p.1449-1456, 30 maio 2016. Springer Nature.
- SHIMIZU, K.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Catalytic performance of Ag–Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 25, n. 4, p.239-247, mar. 2000.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. [s.l.]: Brooks Cole, 2006. 1056 p.
- SPREEN, K. B. *et al.* Catalytic Converter Thermal Environment Measurement Under Dynamometer Simulated Roadloads. **Sae Technical Paper Series**, [s.l.], v. 1, n. 0216, p.1-20, 6 mar. 2000. SAE International. <http://dx.doi.org/10.4271/2000-01-0216>.

- TANG, C. *et al.* Efficient fabrication of active CuO-CeO₂/SBA-15 catalysts for preferential oxidation of CO by solid state impregnation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 146, p.201-212, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.060>.
- TANG, Z. *et al.* Gold catalysts supported on nanosized iron oxide for low-temperature oxidation of carbon monoxide and formaldehyde. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 364, p.75-80, fev. 2016. Elsevier BV.
- TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 38, n. 4, p.439-520, nov. 1996. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01614949608006464>.
- TROVARELLI, A. **Catalysis by ceria and related materials**. 1 ed. London: Imperial College Press, 2002.
- TSUBOTA, S. *et al.* Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.227-235, 1995. Elsevier.
- VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W.. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. **Science**, [s.l.], v. 281, n. 5383, p.1647-1650, 11 set. 1998. American Association for the Advancement of Science (AAAS).
- VENEZIA, A. M. *et al.* Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 109, n. 7, p.2821-2827, fev. 2005. American Chemical Society (ACS).
- VENKATASWAMY, P. *et al.* Nanostructured Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_{2-δ} and Ce_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-δ} solid solutions for diesel soot oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 488, p. 1–10, 2014.
- VIEIRA, S. E. *et al.* 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 Bronconeumología**, [s.l.], v. 48, n. 11, p.389-395, nov. 2012. Elsevier BV.
- VISCO, A. M. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of Au/Fe₂O₃ catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 1, n. 11, p.2869-2873, 1999. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/a900838a>.
- WANG, J. *et al.* 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**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.259-268, 29 dez. 2010. Springer Nature.
- WANG, J. *et al.* Preparation of Fe_xCe_{1-x}O_y solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.757-764, abr. 2012. Elsevier BV.

- WATANABE, S.; MA, X.; SONG, C. Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO₂-CeO₂ mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14249–14257, 2009.
- WEI, Y.; WANG, H.; LI, K. Ce-Fe-O mixed oxide as oxygen carrier for the direct partial oxidation of methane to syngas. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 4, p. 560–565, 2010.
- WHO (World Health Organization). **WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide** - Global Update 2005. Geneva, 2006
- WHO (World Health Organization). **World Health Statistics 2016**. Geneva, 2016.
- WOLF, A; SCHÜTH, F. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 226, n. 1-2, p.1-13, 28 mar. 2002. Elsevier BV.
- WU, Q.; GAO, H.; HE, H. Study on Effect of SO₂ on the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Propene over Ag/Al₂O₃ by in Situ DRIFTS. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 403–407, maio 2006.
- YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2441–2449, 2008.
- YANG, S. *et al.* The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8499–8505, 2006.
- YAO, X. *et al.* Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO. **Catal. Sci. Technol.**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.688-698, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).
- ZHANG, X. MAN *et al.* Dynamic active sites over binary oxide catalysts: In situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnOx-CeO₂catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 179–191, 2016.
- ZHOU, W. *et al.* Comparative study of CO adsorption on zirconia polymorphs with DRIFT and transmission FT-IR spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 427, n. September, p. 867–873, 2018.

APÊNDICE A

Espectros de XPS no modo varredura (*survey*) dos óxidos mistos de cério e ferro com diferentes teores (10, 15 e 20%) e dos catalisadores de ouro suportado – preparados por precipitação-deposição ou pelo método coloidal – no óxido misto com 20% de ferro.

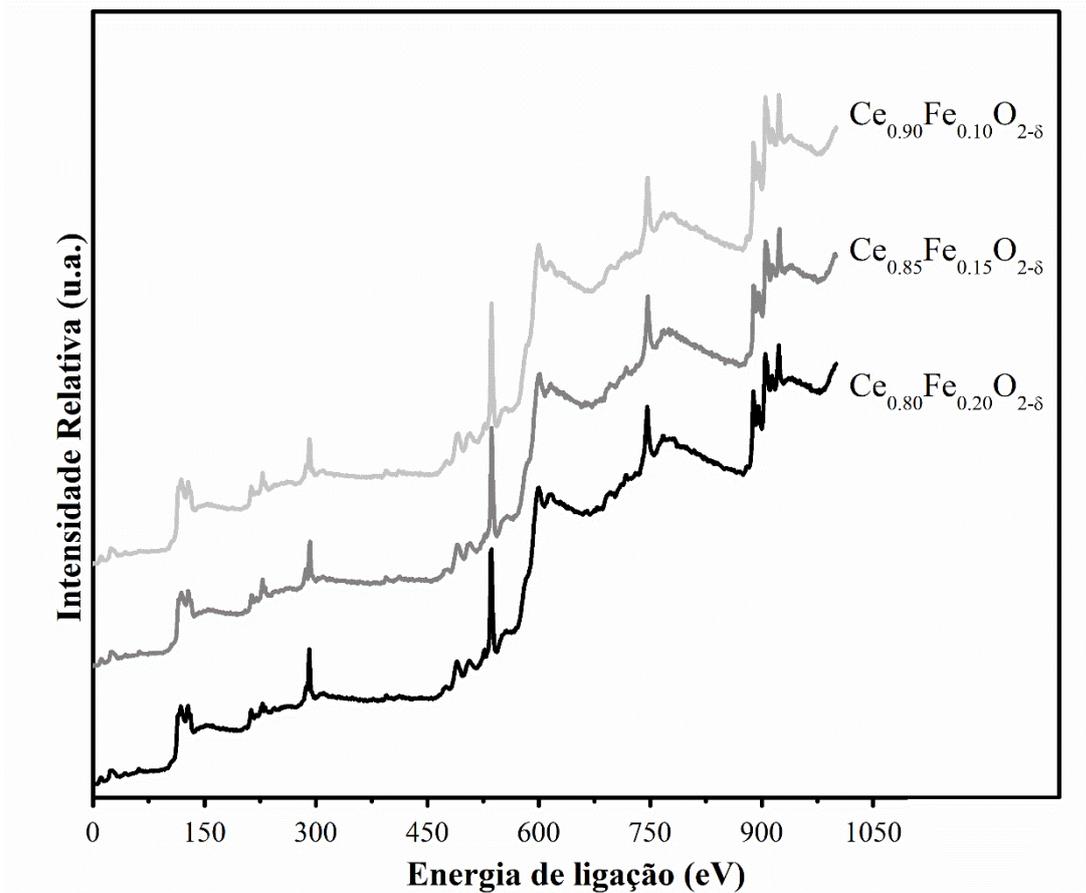


Figura A.1 – *Survey* de XPS dos óxidos mistos: $\text{Ce}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$; $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$; $\text{Ce}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$.

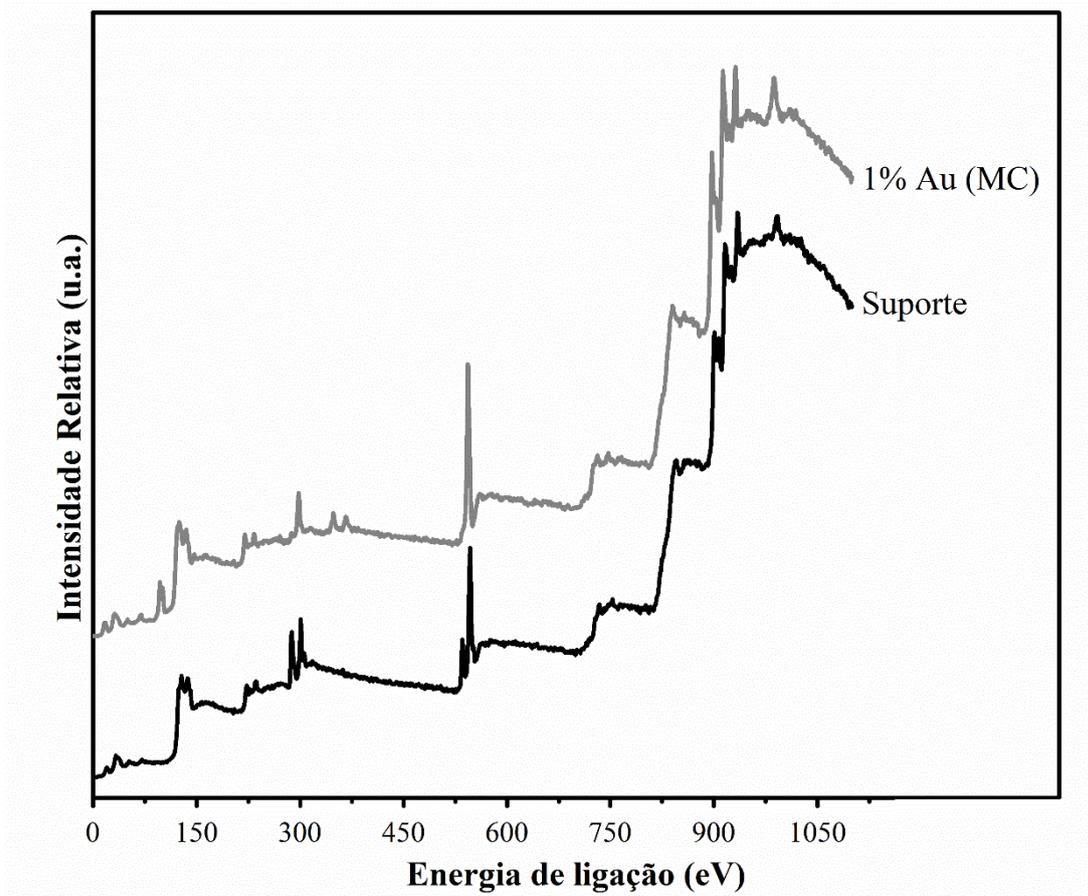


Figura A.2 – Survey de XPS do catalisador 1% Au (MC) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$.

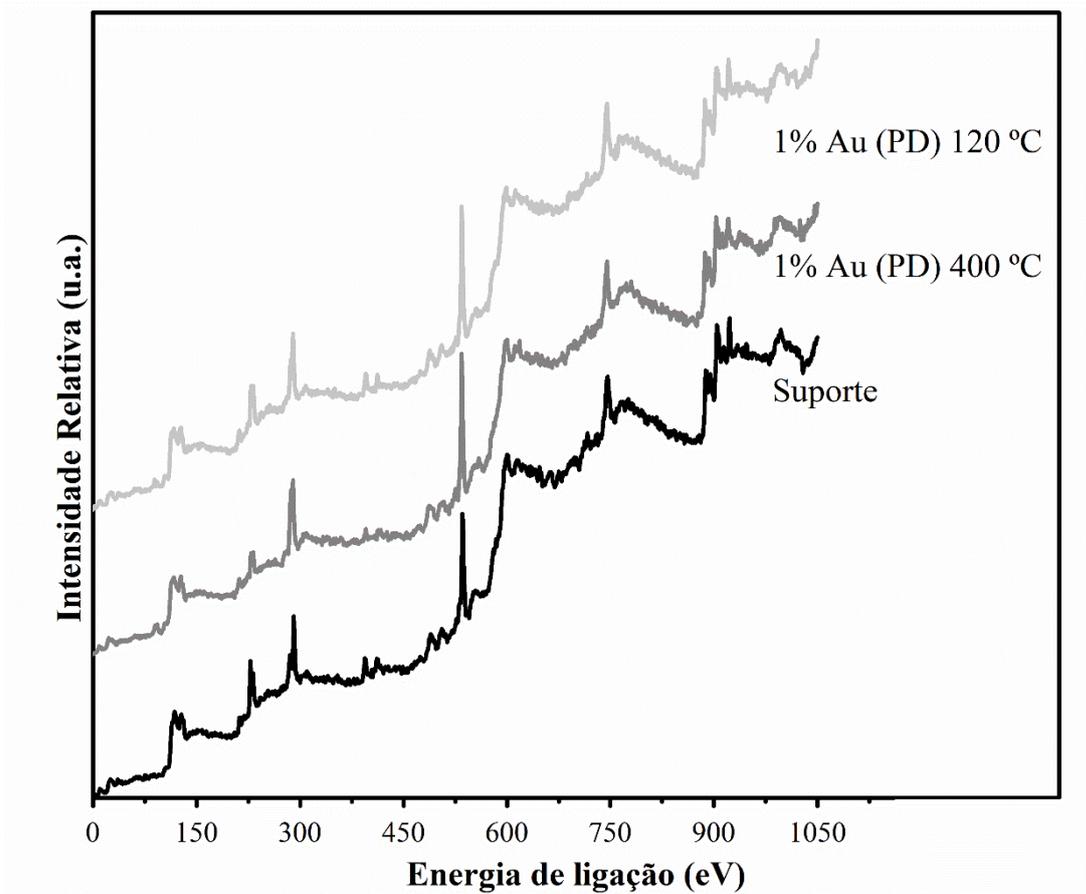


Figura A.3 – *Survey* de XPS do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ seco a 120 °C e calcinado a 400 °C.

APÊNDICE B

Análises complementares: Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão com Alta Resolução (HRTEM, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*).

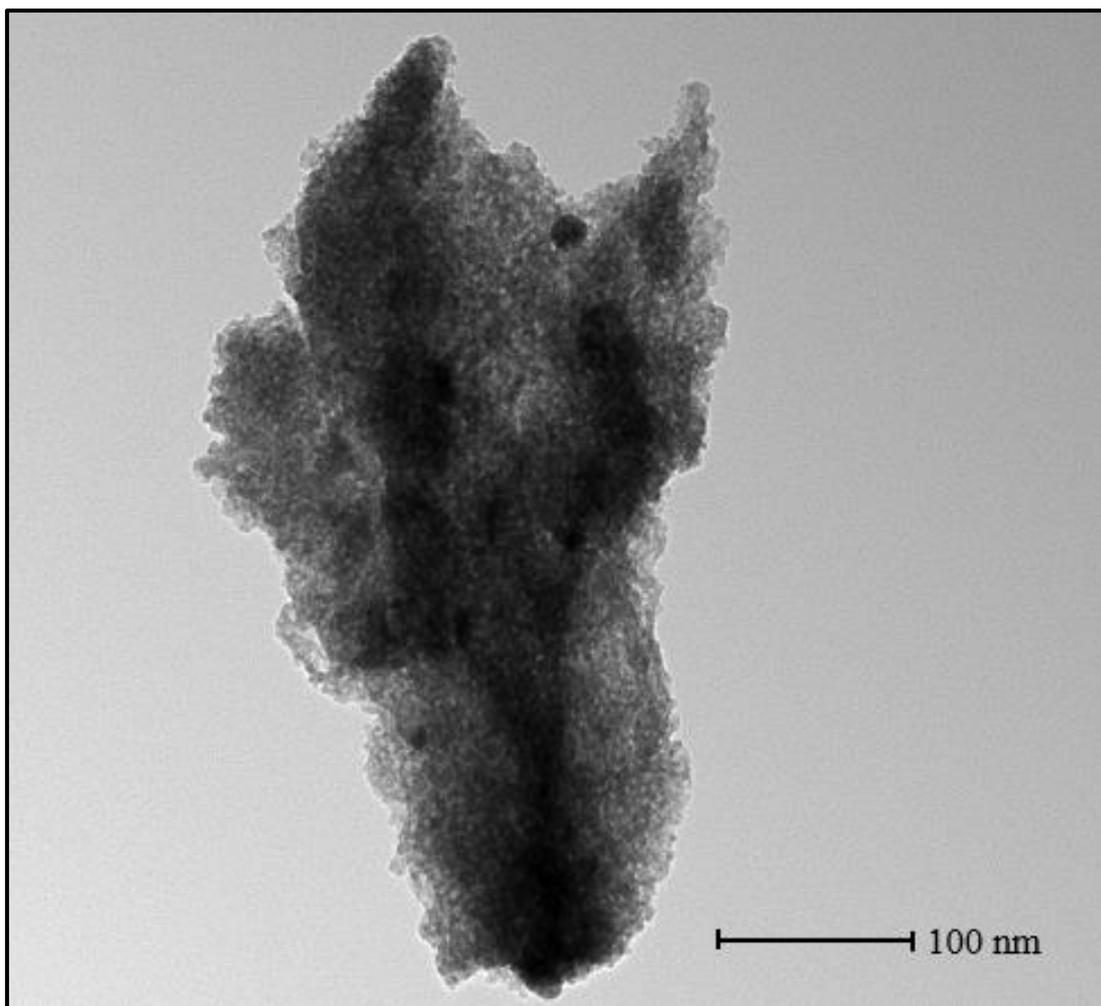


Figura B.1 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador 0,2% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

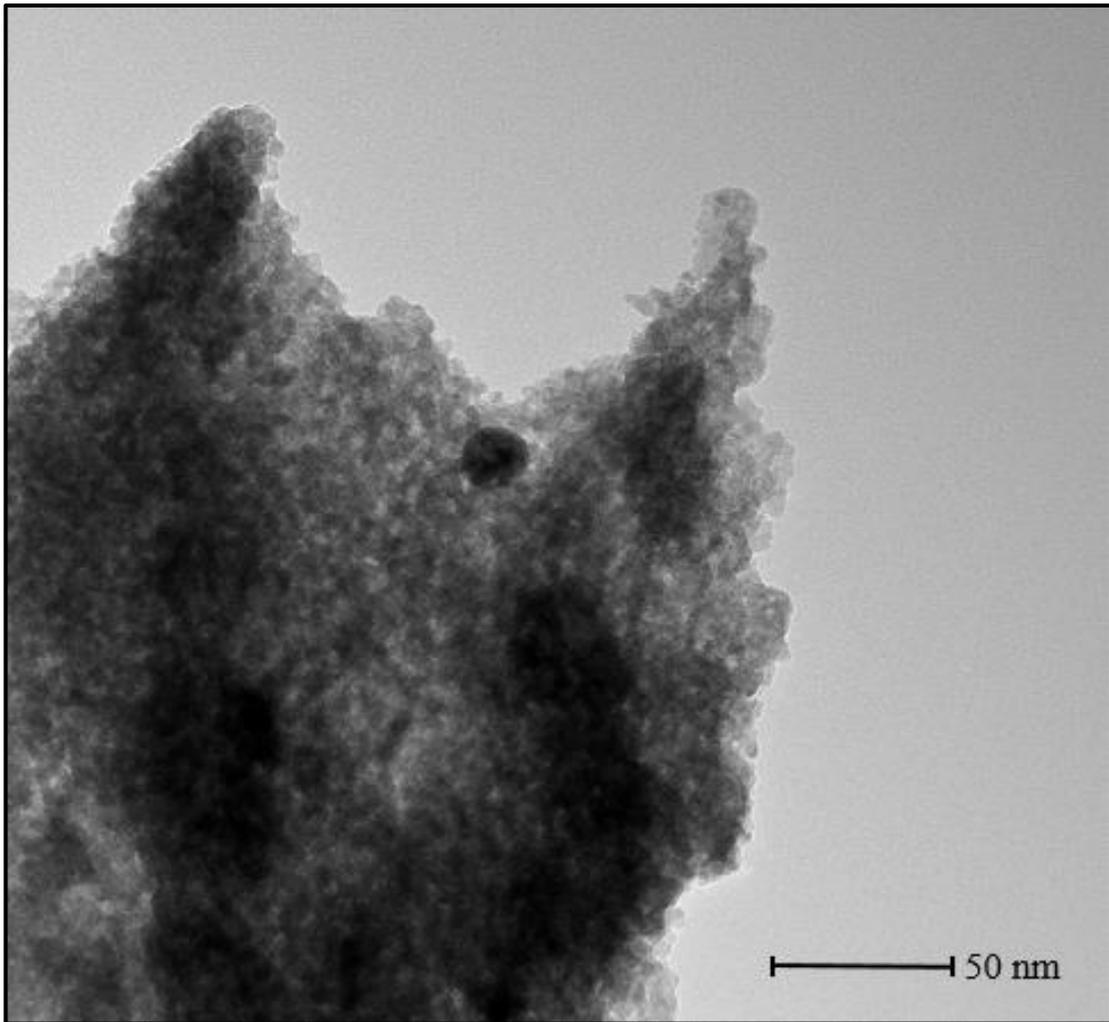


Figura B.2 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador 0,2% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

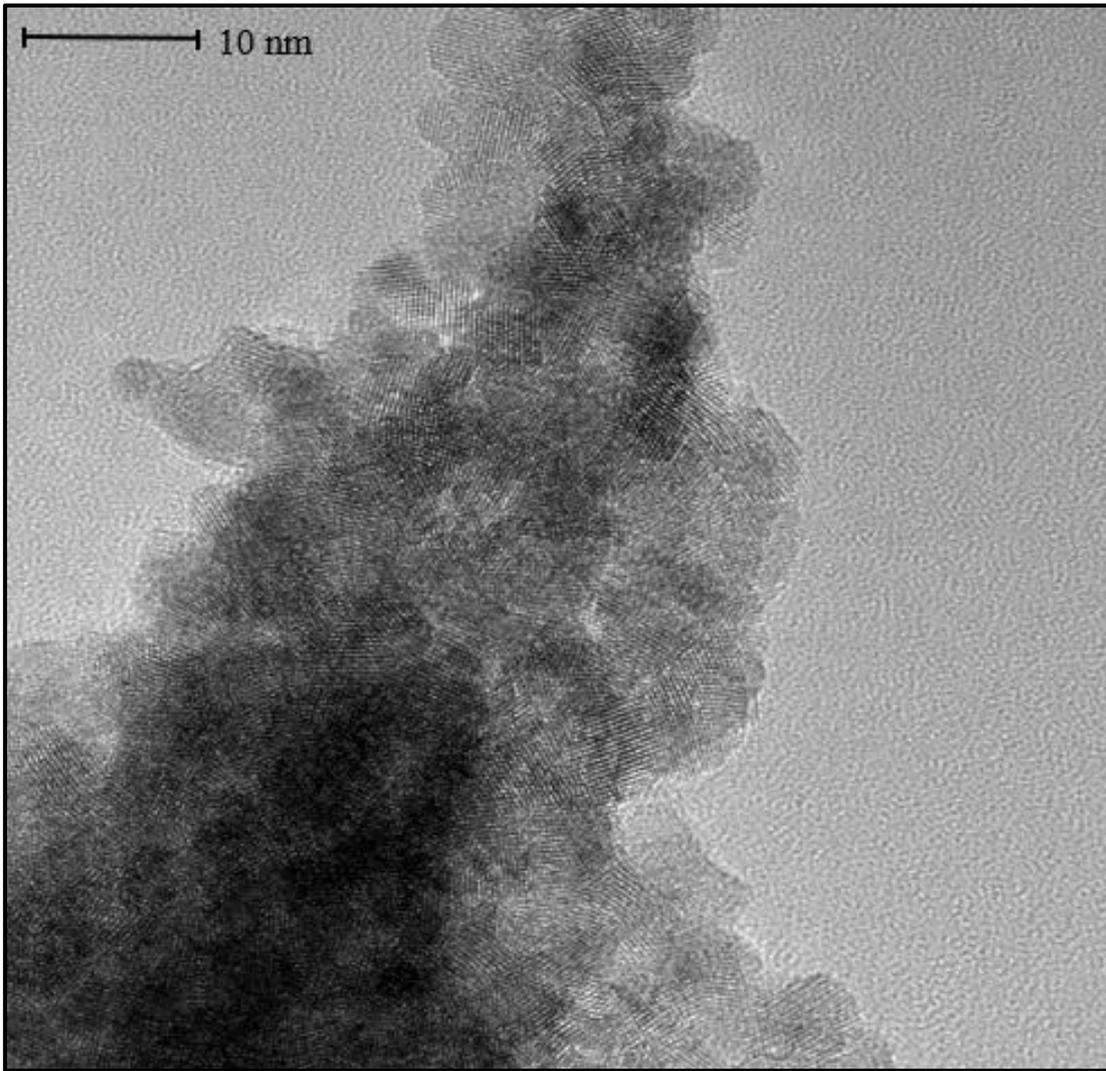


Figura B.3 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do catalisador 0,2% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

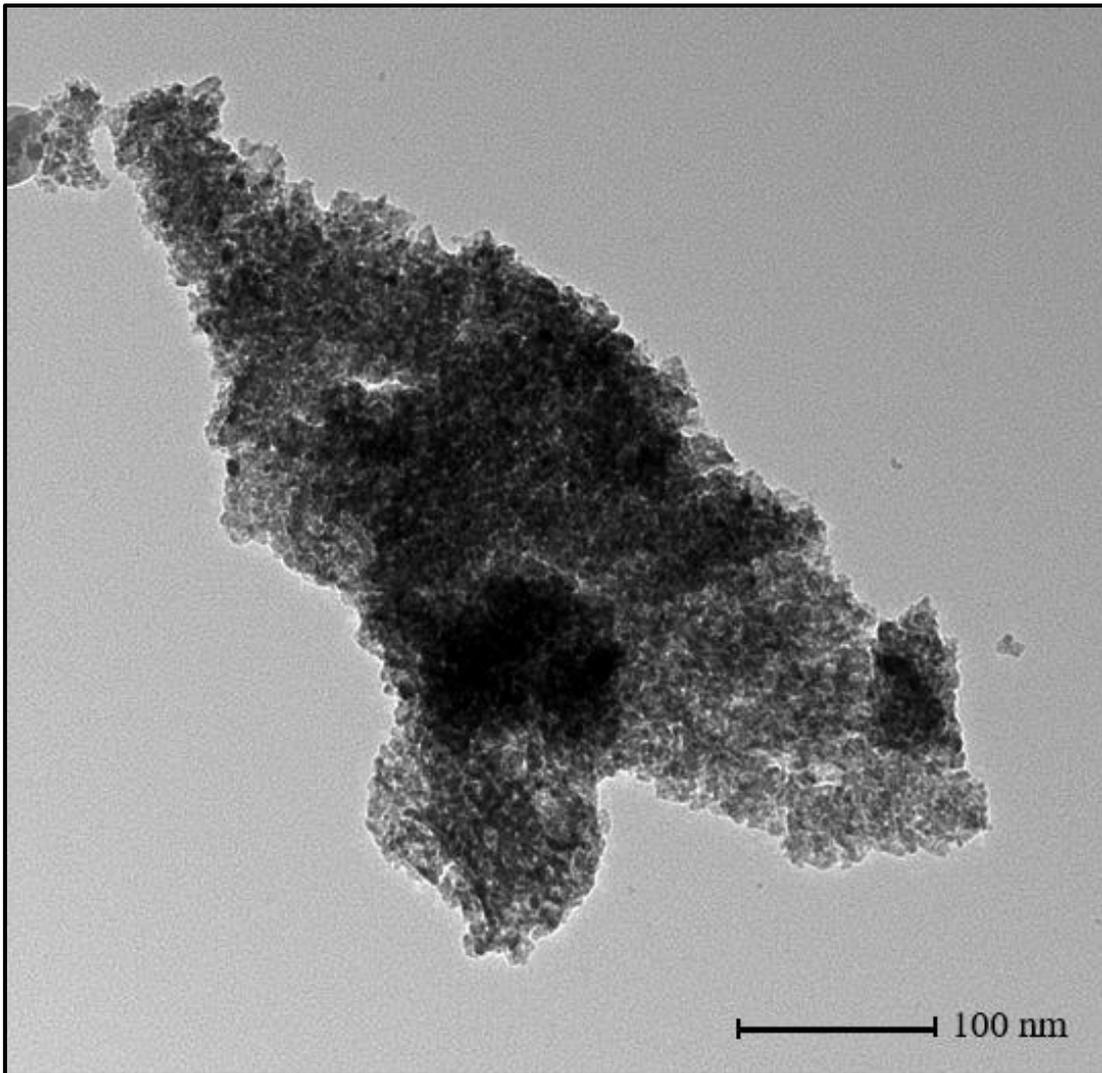


Figura B.4 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

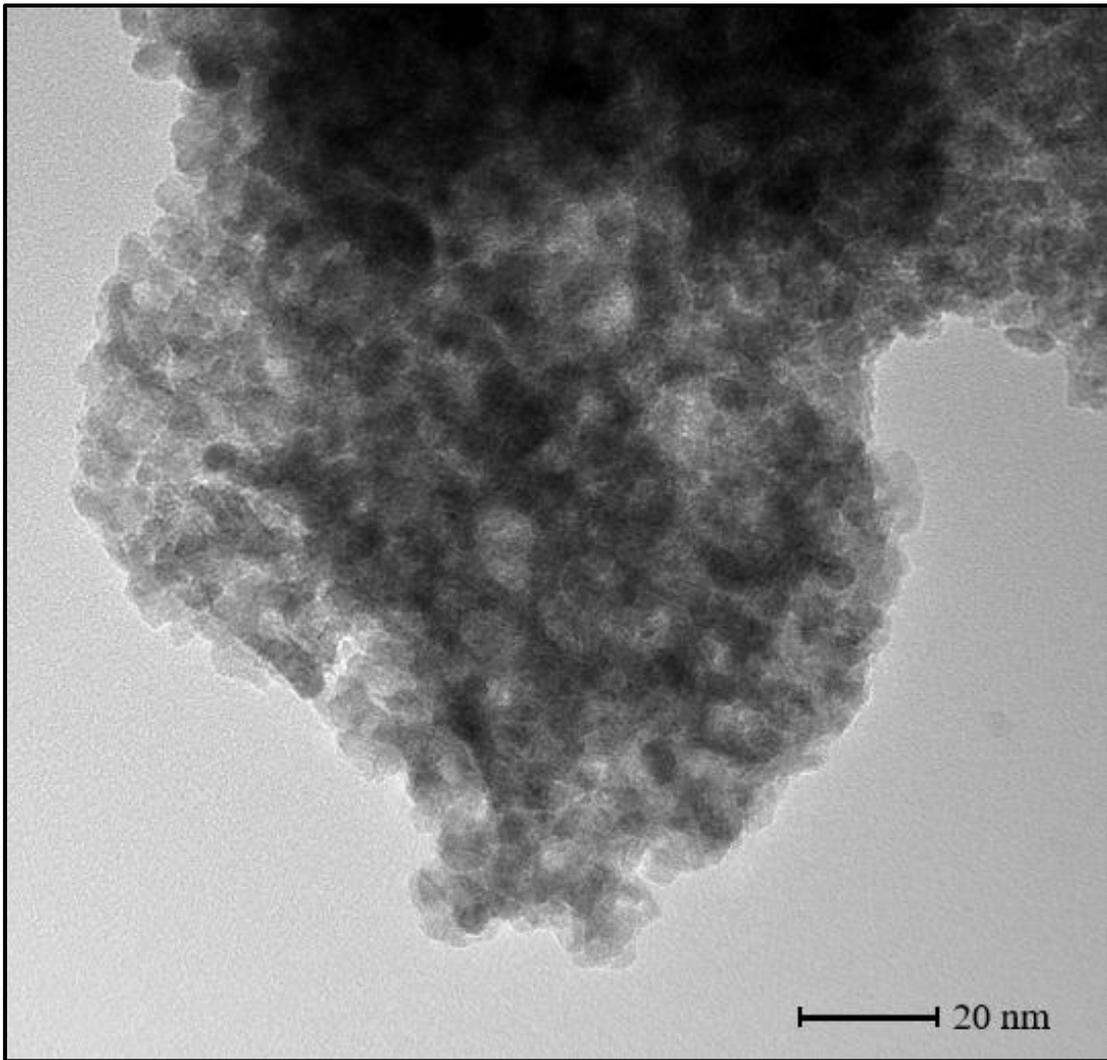


Figura B.5 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

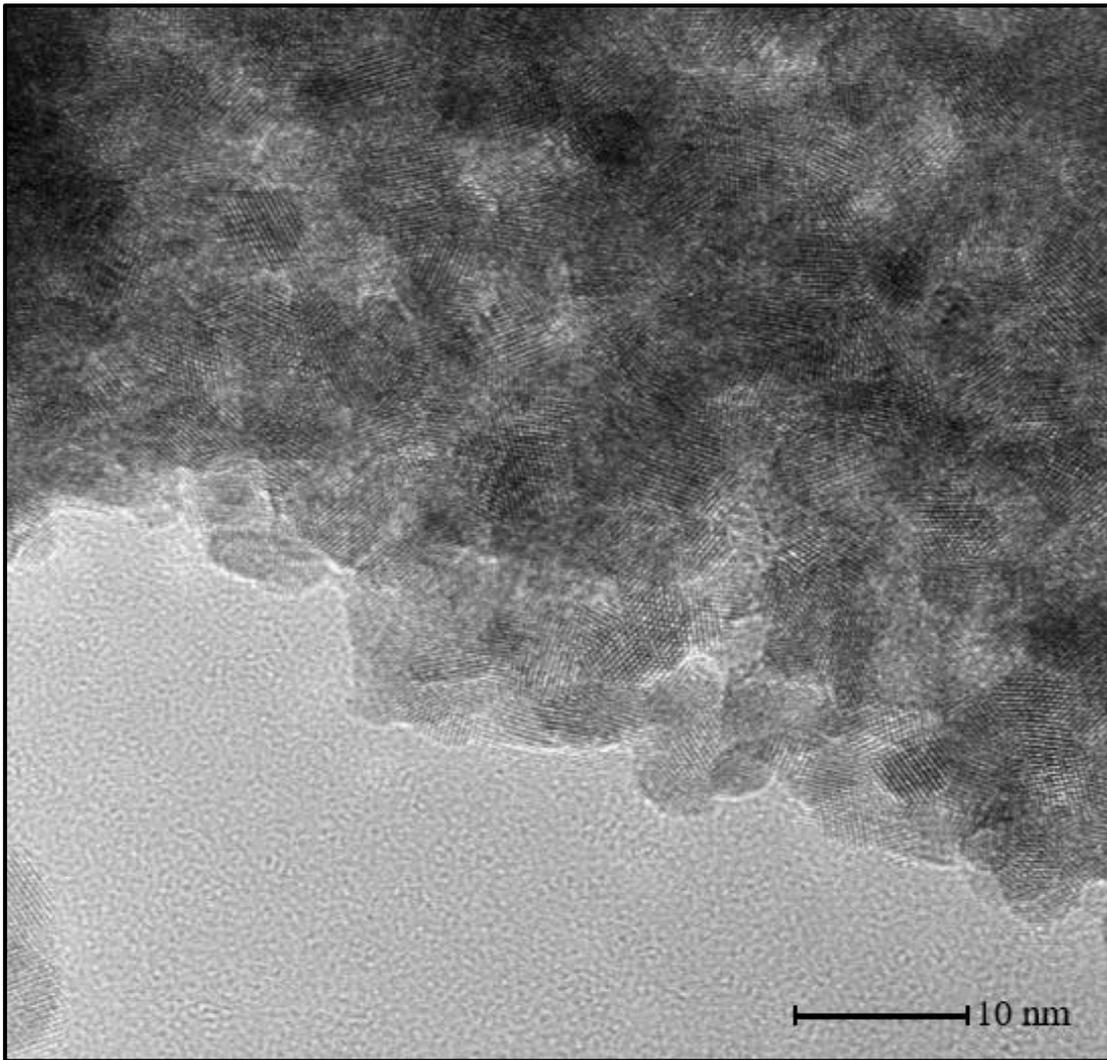


Figura B.6 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta de resolução (HRTEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 200 °C.

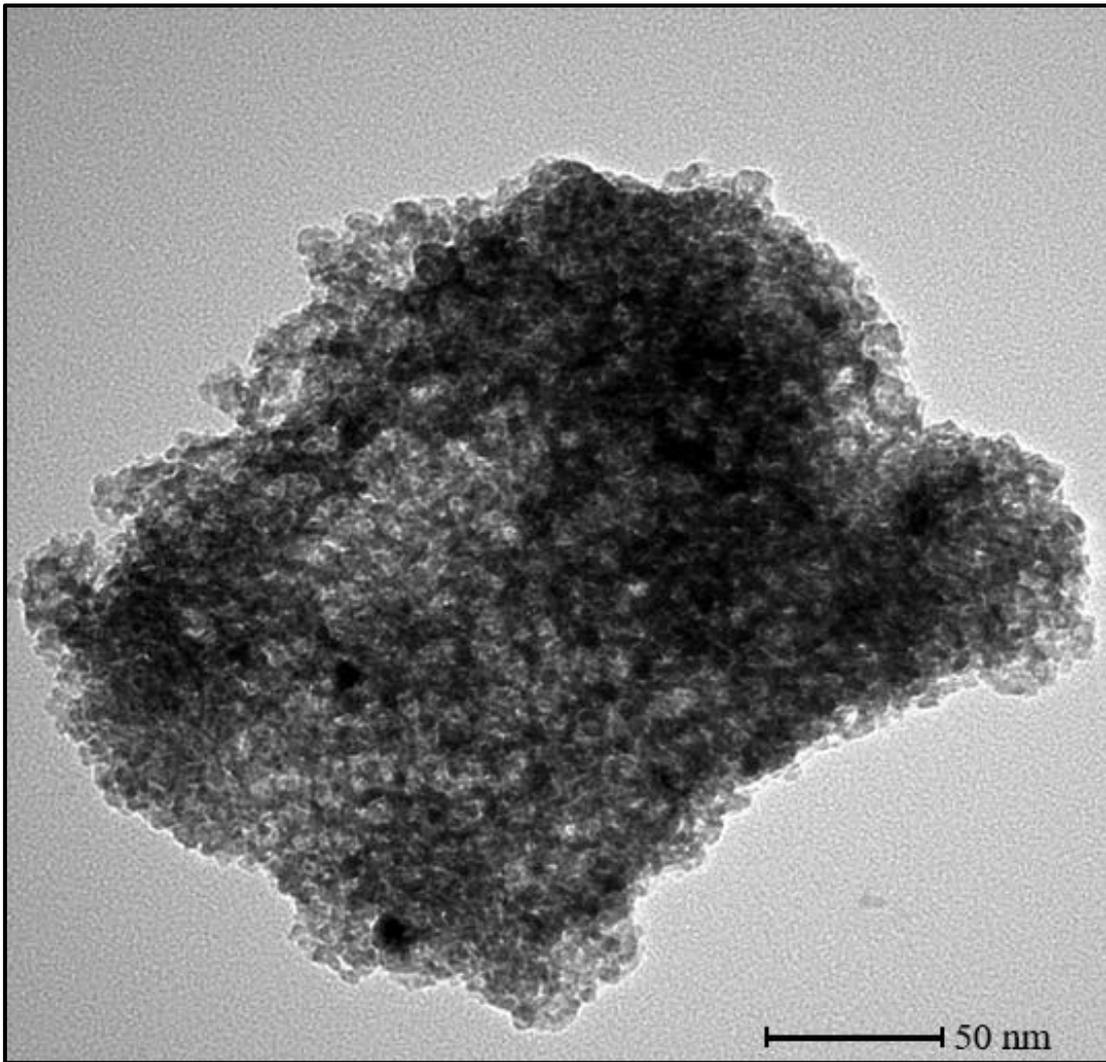


Figura B.7 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 400 °C.

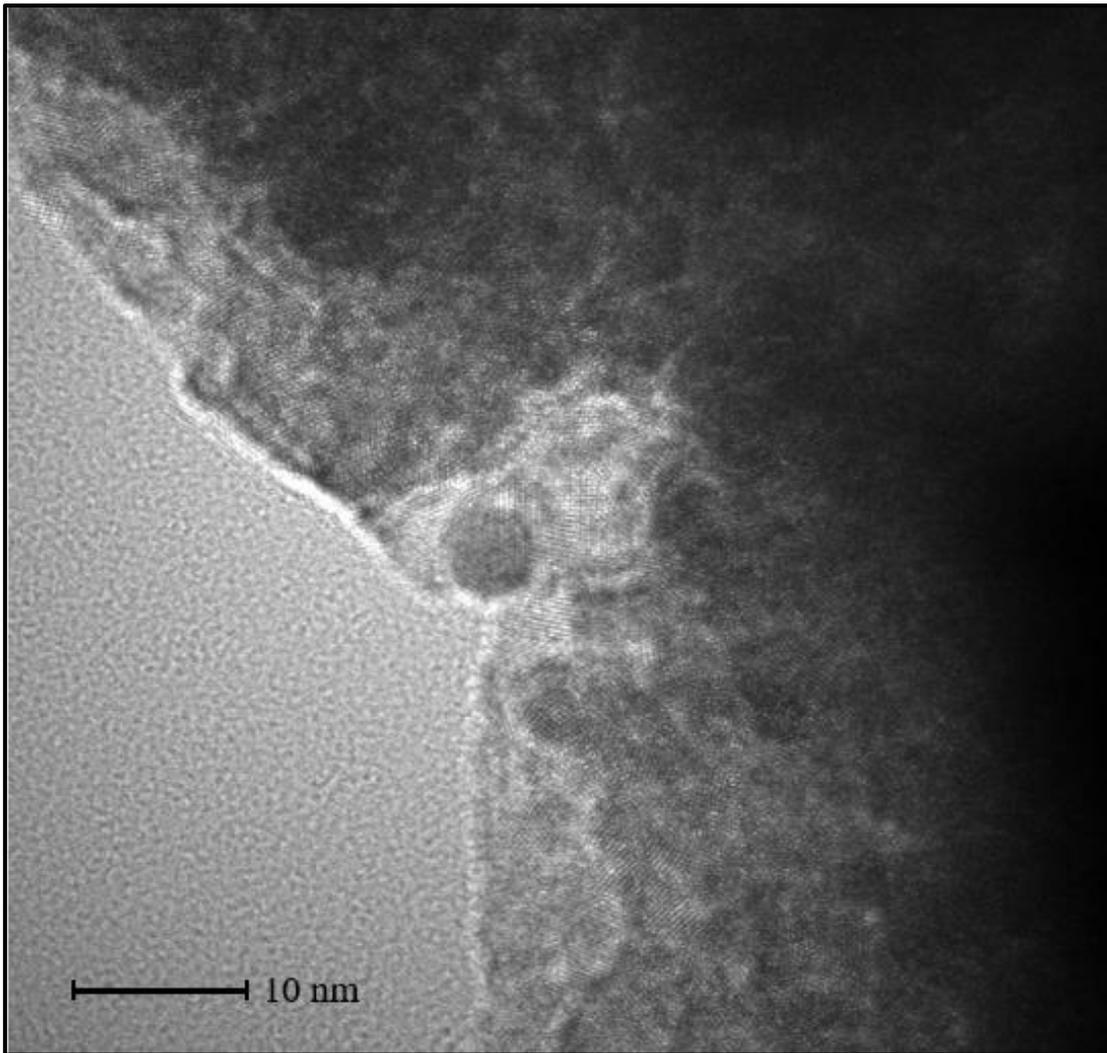


Figura B.8 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta de resolução (HRTEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 400 °C.

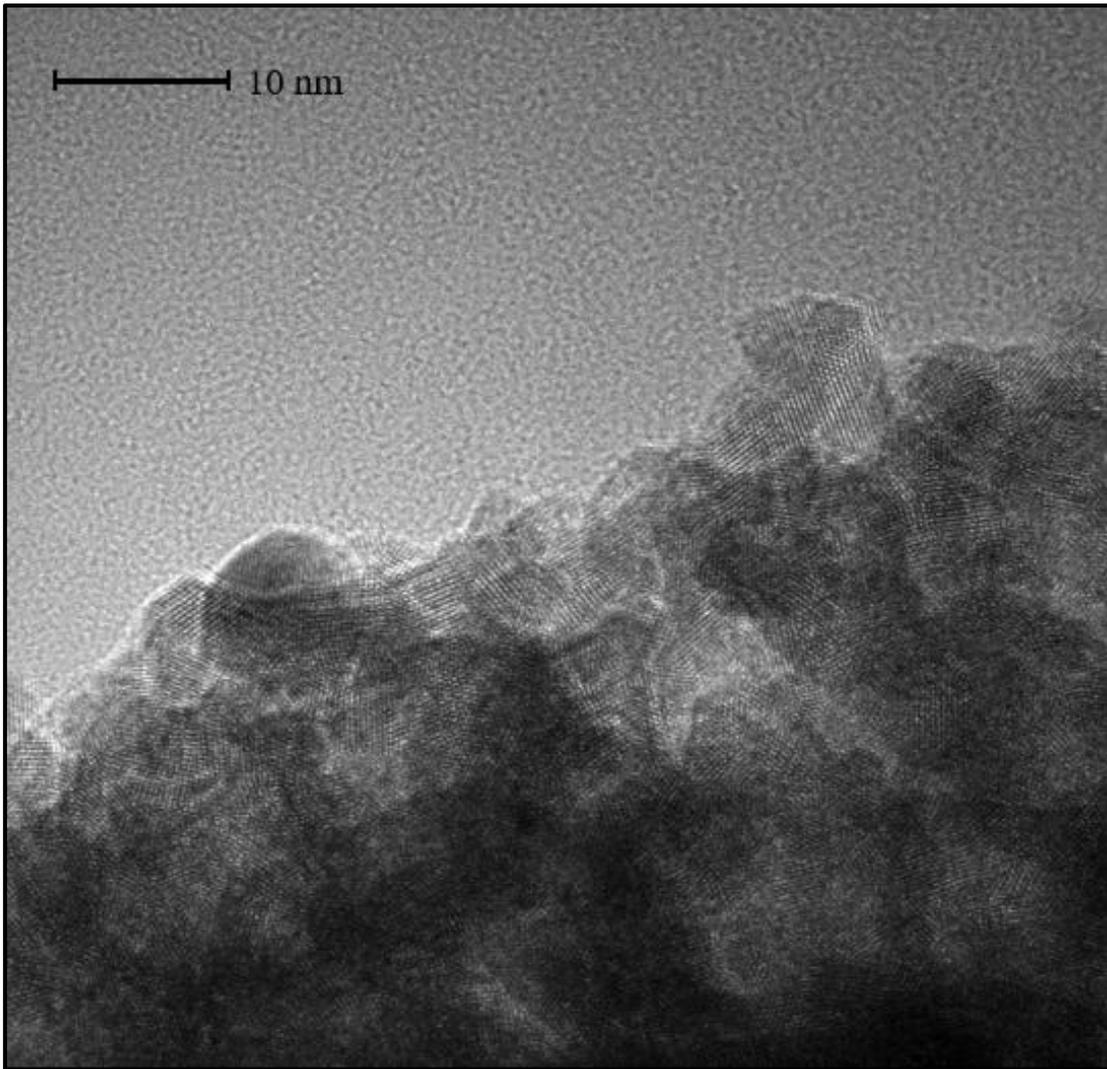


Figura B.9 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta de resolução (HRTEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 400 °C.

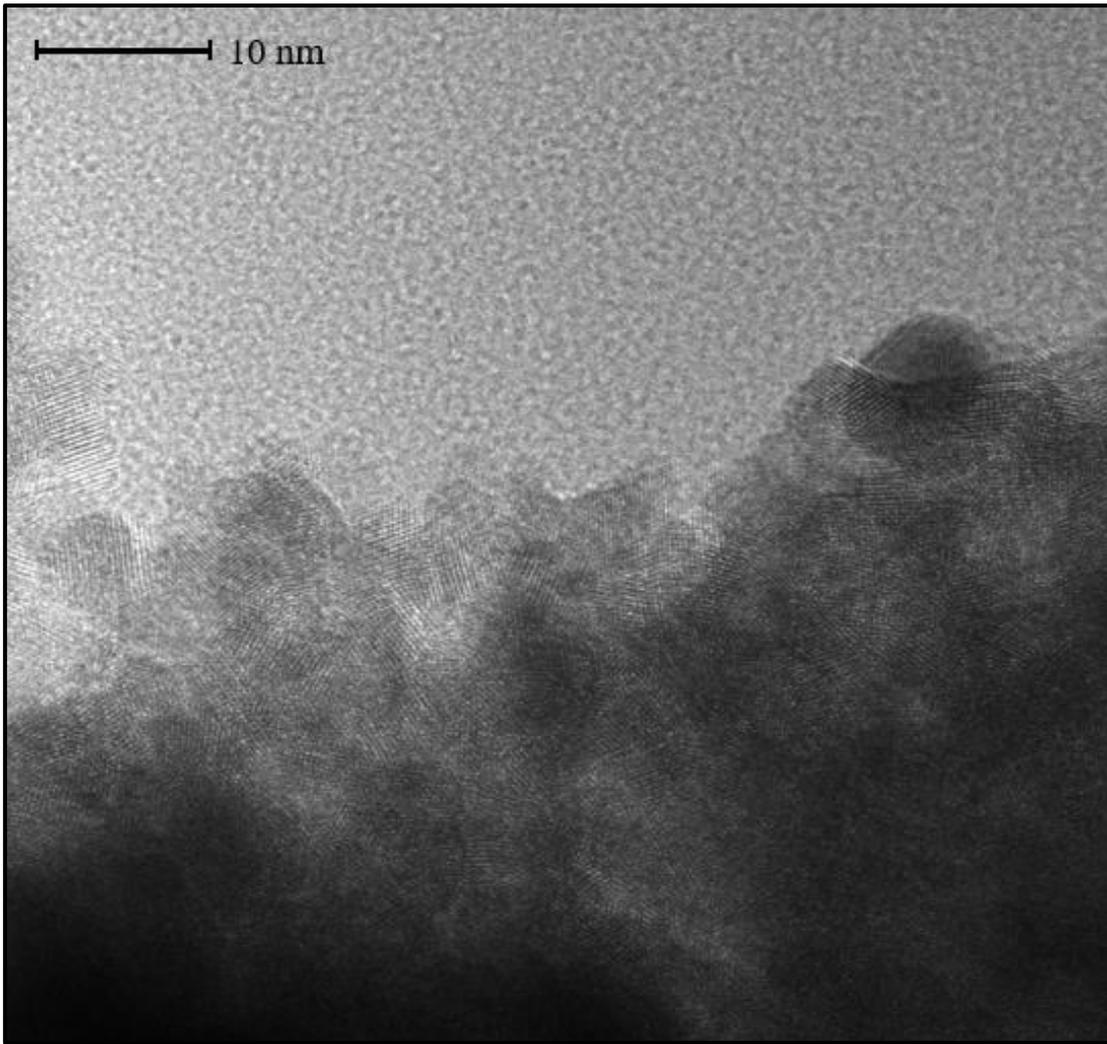


Figura B.10 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta de resolução (HRTEM) do catalisador 1% Au (PD) / $\text{Ce}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ calcinado a 400 °C.