



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUIMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

*Hadma Sousa Ferreira*

**TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE OURO PARA O  
ABATIMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

Salvador

Julho/2009

***Hadma Sousa Ferreira***

**"DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE OURO PARA O  
ABATIMENTO DE MONÓXIDO DE CARBONO"**

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação  
em Química da Universidade Federal da Bahia como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Doutor em Química Analítica

**Orientadora: Prof.a Dr.a Maria do Carmo Rangel**

**Salvador  
Julho/2009**

F383 Ferreira, Hadma Sousa

Desenvolvimento de catalisadores de ouro para o abatimento de monóxido de carbono. / Hadma Sousa Ferreira – Salvador, 2009.  
210 f.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dra Maria do Carmo Rangel

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química.

1. Catalisadores de ouro. 2. Monóxido de carbono. 3. Óxido de cério. 4. Óxido de zircônio I. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. II. Rangel, Maria do Carmo. III. Título.

CDU: 544.47

*À Deus*

*No princípio era o Verbo,  
e o Verbo estava junto de Deus,  
e o Verbo era Deus. Ele estava  
no princípio junto de Deus.*

*O Verbo era a luz que,  
vindo ao mundo,  
ilumina todo homem.*

*João 1, 1-3.*

*À minha mãe, Antônia Sousa,  
a quem dedico este trabalho.*

*"Há lugares de onde se tira a prata,  
lugares onde o ouro é apurado; o  
ferro é extraído do solo, o cobre é  
extraído de uma pedra fundida (...).  
As rochas encerram a safira,  
assim como o pó do ouro.  
Mas a sabedoria, de onde sai ela?  
Onde está o jazigo da inteligência.  
**Deus** conhece o caminho para encontrá-la,  
é Ele quem sabe o seu lugar,  
depois disse ao homem: o temor  
ao Senhor, eis a sabedoria; fugir  
do mal, eis a inteligência (...)."*

***Eclesiástico 1:24***

## *Primavera*

*Abri minha janela ao amanhecer,  
Senti vontade de ir até o campo espairecer.  
Um cheirinho de terra molhada me atraiu para lá.  
Uma chuva fininha me desaquecia;  
Árvores a balançar, o vento a uivar, pássaro a cantar;  
Aos meus ouvidos tudo era melodia.  
É Primavera!  
O eclodir de um raio mais adiante,  
Fazia contraste com o sol que surgia no horizonte.  
Sol de primavera, hora frio, hora quente;  
O vento, como sempre se fazia presente.  
Um vaqueiro surgiu com o seu berrante;  
Conduzia uma boiada pelos campos verdejantes.  
Lá no céu, as nuvens refletiam figuras imaginarias;  
O brilho do sol iluminando toda a área,  
Tornando mais bela a natureza  
Fiquei embevecida com tanta beleza!  
Veio a lembrança de tudo que amei;  
Uma canção bem baixinho cantarolei.  
Pelos campos floridos uma menina corria;  
Seu vestido estampado com as cores do campo confundia.  
Ofereceu-me um buquê de flores silvestre. Agradei.  
As cigarras anunciavam o final de um novo dia.  
Um tanto melancólica voltei para casa. Entardecia.  
Chuva com sol, árvores a balançar,  
Pássaros alegremente a cantar.  
É Primavera!*

*Antonia Sousa*

**2009**

## AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel por sua orientação durante o mestrado e o doutorado; pelo apoio, carinho e pelas oportunidades de crescimento profissional. Por sua amizade e apoio, tão importantes, nos momentos de dificuldades, surgidas no desenvolvimento desse trabalho. Ao longo desses anos, muitos foram os obstáculos, mas, orientadora e orientanda se mantiveram unidas na busca de soluções. Superamos recusas, algumas portas fechadas, a lentidão da burocracia; por fim, resistimos ao fogo. Nas Sagradas Escrituras está escrito: “*É pelo fogo que se experimenta o ouro e a prata*”. Por sua amizade ao longo desses anos. Obrigada!

Ao Professor Dr. Ernesto A. Urquieta-González pelo carinho, amizade e colaboração, iniciados desde o desenvolvimento do trabalho de mestrado; que a amizade e a colaboração sejam longas e duradouras.

Aos Professores, Dr. Iuri Pepe e Dr. Antônio Ferreira da Silva pela contribuição nas análises e discussões de espectroscopia fotoacústica; pela atenção e carinho com que me receberam no Laboratório de Propriedades Óticas.

Ao Professor Dr. Alberto Albanoz, pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

A professora Dra. Alexilda pela colaboração e apoio no desenvolvimento desse trabalho.

A professora Dra. Tereza Simone, pela amizade e apoio dedicados, desde o período que moro em Salvador.

Às amigas e colegas, professoras Dra.(s). Genira Araújo e Luciene Carvalho pelo apoio e amizade.

Ao colega e amigo, conterrâneo de Jequié, Professor Dr. Marcos Bezerra, pela amizade, apoio e incentivo.

À Dra. Hadla Ferreira, minha irmã muito querida, pelo amor incondicional e apoio constante, tão importante nos momentos difíceis de minha vida.

Aos colegas e amigos do GECCAT, em especial Sirlene, Márcia, Karla, Márcio, Peterson, Antônia, Saulo de Tarso, Jadson, André, Aleyrand, Joselito, Simone, Manuela pela colaboração e apoio durante esses anos de trabalho no grupo.

Aos amigos Soraia, Luis, Paulo Nobre, pela amizade e grande apoio dedicados durante os trabalhos de mestrado e o doutorado.

À minha mãe, Antônia, pelos valores que me transmitiu ao longo da minha vida; que proporcionaram coragem para superar as dificuldades e persistir na busca de meus sonhos e objetivos.

Aos meus irmãos, Hyrlam, Harlam e Hyderlam carinho e amor que dedicaram durante toda a vida.

À todos os funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em especial Cristóvão, Egidia, Alice, Paulo, Dona Judite, Ana e Eliomar.

À CAPES, ao CNPq e a Pós-graduação do Instituto de Química pelas bolsas de pesquisa.

À todas as pessoas que contribuíram de maneira direta e indireta para a realização desse trabalho.

## RESUMO

Nos últimos anos, catalisadores baseados em ouro têm sido avaliados em diversas reações de interesse industrial e ambiental. O desempenho catalítico de nanopartículas de ouro está relacionado a vários fatores tais como, efeitos eletrônicos, estruturais e do suporte (defeitos, interações na interface) ou ambos. Considerando estes aspectos, foram preparados catalisadores baseados em ouro e/ou platina pelo impregnação de suportes baseados em óxidos mistos de cério e zircônio ( $\text{Ce}_{0.58}\text{Zr}_{0.42}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$ ) e calcinados a 600 °C por 2 h. Foram preparados óxidos de zircônio e cério sem a etapa de impregnação, para efeitos de comparação. As amostras foram caracterizadas por energia dispersiva de raios X, difração de raios X, medida de área superficial específica, termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR do monóxido de carbono adsorvido, redução à temperatura programada, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Os catalisadores foram avaliados na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono e na reação de deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d'água (WGS). Todos os catalisadores baseados em cério apresentaram fase cúbica da estrutura fluorita, enquanto os baseados em zircônio exibiram uma mistura das fases monoclinica e tetragonal. Os catalisadores de ouro e/ou platina suportados em óxidos de cério, contendo ou não zircônio, foram mais ativos na conversão do monóxido de carbono que na conversão do óxido nítrico em temperaturas inferiores a 300 °C. A atividade variou com a temperatura e com a composição do catalisador. A incorporação de ouro aos óxidos de cério e/ou zircônio confere atividade a esses suportes na reação de WGS, na faixa de 190-300 °C, enquanto a adição de platina a esses sistemas, torna-os cataliticamente inativos.

## ABSTRACT

In recent years, gold-based catalysts have been evaluated in several reactions of industrial and environmental importance. The catalytic performance of gold nanoparticles is related to several factors, including as electronic effects and structural support (defects, interactions at the interface) or both. Considering these aspects, gold and platinum-based catalysts were prepared by impregnating mixed zirconia and ceria-based supports ( $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_2$  and  $\text{Ce}_{0.58}\text{Zr}_{0.42}\text{O}_2$ ) and calcined  $600^\circ\text{C}$  for 2h. Pure zirconia and ceria were also obtained, for comparison. Samples were characterized by energy dispersive X-ray, X-ray diffraction, specific surface area measurements (B.E.T.), thermogravimetry, differential thermal analysis, temperature programmed reduction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), FTIR of adsorbed CO, scanning and transmission microscopy, visible and near infrared photo-acoustic spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalysts were evaluated in the catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide and in the water gas shift reaction (WGSR). All cerium-bases showed the cubic phase of fluorite structure while, zirconia was made off monoclinic and tetragonal. All the catalysts based on cerium showed the cubic phase structure fluorita as those based on zirconium showed a mixture of monoclinic and tetragonal phases. The catalyst for gold and platinum supported on cerium oxide containing zirconium or not, were more active in the conversion of carbon monoxide than the conversion of nitric oxide at temperatures below  $300^\circ\text{C}$ . The activity changed depending on the composition of the catalyst and the temperature of the reaction. The incorporation of gold on cerium oxide to both zirconium confers activity to these supports in the WGS reaction in the range of  $190\text{-}300^\circ\text{C}$ , while the addition of platinum to these systems makes them catalytically inactive.

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**SUMÁRIO**

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>IV</b>
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 Aspectos Gerais da Nanociência e Nanotecnologia	4
2.1.1. Nanotecnologia uma Abordagem Histórica	5
2.1.2. Características e Propriedades dos Materiais Nanoestruturados	6
2.1.3. Características e Propriedades das Nanopartículas de Ouro	10
2.1.4. Aplicações das Nanopartículas de Ouro Aplicada em Catálise Heterogênea	14
2.1.4.1. Redução do Monóxido Nitrogênio de Nitrogênio pelo Monóxido de Carbono	16
2.1.4.2. Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono com Vapor D'Água	20
2.1.5. Origem da Atividade Catalítica em Catalisadores de Ouro Suportados	23
2.1.6. Métodos de Preparação de Nanopartículas de Ouro	25

2.1.6.1. Método de Deposição do Ouro Coloidal	25
2.1.6.2. Método de Deposição-Precipitação	28
2.1.6.3. Método de Co-Precipitação	29
2.1.6.4. Método de Impregnação	30
2.1.6.5. Método de Deposição do Vapor Químico	31
2.1.6.6. Outros Métodos de Preparação de Nanopartículas de Ouro	33
2.1.6.6.1. Decomposição de Métodos Organoáuricos	33
2.1.6.6.2. Decomposição de Nanopartículas de Ouro Estabilizadas por Dendrímeros	34
2.1.6.6.3. Nanopartículas de Ouro Estabilizadas com Redutores	35
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
3.1. Procedência dos Materiais	39
3.2. Preparação dos Catalisadores	39
3.2.1. Preparação dos Suportes	40
3.2.2. Preparação dos Catalisadores Baseados em Ouro	40
3.2.3. Preparação dos Catalisadores Baseados em Platina	41
3.2.4. Preparação dos Catalisadores baseados em Ouro e Platina	41
3.2.5. Tratamento das Amostras com Cianeto de Potássio	42
3.3. Nomenclatura das Amostras	43
3.4. Caracterização dos Catalisadores	44
3.4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	44
3.4.2. Difração de Raios X (DRX)	45
3.4.3. Medidas de Área Superficial Específica	46

3.4.4. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	46
3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
3.4.6. Espectroscopia no Infravermelho de Monóxido de Carbono Adsorvido (FTIR do CO)	48
3.4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura	49
3.4.8. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H <sub>2</sub> )	50
3.4.9. Espectroscopia Fotoacústica (PA)	50
3.4.10. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	52
3.5. Avaliação Catalítica	53
3.5.1. Redução do Monóxido de Nitrogênio pelo Monóxido de Carbono	53
3.5.2. Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono com Vapor d'Água	56
<b>CAPÍTULO IV– RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>58</b>
4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	58
4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	59
4.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	65
4.4. Difração de Raios X (DRX)	72
4.5. Medidas de Área Superficial Específica	79
4.6. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H <sub>2</sub> )	83
4.7. Espectroscopia no Infravermelho do Monóxido de Carbono Adsorvido	94

4.8. Espectroscopia Fotoacústica (PA)	105
4.9. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	113
4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	125
4.11. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	128
4.12. Avaliação da Atividade Catalítica	129
4.12.1. Redução do Óxido Nítrico pelo Monóxido de Carbono	129
4.12.2. Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono pelo Vapor D'Água	143
<b>CAPÍTULO V-CONCLUSÕES</b>	<b>146</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>149</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>151</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>176</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pg.</b>
<b>Figura 2.1.</b> Variação de cor obtida em suspensões contendo nanopartículas de ouro em função do diâmetro da partícula.	<b>6</b>
<b>Figura 2.2.</b> Comparação de tamanhos entre a Terra, uma bola de futebol e o fulereno.	<b>7</b>
<b>Figura 2.3.</b> Representação dos aglomerados (átomos e moléculas) formando os blocos básicos de construção da matéria.	<b>8</b>
<b>Figura 2.4.</b> Principais energias em estrutura de bandas para sólidos cristalinos	<b>10</b>
<b>Figura 2.5.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de Au com diferentes morfologias. (a) decaedro e octaedro (b) nanolâminas. (c) cubo-octaedro e (d) icosaedro.	<b>12</b>

**Figura 2.6.** Representação esquemática da redução de nanopartículas de ouro com ácido glutâmico funcionalizadas com bioproteínas. **27**

**Figura 2.7.** Imagens de SEM de um feixe de nanofibras de carbono contendo nanopartículas de ouro e paládio: (a, b) 5, (c) 10 e (d) 15 s. **32**

**Figura 2.8.** Esquema de preparação de nanocapsulas usando nanopartículas de Au-PAMAM. **35**

**Figura 2.9.** Esquema das etapas de síntese de nanopartículas de ouro sobre o suporte pela redução com borohidreto de sódio. **37**

**Figura 3.1.** Representação da linha do teste catalítico de bancada da redução de óxido nítrico com monóxido de carbono. **55**

**Figura 3. 2.** Esquema ilustrativo do teste catalítico de bancada da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR) utilizado nos experimentos. **57**

**Figura 4.2.1.** Espectros no infravermelho dos suportes calcinados a 600 °C. (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $CeO_2$ ; (c)  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$ ; (d)  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ . **60**

**Figura 4.2.2.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em ouro. Amostras: (a)  $Au/ZrO_2$ ; (b)  $Au/CeO_2$ ; (c)  $Au/Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  e (d)  $Au/Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ . **61**

**Figura 4.2.3.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em platina. Amostras: (a) Pt/ZrO<sub>2</sub>; (b) Pt/CeO<sub>2</sub>; (c) Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (d) Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. **61**

**Figura 4.2.4.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em ouro e platina. Amostras (a) AuPt/ZrO<sub>2</sub>; (b) AuPt/CeO<sub>2</sub>; (c) AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (d) AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. **62**

**Figura 4.3.2.** Curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro (c) amostras baseadas em platina (d) amostras baseadas em ouro e platina. **65**

**Figura 4.4.1.** Difratomogramas de raios X dos suportes. Fases monoclinica (□) e tetragonal (△) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○). **74**

**Figura 4.4.2.** Difratomogramas de raios X das amostras baseadas em ouro. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○); ouro (\*). **75**

**Figura 4.4.3.** Difratomogramas de raios X das amostras baseadas em platina. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○). **75**

**Figura 4.4.4.** Difratomogramas de raios X das amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○); ouro (\*). **76**

**Figura 4.6.1.** Perfis de redução à temperatura programada das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em platina e (d) amostras baseadas em ouro e platina. **85**

**Figura 4.7.1.** Espectros de FTIR do monóxido de carbono adsorvido das amostras reduzidas em atmosfera de hidrogênio. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em platina e (d) amostras baseadas em ouro e platina. **96**

**Figura 4.8.1.** Espectros de fotoacústica das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em ouro e platina. **106**

**Figura 4.9.1.** Espectro de XPS dos níveis: (a) Au 4f; (c) Pt; (c) Ce 3d; (c) Zr 3d e (d) O 1s. **126**

**Figura 4.10.1.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> nas modalidades: (a) elétrons retroespalhados (BEI) e (b)elétrons secundários (SEI). **126**

**Figura 4.10.2.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> nas modalidades: (a) elétrons retroespalhados (BEI); (b) elétrons secundários (SEI) e (c) mapa de energia dispersiva (EDS). **126**

**Figura 4.10.3.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> nas modalidades: (a) elétrons retroespalhados (BEI); (b) elétrons secundários (SEI) e (C) mapa EDS. **127**

**Figura 4.11.1** Micrografias eletrônicas de transmissão. Amostras (a) AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (b) AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. **128**

**Figura 4.11.2.** Micrografias eletrônicas de transmissão da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> após lavagem com cianeto de potássio. **129**

**Figura 4.12.1.1** (a) Conversão do óxido nítrico a nitrogênio (b) conversão do monóxido de carbono em função da temperatura. ZrO<sub>2</sub>(▲); CeO<sub>2</sub>(▼); Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆); Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶). **132**

**Figura 4.12.1.2.** (a) conversão do óxido nítrico a nitrogênio (b) conversão do monóxido de carbono em função da temperatura. Catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub>(▲), Au/CeO<sub>2</sub>(▼), Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆) e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶). **134**

**Figura 4.12.1.3** (a) Conversão do óxido nítrico a nitrogênio e (b) Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função da temperatura. Catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub>(▲), Pt/CeO<sub>2</sub>(▼), Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆) e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶). **137**

**Figura 4.12.1.4** (a) Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e (b) Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função da temperatura. Amostras AuPt/ZrO<sub>2</sub>(▲); AuPt/CeO<sub>2</sub>(▼); AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆) e AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶). **142**

**Figura 4.12.2.1** Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função

da temperatura. Au/ZrO<sub>2</sub>(●); Au/CeO<sub>2</sub>(■); Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(▲)  
e Au/C<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▼). 144

**Figura 4.12.2.2.** Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em diferentes temperaturas sobre o catalisador Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>. (▶) razão vapor/gás = 0,4; (◆) razão vapor/gás = 0,6. 144

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pgs.</b>
<b>Tabela 3.1</b> Procedência dos gases e reagentes utilizados nesse trabalho.	<b>39</b>
<b>Tabela 3.2.</b> Nomenclatura das amostras preparadas.	<b>43</b>
<b>Tabela 4.1.1.</b> Resultados de análise química das amostras baseada em ouro e amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina.	<b>59</b>
<b>Tabela 4.4.1.</b> Diâmetro médio das partículas de ouro obtidas pela Equação de Scherrer.	<b>79</b>
<b>Tabela 4.5.1.</b> Áreas superficiais específicas (Sg) dos suportes e das amostras baseadas em platina.	<b>80</b>
<b>Tabela 4.5.2.</b> Áreas superficiais específicas (Sg) das amostras monometálicas baseadas em ouro e bimetálicas baseadas em ouro e platina.	<b>82</b>
<b>Tabela 4.9.1.</b> Composição atômica superficial das amostras baseadas em ouro e em ouro e platina.	<b>114</b>
<b>Tabela 4.9.2.</b> Energias de ligação (eV) das amostras baseadas em ouro.	<b>115</b>
<b>Tabela 4.9.3.</b> Valores de energia de ligação em eV das amostras bimetalicas baseadas em ouro e platina.	<b>120</b>

## **CAPÍTULO I**

### **1.1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, o impacto da nanociência e da nanotecnologia ocorreu não apenas na exploração de novos fenômenos e novas teorias, como também na aplicação do conhecimento gerado, em vários campos da ciência, como a química, a biologia, a física, a medicina, as ciências dos materiais e a computação quântica, entre outras [1]. Por essas razões, os investimentos em nanociência e nanotecnologia (N&N) representam um investimento da ordem de bilhões por parte dos órgãos e agências de fomento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) em todo o mundo [2]. Com relação à produção científica mundial, estudos preliminares indicaram crescimento com cerca de 130 mil artigos publicados, a partir de 1994, relacionados a eixos temáticos em nanociência e nanotecnologia [3].

O potencial de aplicação dos nanomateriais está relacionado às novas propriedades surgidas quando estes, encontram-se em escala de tamanho da ordem de 100 nm; por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica [4]. Assim, tem sido criados nanocristais, nanopartículas, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos, que despertam o interesse em várias aplicações tecnológicas [5]. Em catálise, o grande interesse de materiais nanoestruturados está

---

relacionado à sua elevada área superficial específica e à possibilidade de controlar a seletividade, através de variações de tamanho das partículas e dispersão no suporte [6].

Entre os materiais nanoestruturados, as nanopartículas de ouro são consideradas uma das mais promissoras aplicações da nanotecnologia. Desde a década de 80, quando Haruta e col. [7] mostraram, que catalisadores de ouro com tamanho de partículas menor que 5 nm eram ativos na oxidação do monóxido de carbono em uma temperatura tão baixa quanto 0 °C, que os catalisadores de ouro têm sido empregados em uma várias reações, entre as quais, a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX), a oxidação do metano, a redução do óxido nítrico (NOx) pelo monóxido de carbono (CO), a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR)[8-11]. Atualmente, catalisadores contendo nanopartículas de ouro são empregados em dispositivos automotivos para reduzir as emissões de poluentes atmosféricos e como componentes de eletrodos em células a combustível, entre outras, visando reduzir as emissões de gases estufa na atmosfera [12].

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores baseado em ouro, platina e nos dois metais suportados em óxidos de cério e/ou óxido de zircônio, destinados à redução do monóxido de nitrogênio pelo monóxido de carbono e ao deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, visando avaliar o desempenho desses sistemas na remoção do monóxido de carbono. Foi avaliado o efeito do suporte nas propriedades dos catalisadores, bem como a interação entre as partículas metálicas (ouro e platina) e o suporte. O estudo visa à obtenção de novos catalisadores com propriedades otimizadas.

---

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver catalisadores baseados em ouro, contendo ou não platina, suportados em óxidos de cério e/ou de zircônio, destinados à conversão do óxido de nitrogênio pelo monóxido de carbono e à reação de deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d'água, visando ao seu emprego em conversores automotivos.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- Preparar e caracterizar sólidos monometálicos baseados em ouro ou platina, bem como amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina;
  - Avaliar o efeito da adição do ouro nas propriedades texturais e estruturais de sólidos baseados em óxidos de cério e zircônio;
  - Comparar o efeito da adição de um segundo metal (platina) nas propriedades de catalisadores contendo ouro;
  - Estudar a influência de fatores, tais como tamanho de partícula, natureza do metal empregado e interação metal suporte no desempenho catalítico;
  - Investigar a natureza das espécies metálicas presentes na superfície do sólido e correlacioná-la à presença dessas espécies com o desempenho catalítico;
  - Comparar o desempenho dos diferentes catalisadores na redução do óxido nítrico com monóxido de carbono e na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR);
  - Estabelecer a faixa de temperatura mais ativa dos catalisadores estudados.
-

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### ***2. 1. Aspectos Gerais da Nanociência e Nanotecnologia***

A nanociência pode ser considerada como a ciência que estuda sistemas com estruturas que exibem propriedades físicas, químicas e biológicas novas ou modificadas, devido a alguma alteração em uma de suas dimensões em nível atômico e molecular [12, 13]. Ela busca explicar as relações entre as propriedades e o tamanho dos materiais em escala nanométrica, tendo em vista as mudanças de comportamento ocorridas nesses sistemas, quando estes passam do tamanho macroscópico ou microscópico para o tamanho nanométrico [14, 15].

A nanotecnologia permite a utilização de novas propriedades dos materiais, que surgem quando estes se encontram em dimensões da ordem de poucos nanômetros, para desenvolver produtos e dispositivos com diferentes aplicações tecnológicas. Por exemplo, o ouro é um material que exibe baixa reatividade podendo ser empregado como componente inerte em sistemas modelo, aplicado na catálise de hidrocarbonetos; entretanto, partículas de ouro com diâmetros inferiores a 5 nm são bastante ativas na reação de oxidação do monóxido de carbono [16, 17].

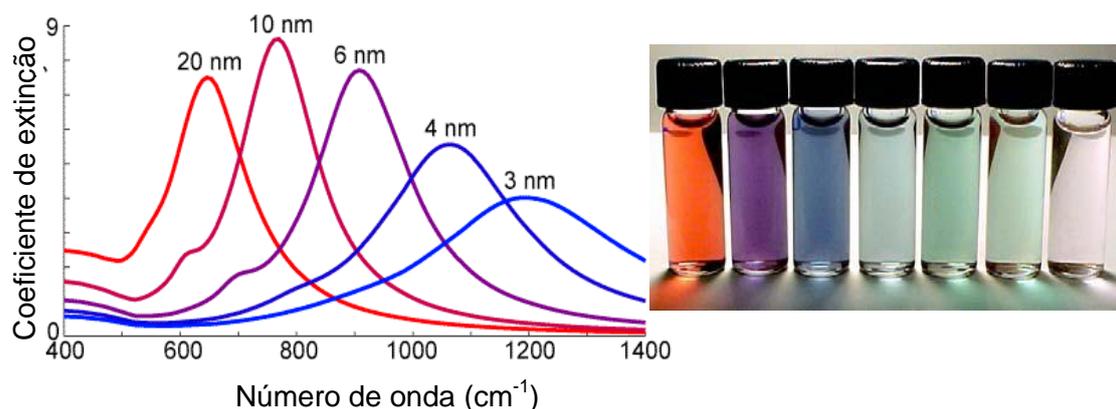
---

### ***2.1.1. Nanotecnologia: uma Abordagem Histórica***

Considerando-se os processos químicos, físicos e biológicos, que ocorrem na natureza, é possível identificar a presença da nanotecnologia em períodos remotos da história da humanidade [18]. Desde os tempos antigos, aproximadamente 4.000 anos a.C., os alquimistas egípcios utilizavam o "elixir" de ouro, constituído por partículas de ouro em suspensão com tamanho da ordem de 1-100 nm para estimular a mente e restaurar a juventude [19]. Os chineses, embora sem saber, já aplicavam a nanotecnologia há milênios, quando empregavam nanopartículas de carvão em solução aquosa para criar a tinta nanquim. Na Europa, o colorido dos vitrais das igrejas medievais era na verdade, o resultado da formulação do vidro com nanopartículas de ouro. A famosa Taça de Licurgo com data do século IV d.C, exibe uma cor vermelha que é característica da presença de nanopartículas de ouro no estado coloidal devido à propriedade de absorção da luz em comprimento de onda de 530 nm [18, 20].

No século XIX, Michael Faraday mostrou a relação entre as propriedades e o tamanho de partículas de ouro no estado coloidal, observando que o tamanho das partículas de ouro influenciava na absorção de luz [20]. Em sua forma natural, o ouro exibe uma coloração amarela porém, dependendo do tamanho das partículas, ele pode se mostrar negro, rubi ou arroxeadado. Dessa forma, é possível obter materiais baseados em ouro em diferentes cores, dependendo do tamanho das partículas. A Figura 2.1 mostra a variação de cor em suspensões com nanopartículas de ouro de diferentes dimensões. Por exemplo, nanopartículas de ouro com diâmetros médio iguais a 9, 15, 22, 48 e 99 nm apresentam máximos de absorção em 517, 520, 521, 533 e 575 nm, respectivamente, em meio aquoso [21].

---



**Figura 2.1.** Variação de cor obtida em suspensões contendo nanopartículas de ouro em função do diâmetro da partícula [21].

Entretanto, o surgimento da nanociência e nanotecnologia como uma atividade científica, ocorreu somente na década de 50, quando o físico americano Richard Feynman, durante uma conferência da Reunião da Sociedade Americana de Física, sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. Apenas mais tarde, na década de 80, com a descoberta dos fulerenos, por Kroto [22] e, posteriormente, a síntese dos nanotubos de carbono por Iijima [23], foi que a comunidade científica passou a tratar, com maior seriedade, os temas em nanociência e nanotecnologia, antes vistos como ficção.

### ***2.1.2. Características e Propriedades dos Materiais Nanoestruturados***

Por definição, os materiais nanoestruturados apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico, ou seja, em escala 1/1.000.000.000 ou um bilionésimo do metro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). A idéia do “muito pequeno” pode ser melhor entendida, comparando-se as dimensões, por exemplo, do planeta Terra, uma bola de futebol e uma molécula com 60 átomos de carbono (fulereno). A Terra é aproximadamente cem milhões de vezes, maior que uma bola de futebol, que é aproximadamente cem milhões de vezes, maior que uma molécula de fullereno (Figura 2.2). Assim, o enfoque das pesquisas em

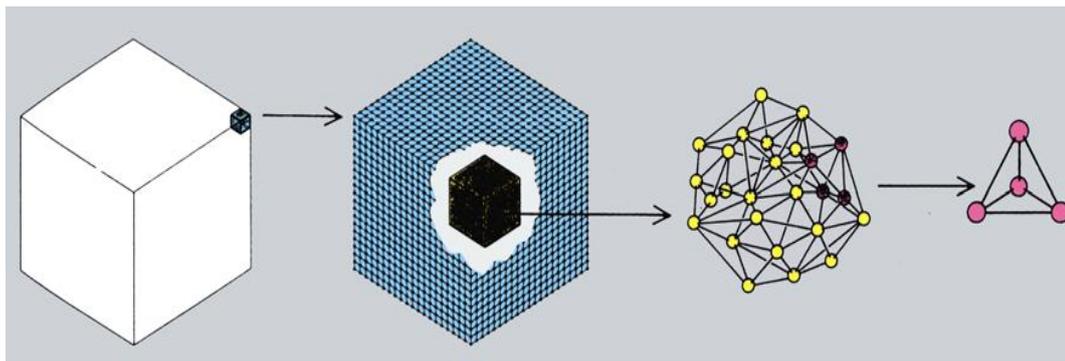
nanotecnologia tem sido em criar e controlar as propriedades dos materiais, quando estes estão em escala de tamanho de 1 a 100 nm [24].



**Figura 2.2.** Comparação entre a Terra, uma bola de futebol e o fulereno [25].

Os termos "criar e controlar" refere-se à habilidade de trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular a fim de obter materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e aplicações fundamentalmente novas. Os átomos e moléculas, ou um conjunto deles, são organizados de forma tal que é possível fabricar nanopartículas, nanocamadas, nanofios ou nanotubos. Dessa forma, a nanotecnologia permite ao homem alcançar escalas além da sua limitação natural de tamanho e trabalhar diretamente na construção dos blocos de matéria, visando à obtenção de um produto com melhor desempenho [26].

O modo pelo qual a matéria é organizada, em estruturas maiores, também desempenha um papel essencial nas características e propriedades do sólido final. Pode-se observar na Figura 2.3, a estrutura de um aglomerado (átomos e moléculas), exemplificando a construção dos blocos básicos de formação da matéria [27]. Essa organização pode ocorrer através de interações fracas, tais como dipolos, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas ou hidrofílicas, aglomeração fluídica e outras formas de agregação, definindo tamanho, forma e padrão do nanomaterial. Um exemplo dessa arrumação é a auto-agregação induzida, em que o arranjo das moléculas é conduzido sob controle, através de um campo magnético externo, um campo elétrico, um agente direcionador ou outros, formando estruturas com tamanho e característica bem definidos [24, 28].



**Figura 2.3.** Representação dos aglomerados (átomos e moléculas) formando os blocos básicos de construção da matéria [27].

Na escala de tamanho de 1-10 nm, o comportamento dos materiais é consequência dos efeitos quânticos e de superfície. De acordo com a teoria quântica, o movimento dos elétrons é limitado pela regra do confinamento quântico. O confinamento quântico origina novos fenômenos de natureza óptica e eletrônica, importante em materiais com propriedades semicondutoras [29, 30]. Devido a esse confinamento, os elétrons em um ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Dessa forma, os níveis de energia podem ser controlados variando-se o tamanho e a forma do ponto quântico e a profundidade do poço de potencial; assim, as novas propriedades exibidas pelos materiais refletem diretamente a combinação dos efeitos quânticos e de superfície.

Devido ao aumento da proporção entre a área e o volume do nanomaterial, a superfície é modificada, de maneira que passa a apresentar características específicas adequada para determinadas aplicações. Esta propriedade é de particular interesse em catálise, uma vez que, quanto mais elevadas a superfície específica do catalisador, devido à maior disponibilidade do número de sítios ativos expostos, maior será a eficiência de um nanocatalisador durante uma reação [31, 32].

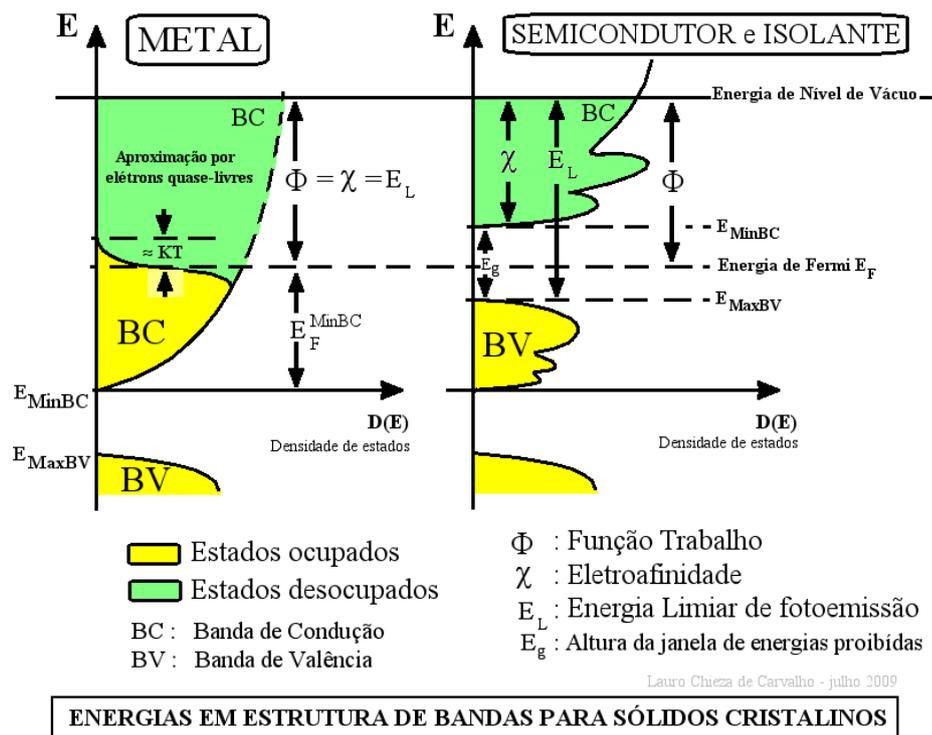
Outras propriedades também são alteradas em razão dos efeitos de superfície; por exemplo, um material magnético tal como o ferro pode, dependendo da temperatura, não se

comportar como um ímã ao ser preparado sob a forma de nanopartículas, com diâmetro da ordem de 10 nm. Por outro lado, as nanopartículas esféricas de sílica presentes em um material, apesar de incolores, ao assumirem arranjos cristalinos bem empacotados podem difratar a luz visível tornando-se um material colorido [33, 34]. Propriedades físicas como o ponto de fusão, assim como a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica também são afetadas à medida que o tamanho da partícula diminui [35, 36].

Outro aspecto que deve ser considerado é a estrutura de bandas eletrônicas, quando a partícula se aproxima do tamanho nanométrico. As partículas metálicas com mais de cem átomos apresentam a banda eletrônica esperada do sólido; entretanto, quando a proporção de átomos da superfície se torna não desprezível, a largura da banda de valência é diminuída e seu centro de gravidade é deslocado em direção ao nível de Fermi [24, 37]. Essa evolução é uma consequência da redução do número de coordenação que é equivalente a um aumento na localização dos elétrons de valência. Isto se torna mais drástico quando se considera a densidade local de estados nos sítios de baixa coordenação, tais como os átomos nos vértices e as arestas de uma célula unitária [38]. A Figura 2.4. apresenta o diagrama das energias das estruturas de bandas para sólidos cristalinos.

Outra propriedade importante dos nanomateriais que permite sua extensa faixa de aplicações é a funcionalização, que é a capacidade de executar funções químicas ou biológicas, através da projeção e manipulação desses materiais, de forma controlada e pré-determinada [33, 20]. Os dendrímeros, por exemplo, representam uma classe de nanopartículas com potencial de aplicação em biomedicina. Essas nanopartículas são, na realidade, espécies poliméricas ramificadas contendo grupos covalentes na superfície com capacidade de funcionalização, que permitem a aplicação como drogas no tratamento antiviral e antibactericida e como nanotransportador de fármacos durante o transplante de órgãos [64].

---



**Figura 2.4.** Principais energias em estrutura de bandas para sólidos cristalinos [39].

Alguns materiais funcionalizados, já estão sendo comercializados, tais como, filmes e chips de titânio, silício e gálio. As nanopartículas de seleneto de cádmio e sulfeto de zinco, por sua vez, são utilizadas como marcadores biológicos luminescentes [19]. Outros produtos como as nanopartículas metálicas de ouro, prata e cobre, estão sendo adicionadas aos plásticos, tintas e outros materiais; óxidos de cério e zircônio a materiais cerâmicos e catalisadores automotivos visando melhorar seu desempenho [28, 40].

### 2.1.3. Características e Propriedades das Nanopartículas de Ouro

Uma das mais marcantes aplicações da nanotecnologia é no desenvolvimento de catalisadores de ouro. Considerado um material cataliticamente inerte, por possuir orbitais 5d completamente preenchidos, é esperado que ele não seja um catalisador eficiente em reações de oxidação ou hidrogenação, processos que requerem adsorção de reagentes. Entretanto, partículas de ouro com tamanho entre 2 e 5 nm suportadas em óxidos metálicos exibem

elevada atividade em várias reações de importância industrial e ambiental [40, 41]. Isto indica que o tamanho de partícula afeta a reatividade do ouro e, portanto, sua atividade catalítica.

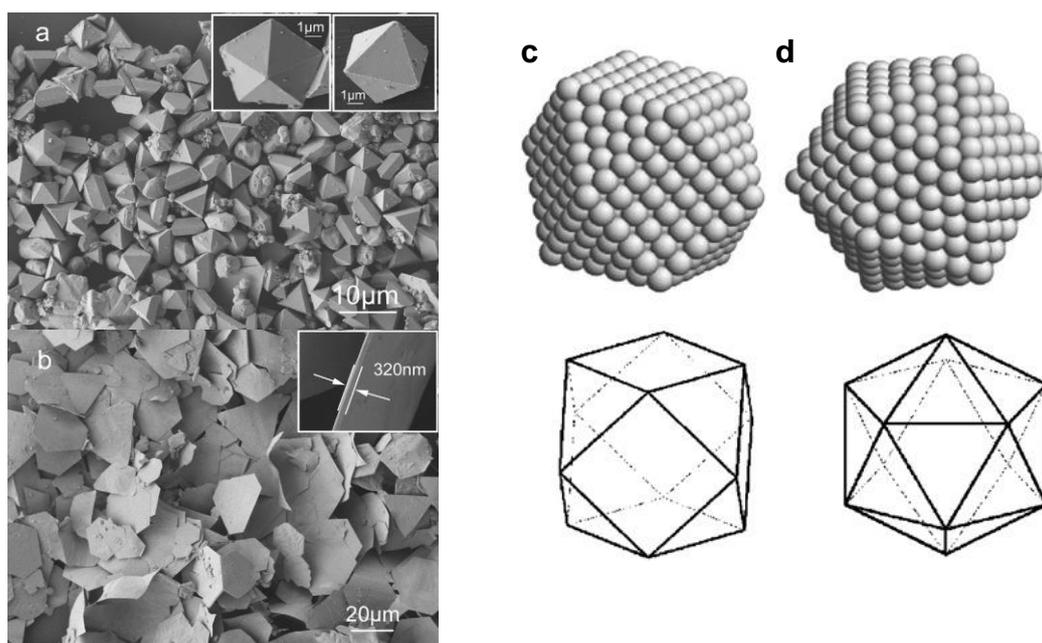
Dessa forma, espera-se que à medida que as partículas vão se tornando cada vez menores as suas propriedades eletrônicas vão se modificando e levando a alterações nas propriedades catalíticas. Assim, os átomos na superfície apresentam movimento vibracional originado pela ausência de forças de repulsão dos átomos da camada superior, o que lhes confere mobilidade em temperatura ambiente. Devido ao fato desses átomos estarem, em alguma extensão, em interação com os outros átomos no interior do cristal, dependendo do número de coordenação eles apresentam configuração eletrônica intermediária. Dependendo do tamanho, a configuração pode afetar o caráter eletrônico de toda a partícula [42, 43].

Uma propriedade importante a ser considerada é a alteração na estrutura da partícula. É conhecido que o arranjo atômico na superfície exerce uma grande influência nas propriedades das nanopartículas de ouro e este pode ser diferente do material mássico. O ouro mássico normalmente apresenta estrutura f.c.c (cúbica de face centrada), mas quando as partículas apresentam tamanho maior que 1nm, ou cerca de duzentos átomos, ocorre à transformação da estrutura f.c.c para a estrutura icosaédrica [44].

Por outro lado, partículas com aproximadamente cem átomos assumem estrutura icosaédrica, mais estável em partículas com tamanhos em torno de 1 nm [32, 46]; desde que as nanopartículas apresentam uma tendência a minimizar a energia de sua superfície através da exposição de faces de menor energia, a morfologia também depende da energia da interface entre o ouro metálico e o suporte [43, 47]. Quando a concentração de átomos ou íons de um sólido torna-se suficientemente elevada, estes se agregam em pequenos aglomerados (*clusters*) através de uma nucleação homogênea. As partículas pequenas (1-20 nm) apresentam estruturas cristalinas com faces bem definidas, constituídas por planos densos, que minimizam a energia superficial [48]. Assim, é possível obter aglomerados (*clusters*) com

---

diferentes morfologias, como ilustrado na Figura 2.5. Diversos pesquisadores têm [39, 40, ref.] mostrado que as propriedades químicas de pequenos agregados metálicos livres, realmente evoluem de maneira discreta com o número exato de átomos. A mesma tendência foi observada com os agregados suportados [41]. Como a reatividade desses agregados dependem fortemente da estrutura das faces expostas na sua superfície, as partículas metálicas de diferentes tamanhos irão apresentar diferentes proporções de faces, que podem reagir de formas completamente diferentes umas das outras [49]. Esse efeito irá depender da percentagem das diferentes faces e das barreiras de difusão para as espécies adsorvidas se deslocarem de uma face a outra [50].



**Figura 2.5.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de ouro com diferentes morfologias. (a) decaedro e octaedro (b) nanolâminas. Simulações geométricas de nanoaglomerados (*clusters*). (c) cubo-octaedro e (d) icosaedro [35, 53].

Os cálculos da teoria de densidade funcional de várias configurações do ouro mostraram que a interação entre as moléculas de monóxido de carbono e de oxigênio depende

do número de coordenação dos átomos de ouro [48]. Se o metal possui um número de coordenação elevado (superior a oito), nas faces (100) e (111) do ouro mássico, essas moléculas são repelidas e, portanto, esses átomos não serão cataliticamente ativos. Entretanto, quando o número de coordenação é baixo, ocorre à adsorção das moléculas [50] e então o catalisador é ativo, indicando que o metal ativo exige a presença de átomos de ouro em baixos estados de coordenação. De fato, a atividade catalítica pode variar em várias ordens de grandeza devido ao efeito do número de coordenação dos átomos de ouro, o que torna esse efeito dominante e crucial nos catalisadores de ouro [51, 52].

Outros efeitos, incluindo tensões, efeitos induzidos pelo suporte, efeitos eletrônicos e carga dos átomos de ouro, podem também contribuir para a atividade catalítica das partículas de ouro, mas a sua influência é significativamente menor. Vários estudos, usando espectroscopia na região do infravermelho, forneceram fortes evidências experimentais da correlação entre o número de coordenação do ouro calculado e sua interação com moléculas de monóxido de carbono, demonstrando que essa molécula é adsorvida nos sítios das arestas e vértices das partículas de ouro, independente do tamanho e espessura nas partículas metálicas [54-56]. Nos catalisadores de ouro suportado, as arestas e vértices das nanopartículas possuem número de coordenação inferior a oito e, portanto, os sítios ativos provavelmente contêm muitos desses átomos. Consequentemente, a atividade global do catalisador deve ser determinada principalmente pelo número de átomos localizados nessas posições, em um dado material [57].

Dessa forma, não somente o tamanho de partícula, mas, também a dispersão, o estado de oxidação, as propriedades redox do suporte e a morfologia das partículas, bem como a combinação desses fatores, são considerados importante na determinação do desempenho catalítico de catalisadores contendo ouro [58].

---

#### *2.1.4. Aplicações das Nanopartículas de Ouro em Catálise Heterogênea*

Desde 1980, quando Haruta e col. [41] mostraram que partículas de ouro com tamanho inferior a que 10 nm eram ativas em reações de oxidação em baixa temperatura, e até aos dias atuais, um grande número de trabalhos vem sendo desenvolvido, com o objetivo de obter nanopartículas de ouro com diâmetro menor 5 nm. Esses estudos mostraram que elas são ativas em várias reações. Nestas pesquisas, tem sido mostrado que não somente o tamanho de partícula, mas, também a dispersão, o estado de oxidação, as propriedades redox do suporte e a morfologia das partículas, ou a combinação desses fatores, são considerados importante na determinação do desempenho catalítico das nanopartículas de ouro [58]. Além disso, a atividade desses catalisadores pode ser resultante de contribuições de diferentes sítios ativos de ouro ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  e  $\text{Au}^0$ ) conferindo a esses sistemas maior estabilidade e resistência a venenos que aqueles convencionais, os que os torna muito promissores em reações de oxidação e hidrogenação [60, 61].

Seguindo a descoberta de Haruta e col. [7, 62], outros autores investigaram as propriedades catalíticas das nanopartículas de ouro. Por exemplo, Sobczak e col.[63] prepararam materiais mesoporosos do tipo MCM-41, contendo nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos e observaram que esses sistemas eram promissores na redução catalítica seletiva de óxido nítrico. Por outro lado, Yin e col. [64.] utilizaram alumina mesoporosa como suporte de nanopartículas de ouro para obter catalisadores eficientes na epoxidação do estireno.

Em outro trabalho, Shen e col. [65] empregaram nanopartículas de ouro suportadas em cério na oxidação do formaldeído. Esses autores observaram que íons  $\text{Au}^{3+}$  estabilizados na rede da céria são ativos nessa reação. Zhang e col.[66] investigaram o efeito das espécies catiônicas de ouro em catalisadores  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$  na reação de oxidação do monóxido de carbono. Os resultados desse trabalho foram comparados com aqueles, encontrados com os

---

mesmos catalisadores na hidrogenação do 1,3-butadieno. Foi observado que o desempenho catalítico das espécies de ouro nas duas reações depende da razão  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$  paralelamente ao efeito do tamanho das partículas de ouro.

Por outro lado, Wang e col. [67] mostraram que catalisadores de ouro suportados em óxidos mistos de cério e zircônio exibem atividade e seletividade mais elevadas na oxidação do monóxido de carbono que aqueles suportados nos respectivos óxidos simples de cério e zircônio. É conhecido que a incorporação da zircônia na estrutura da céria formando soluções sólidas, aumenta a estabilidade térmica do suporte de óxido misto  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , tornando-o resistente à desativação por água ou por dióxido de carbono.

Em outro trabalho, Sheng e col.[68] estudaram a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol sobre catalisadores de ouro suportados em óxido de cério ( $\text{Au/CeO}_2$ ). Os resultados indicaram que esses sistemas foram mais promissores nessa reação que aqueles baseados em paládio, platina e ródio, suportados no óxido de cério. Observou-se que a presença de ouro afeta a rota de oxidação do acetaldeído com o oxigênio na superfície, favorecendo a oxidação de acetaldeído a acetatos, intermediários reativos, na reação de WGS.

Outra importante aplicação dos catalisadores de ouro é na etapa de purificação de hidrogênio em células a combustível através da oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (PROX). Por exemplo, Steyn e col.[69], empregaram catalisadores de ouro suportados em óxido de titânio nessa reação. Os resultados desses estudos mostraram que tanto espécies de ouro, reduzida ( $\text{Au}^0$ ) como oxidada ( $\text{Au}^+$ ), são ativas nessa reação. A desativação desses catalisadores em sistema ricos em hidrogênio foi atribuída a transformações intrínsecas do catalisador, tais como alteração no estado de oxidação das espécies ativas sob condições de redução. Por outro lado, Bion e col.[70] mostraram que a oxidação do monóxido de carbono na reação de PROX depende principalmente do tamanho

---

das partículas de ouro e a frequência de turnover aumenta com a elevação da dispersão das partículas de ouro. A influência da água no sistema também foi investigada, observou-se que sistema Au/CeO<sub>2</sub> eram mais sensíveis à presença de água que os catalisadores Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e Au/MnO<sub>x</sub>.

Recentemente, Kim e col [71] obtiveram partículas bimetálicas de ouro e platina com tamanhos entre 30-50 nm preparadas pelo método da impregnação. Eles observaram que essas partículas apresentaram elevados valores de conversão na oxidação do tolueno, na faixa de 180 a 220 °C.

De acordo com informações da literatura, o ouro apresenta também atividade em muitas outras reações tais como, na oxidação de hidrocarbonetos insaturados (eteno e etino) a acetato e a cloreto de vinil [61, 72]; na conversão do cicloexano a cicloexanona e cicloexanol [73]; na conversão de açúcares e ácidos orgânicos a glicerol [6, 74]; a transformação do etileno glicol a metil gliconato [61, 74]; na hidrogenação seletiva de aldeídos a álcool, em presença de compostos contendo dupla ligação C=C [57, 75] e na oxidação e decomposição de amins e compostos orgânicos halogenados [41,76], entre outras [57, 76]. Paralelamente, o baixo preço do ouro no mercado internacional (o ouro custa US\$ 7/g enquanto a platina e o paládio custam US\$ 14/g) e sua cotação mais baixa na bolsa de valores, aliado à sua maior disponibilidade comercial, contribuíram para o emprego de catalisadores contendo ouro em vários processos catalíticos [59].

#### ***2.1.4.1. Reação Catalítica do Óxido Nítrico pelo Monóxido de Carbono***

Nos últimos anos, as mudanças climáticas causadas pelas emissões do monóxido de carbono têm exigido padrões de qualidade do ar cada vez mais restritivos. Estima-se, que 46% do total das emissões atmosféricas relacionadas aos gases de exaustão automotivos seja atribuídos ao óxido nítrico, enquanto que as emissões do monóxido de carbono alcança níveis

---

de 57% e as emissões de hidrocarbonetos por sua vez, representam 31% do total das emissões da frota urbana [77]. Dessa forma, a poluição atmosférica gerada pelos automóveis nos grandes centros urbanos é responsável pelos principais problemas ambientais e de saúde encontrados na sociedade moderna. Entre eles, pode-se citar a “fumaça fotoquímica” (*smog*), a chuva ácida, o efeito estufa e a diminuição da camada de ozônio troposférico [78].

Ao longo das últimas décadas, várias tecnologias foram propostas e aplicadas visando ao controle das emissões de óxidos de nitrogênio [78-81]. Entre elas, merece destaque o emprego de conversores catalíticos de três-vias (TWC, three-way catalyst), que emprega materiais baseados em metais nobres (Pt, Pd e Ru) suportados em óxido de cério como catalisadores e/ou promotores estruturais e eletrônicos [82-84]. Estabelecida desde a década de 80, esta tecnologia converte os três principais poluentes: monóxido de carbono, óxido nítrico e hidrocarbonetos a dióxido de carbono, água e nitrogênio de acordo com as reações, representadas pelas Equações 1 a 4 [85]:

Reações de oxidação



Reações de redução



Nesse contexto, vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de produzir catalisadores mais resistentes sob as mesmas condições de operação que um catalisador TWC comercial [78, 79]. Entre esses materiais, os sistemas catalíticos mais estudados têm sido as zeólitas, com estruturas do tipo MFI ou BEA, trocados com cobre ou cobalto e os metais nobres suportados em diferentes óxidos metálicos, sendo os catalisadores Cu-ZSM-5 e Co-ZSM-5 considerados os mais ativos na redução do óxido nítrico [86, 87]. Entretanto, esses

---

sólidos apresentam forte inibição da atividade catalítica em presença de vapor de água ou óxidos de enxofre e desativam rapidamente [88]. O efeito da dispersão da fase ativa, bem como, a interação metal/suporte na atividade de catalisadores de cobre sobre diferentes óxidos, tem sido extensivamente investigado por vários autores [89-91].

Por outro lado, os catalisadores baseados em metais nobres mostraram-se competitivos quando comparados às zeólitas, devido à sua elevada atividade, seletividade, estabilidade hidrotérmica e alta resistência a impurezas, tais como o dióxido de enxofre [92-94]. Atualmente os sistemas TWC comerciais são baseados em metais nobres (platina, paládio, rutênio e ródio) suportados em óxidos de cério, cério estabilizado com zircônio, zircônio e  $\gamma$ -alumina [79, 95]. Porém, o elevado custo e a menor disponibilidade desses metais no mercado têm limitado o seu emprego e aumentado o incentivo em substituí-los por catalisadores de mais baixo custo, mas com atividade catalítica comparável [96].

Em trabalho anterior [97], foi observado que a platina é resistente à desativação pelo dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em níveis similares àqueles encontrados em gases de exaustão veicular (25-50 ppm); entretanto, os catalisadores baseados nesse metal, sofrem desativação por envenenamento com monóxido de carbono na redução do óxido nítrico. Por outro lado, quando suportado em zeólitas, alumina ou sílica, a platina possui baixa seletividade a nitrogênio e elevada seletividade a óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), um importante gás estufa [98]. Os sistemas catalíticos contendo paládio, por sua vez, possuem elevada atividade na oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono em baixa temperatura, operando sob condições estequiométricas combustível/oxidante, bem como elevada durabilidade, entretanto, apresentam como limitação tolerância baixa a enxofre e chumbo [99].

A partir da década de 1990, as pesquisas têm focado o desenvolvimento de catalisadores que possam remover simultaneamente os óxidos de nitrogênio e o monóxido de carbono. Neste contexto, a redução catalítica de óxidos de nitrogênio, empregando

---

hidrocarbonetos (HC-SCR) ou agentes redutores, tais como, hidrogênio, amônia (NH<sub>3</sub>-SCR) e monóxido de carbono em excesso de oxigênio, constitui uma alternativa promissora para a remoção desses poluentes em sistemas de exaustão de motores a diesel e a gasolina [100-102]. Os catalisadores baseados em platina suportados em óxido de zircônio, em especial, são capazes de adsorver e co-adsorver o óxido nítrico e o monóxido de carbono, sendo promissores para a reação [103-105]

Entre os materiais considerados como promissores para a referida reação, os catalisadores de ouro suportados em óxidos de metal de transição preparados por métodos de co-precipitação e precipitação-deposição, merecem destaque exibindo elevada atividade em baixas temperaturas [106, 107]. Wang e col.[106] investigaram a atividade de catalisadores de ouro suportado em óxido misto de cério e alumínio na redução do óxido nítrico. Observou-se, que esses catalisadores exibiram elevada atividade e seletividade a nitrogênio molecular, bem como, boa estabilidade e resistência à água e a dióxido de enxofre.

Em outro trabalho, Ilieva e col. [108] avaliaram o desempenho de catalisadores de ouro suportado em óxidos misto de cério e alumínio, preparados pela mistura mecânica dos respectivos óxidos. Os catalisadores apresentaram conversão de 100% a 200 °C. Esses resultados foram explicados em termos do aumento de vacâncias de oxigênio na estrutura da céria, devido a presença de alumina no suporte.

Outros autores [109], prepararam catalisadores de ouro suportados em óxido de alumínio pelo método da precipitação-deposição e compararam o desempenho desses materiais na redução do monóxido de nitrogênio com propano em presença de oxigênio, com aqueles suportados em óxido de magnésio, titânio e ferro. A atividade mais elevada foi observada com os catalisadores de ouro suportado em alumina, o que foi atribuído à elevada dispersão e o pequeno tamanho de partículas (3-5 nm), apresentadas por esses materiais.

---

Em trabalhos anteriores [110-112], mostrou-se que os materiais baseados em óxidos mistos de cério e zircônio são sistemas promissores como componentes de catalisadores TWC. Em particular, Mellor e col. [113] prepararam sistemas catalíticos contendo óxido de cobalto promovido por aglomerados de átomos de ouro suportados em óxidos mistos de zircônia-céria, que foram empregados como componentes dos catalisadores automotivos de três vias. Estes sistemas apresentaram boa estabilidade operando a 500 °C, durante um período de 157 h.

A vantagem de sistemas contendo cério consiste em sua elevada capacidade de estocagem de oxigênio e eficiência do ciclo redox ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ), promovendo a conversão dos óxidos de nitrogênio a nitrogênio, além do ambiente rico em oxigênio, favorecer a oxidação do monóxido de carbono e de hidrocarbonetos [114]. Devido a problemas relacionados à desativação e estabilidade desses sistemas, a dopagem do óxido de cério com cátions tais como,  $Zr^{4+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , visando a aumentar a reatividade e a mobilidade de oxigênio na rede do cério e melhorar a estabilidade térmica e resistência à sinterização, tem sido tema de muitos estudos [115-116]. Essas pesquisas têm mostrado que a incorporação do cátion  $Zr^{4+}$ , ao óxido de cério, aumenta a mobilidade de oxigênio e contribui para a formação de vacâncias na rede. Além disso, esses materiais favorecem a dispersão metálica e a estabilização das espécies de ouro [117-118].

#### **2.1.4.2. Reação de Deslocamento de Monóxido de Carbono com Vapor D'água**

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (*WGSR*, *Water Gas Shift Reaction*), é uma reação reversível, exotérmica em que o monóxido de carbono reage com vapor d'água para produzir hidrogênio e dióxido de carbono como ilustrado de acordo na Equação 5.



Em plantas industriais, essa reação remove o monóxido de carbono residual, em correntes gasosas provenientes da reforma do gás natural ou nafta de petróleo, que constitui um veneno para o catalisador de síntese de amônia e dos catalisadores metálicos empregados em reações de hidrogenação. Do ponto de vista econômico, e devido à sua moderada condição exotérmica, a reação é conduzida em duas etapas, em processos industriais. A primeira ocorre na faixa de 350-500 °C, é conhecida como reação de HTS (*High Temperature Shift*) e emprega catalisadores baseados em óxidos de ferro e cromo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Por outro lado, a segunda ocorre na faixa de 200-250 °C é denominada reação de LTS (*Low Temperature Shift*), emprega catalisador comercial baseado em cromo e zircônio ( $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [119, 120].

Entretanto, os catalisadores comerciais de WGS empregados em plantas industriais apresentam algumas limitações, que os tornam inviáveis para aplicações em célula a combustível. Em primeiro lugar, estes sistemas requerem uma etapa de ativação que consiste de uma redução *in situ*; quando reduzidos, podem ser pirofóbicos ou exibirem um aumento brusco de temperatura que favorece a sinterização e perda da atividade catalítica. Além disso, a exposição desses catalisadores a ciclos repetidos de condensação vaporização diminuem sua resistência mecânica. Esses sistemas também, não possuem atividade suficiente para operarem em elevadas velocidades espaciais ( $\text{GHSV} = 30.000 \text{ h}^{-1}$ ), condição necessária para viabilizar o emprego desses sistemas em processadores de combustível [121].

Do ponto de vista da tecnologia de célula a combustível, a reação de WGS é uma etapa importante no processamento de combustível para gerar hidrogênio de elevada pureza com baixa concentração de monóxido de carbono (0,5-1%), uma vez que as células a combustível de membrana protônica (PEM), são extremamente sensíveis à contaminação por monóxido de carbono [122]. Mesmo em níveis de 1%, esse composto causa o envenenamento dos catalisadores anódicos de platina, sob as condições de operação normal das células. Dessa

---

forma, tem havido um considerável esforço para desenvolver catalisadores, destinados a esta reação, de modo a reduzir os níveis de monóxido de carbono a valores inferiores a 10 ppm, aceitáveis pelos catalisadores baseados em platina, com elevada tolerância a atmosferas oxidantes [123].

Entre os catalisadores investigados, aqueles contendo metais preciosos, tais como o ródio, platina [124, 125] e paládio, suportados em óxidos de zircônio e de cério se mostraram como mais ativos quando comparados àqueles suportados em sílica ou alumina [126]. Por outro lado, tem sido relatado na literatura que catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub> sofrem desativação, sob as condições da reação de WGS [127]

Desde que, Fu e col. [128.] mostraram que a estrutura do óxido de cério influencia na elevada atividade de catalisadores de ouro suportado em óxido de cério (Au/CeO<sub>2</sub>) na reação de WGS, vários autores tem investigado o efeito do óxido de cério na estabilização das espécies ativas de ouro devido à interação com o metal. Por exemplo, Yuan e col. [129] avaliaram o desempenho de catalisadores de ouro suportados em ceria mesoporosa e nanovareta (“nanorods”) na reação de WGS na faixa de 140-350 °C. Observaram que catalisadores de ouro exibiam maior atividade quando se empregava ceria mesoporosa como suporte em comparação a nanovaretas de ceria. Este efeito foi atribuído a maior estabilidade de nanopartículas de ouro dispersas e ao maior número de sítios ativos localizados na interface ouro-ceria mesoporosa.

Em um outro trabalho, Fu e col. [130] empregaram nanopartículas de ouro suportadas em ceria com diâmetro inferior que 5 nm, preparadas por diferentes métodos, na reação de WGS em baixa temperatura (*LTS, Low-temperature shift*). As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy*) revelaram a presença de ouro no estado metálico, predominando espécies oxidadas, enquanto as medidas da capacidade de estocagem de oxigênio (*OSC, Oxygen Storage Capacity*) da ceria indicaram

---

um aumento desse parâmetro com a presença do ouro. Dessa forma, a elevada atividade exibida pelos catalisadores Au/CeO<sub>2</sub>, na reação de LTS, está também relacionada com as propriedades de transferência de oxigênio e com a estrutura da céria.

### ***2.1.5. Origem da Atividade Catalítica em Catalisadores de Ouro Suportados***

Um dos aspectos que tem recebido muita atenção é o mecanismo pelo qual os catalisadores de ouro operam. Os métodos espectroscópicos e estudos da teoria da densidade funcional (*DFT, density functional theory*) têm mostrado que a transferência de elétrons do óxido suporte para o ouro é crucial para a elevada atividade desses catalisadores. Entretanto, é consenso geral, que a elevada atividade e seletividade requeridas variam de uma reação para outra e que a natureza das espécies de ouro no catalisador antes e após a reação não é necessariamente a mesma durante a reação [131].

Resultados contraditórios sobre a natureza das espécies de ouro, ativa nas reações de oxidação do monóxido de carbono têm sido apresentados por vários autores, sendo fonte de muitos debates. Diversas explicações têm sido propostas para explicar a elevada atividade desse metal. Por exemplo, Zang e col. [66] investigaram o efeito da razão Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> em catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub> na oxidação do monóxido de carbono. Eles observaram que os íons Au<sup>3+</sup> isolados na superfície da zircônia eram mais ativos que as partículas de ouro, na hidrogenação do 1,3 butadieno a butenos e que, quando em presença de partículas metálicas de ouro, a atividade diminuía com a razão Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> no catalisador.

Embora exista um consenso de que a atividade do ouro aumenta com a diminuição do tamanho da partícula abaixo de 5 nm (e especialmente abaixo de 3 nm), o aumento da atividade catalítica pode ser atribuído a diferentes espécies, tais como partículas metálicas muito pequenas, conjuntos de sítios metálicos e parcialmente oxidados, agregados de ouro aniônicos, catiônicos ou zero ou átomos de ouro na superfície das nanopartículas e,

especificamente, a átomos de ouro na interface ouro-suporte, assim como a átomos de ouro em baixa coordenação. Distinguir entre essas diversas possibilidades é um desafio, porque as estruturas das espécies suportadas de ouro são complexas, não uniformes e tão pequenas que são difíceis de serem adequadamente caracterizadas [132].

Um catalisador típico de ouro suportado consiste de nanopartículas de ouro de vários tamanhos e formas, dispersas sobre um suporte, usualmente um óxido metálico de elevada área superficial específica. Numa tentativa de superar a complexidade estrutural desses sistemas, alguns pesquisadores prepararam sistemas estruturalmente mais simples que os catalisadores típicos, com nanoagregados de tamanho limitado ou controlado [133]. Por exemplo, foram estudados catalisadores com tamanhos limitados dos nanoagregados e sistemas com suportes com superfícies planares, incluindo um monocristal para facilitar as investigações em ultra alto vácuo. Entretanto esse último sistema, chamado de catalisador modelo, conduz a conclusões limitadas devido à inexistência de algumas características típicas dos sistemas reais, como por exemplo, a presença de grupos hidroxila e/ou água no suporte [134].

As propriedades de catalisadores de ouro suportados  $Au/M_xO_y$  dependem fortemente das propriedades redox do suporte óxido que afetam a interação entre as partículas de ouro e os átomos de oxigênio do óxido metálico, assim como da dispersão e da forma das nanopartículas ou, ainda, da combinação desses fatores [135-137]. Essas propriedades também controlam o processo de transferência de carga e a adsorção de moléculas gasosas na superfície [138]. O suporte também possui a propriedade de promover a estabilização de algumas espécies ao longo da reação, através do efeito de polarização e por ligação direta de um átomo do metal com um átomo de oxigênio do suporte. As interações eletrônicas entre os átomos de ouro e os átomos de oxigênio na superfície dos suportes óxidos também afetam a reatividade do catalisador [139].

---

A função do suporte, como provedor de oxigênio, está relacionada ao aumento relativo de defeitos criados na superfície. É conhecido que átomos de ouro são adsorvidos preferencialmente em superfícies não estequiométricas, ricas em oxigênio, quando comparadas às superfícies estequiométricas, devido ao fato de que na primeira, ocorre hibridização de orbitais 2p do oxigênio, favorecendo a transferência de carga na interface metal-superfície [137, 139]. Em suportes como óxido de titânio, os átomos de ouro são adsorvidos nos sítios vazios da estrutura do óxido. As interações interface metal-suporte podem induzir ao aparecimento de tensões, que afetam a reatividade dos átomos de ouro na superfície; assim, tanto a tensão na superfície das nanopartículas de ouro como a tensão na interface ouro-suporte pode afetar a constante de rede e, portanto, a reatividade do metal [48, 136].

#### ***2.1.6. Métodos de Preparação de Nanopartículas de Ouro***

Do ponto de vista catalítico, a síntese de nanomateriais visa à obtenção e o desenvolvimento de nanopartículas em um estado altamente disperso, com diâmetros menores que 10 nm. A maior parte dos trabalhos descritos na literatura investiga como os diferentes métodos de preparação dos nanocatalisadores afetam o tamanho e a forma das nanopartículas [140], a natureza e o efeito do suporte, bem como a interação metal-suporte, visando a aumentar e estabilizar a atividade catalítica [141, 142]. Os métodos mais empregados na preparação de nanopartículas de ouro são: deposição de ouro coloidal, deposição-precipitação, impregnação, co-precipitação e método de deposição química a vapor.

##### ***2.1.6.1. Deposição de Ouro Coloidal***

A síntese do ouro coloidal é conhecida desde o século XIX, quando Michael Faraday [20, 141] preparou partículas de ouro com diâmetro aproximado entre 1 a 100 nm, através da redução do ácido tetracloroáurico com fósforo, em solução de dissulfeto de

---

carbono. Desde esta época, vários métodos de preparação de partículas de ouro coloidal vêm sendo desenvolvidos [143, 144], incluindo a condensação de vapores do metal em várias matrizes (solventes e polímeros), bem como a decomposição térmica do precursor metálico em uma suspensão de outros líquidos ou sistemas gasosos. Entretanto, a maioria dos processos descritos na literatura envolve a redução das espécies de ouro em solução gerando uma solução coloidal [140, 142].

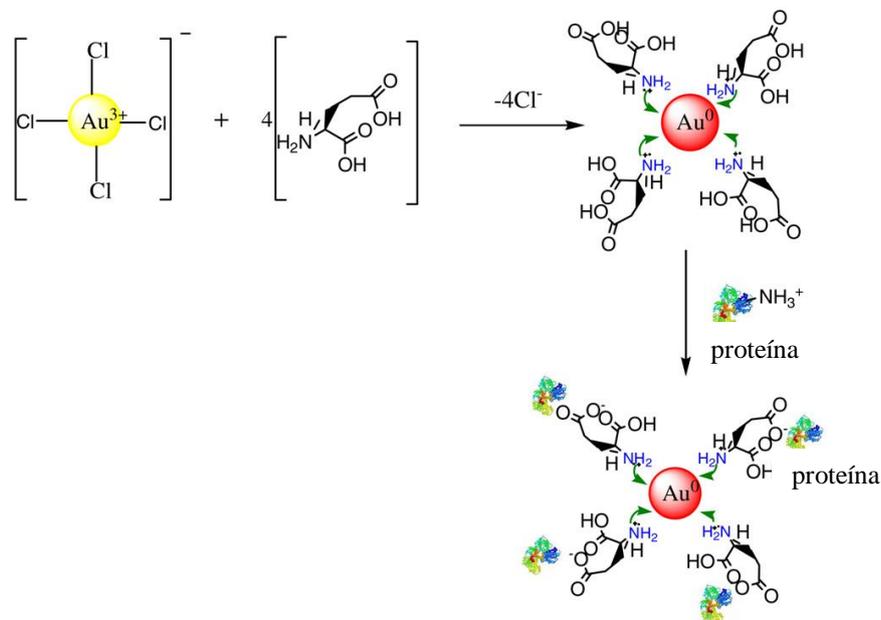
O mecanismo de obtenção de nanopartículas de ouro coloidal envolve o controle rigoroso das etapas de nucleação e crescimento dos núcleos dos cristais em solução. A etapa de nucleação se inicia quando a solução precursora torna-se supersaturada, levando o sistema a um mínimo de energia livre. O estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido através da coalescência das espécies presentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Após a formação dos núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos formados, iniciando-se a etapa de crescimento [145].

Uma vez que a química em solução envolve interações de natureza eletrostática, vários processos físicos e químicos podem ocorrer em solução, favorecendo a aglomeração e o crescimento das partículas. Dessa forma, é requerido o emprego de agentes protetores ou passivante na obtenção de partículas de ouro dispersas. Os passivantes, geralmente, são moléculas orgânicas com grupos polares, polímeros, biomoléculas e surfactantes [146]. Os polímeros naturais (gelatina, dextrina) e eletrólitos poliméricos (gomas) e polióis (etileno glicol) são os passivantes mais utilizados [141, 143].

A estabilização das nanopartículas pode ocorrer via a interação eletrostática ou por efeito estérico, como no exemplo ilustrado na Figura 2.6. Uma solução aquosa de ouro coloidal é reduzida com ácido glutâmico. A síntese envolve a redução do ácido tetracloroáurico via a transferência de elétrons do grupo amino do ácido glutâmico para o íon  $\text{Au}^{3+}$  levando à formação de espécies  $\text{Au}^0$  como núcleo das nanopartículas. O grupo amino

---

atua com estabilizador, encapsulando o núcleo das espécies  $\text{Au}^0$ ; esse grupo é oxidado formando radicais positivos, devido à transferência de um elétron do grupo amino para o íon ouro [147].



**Figura 2.6.** Representação esquemática da redução de nanopartículas de ouro com ácido glutâmico funcionalizadas com bioproteínas [147].

A eficiência do método depende de vários parâmetros, como a natureza e a concentração do estabilizante e a razão estabilizante/ouro, bem como a estrutura do suporte empregado [148- 150]. Porta e col. [151], por exemplo, obtiveram nanopartículas de ouro suportadas em carbono com diâmetro de 4 nm quando empregaram o álcool polivinílico, como estabilizante. Entretanto, o método não se mostrou adequado para depositar ouro sobre sílica ou alumina. Outros autores [152, 153], prepararam nanopartículas de ouro com diâmetro de 5 nm suportadas em óxido de titânio usando o isopropiléter como solvente. As espécies orgânicas foram removidas durante a calcinação a 300 °C. Observou-se que, as nanopartículas de ouro sinterizaram mais facilmente que aquelas preparadas pelo método de deposição-precipitação.

A deposição do ouro coloidal também foi empregada para preparar nanopartículas trimetálicas tendo nanopartículas de ouro como núcleo. Toshima e col. [154] sintetizaram nanopartículas trimetálicas de ouro, platina e ródio (1/4/20) utilizando o PVP (N-vinil-2-pirrolidona) como agente protetor e dispersões coloidais de partículas bimetálicas de ouro e platina (1/4). As nanopartículas obtidas apresentaram diâmetro médio de 2,9 nm e exibiram elevada atividade catalítica na hidrogenação do metil acrilato.

#### ***2.1.6.2. Método de Deposição-Precipitação***

O método de deposição-precipitação envolve a precipitação das espécies ativas do precursor, em uma suspensão do suporte. A superfície do suporte atua como agente de nucleação. O controle rigoroso de variáveis como o pH e a temperatura da solução, assim como a concentração do precursor, conduzem à formação de nanopartículas dispersas no suporte com diâmetros inferiores a 4 nm. O processo consiste na deposição do hidróxido de ouro no suporte, através da interação química entre o ácido tetracloroáurico e o carbonato de sódio em solução aquosa [155]. Em geral, a etapa de precipitação é conduzida utilizando-se hidróxido de sódio ou uréia [155, 156]. O processo de hidrólise da uréia favorece uma homogênea e gradual produção de íons hidroxila no meio promovendo a precipitação do ouro em partículas pequenas [156].

É conhecido [157] que a estabilidade das espécies  $[\text{AuCl}_4]^-$  é favorecida em soluções de ácido forte com diminuição do pH do meio. De acordo com Haruta e col. [62] em pH maior que 6 as espécies  $\text{AuCl}_4^-$  são transformadas em  $\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}^-$  ( $n=1-3$ ). Em outro trabalho Wang e col. [159, 160], estudando o efeito do pH do método de preparação na atividade de catalisadores de ouro suportados em óxido misto de cério e zircônio, observaram que, quando o pH aumentava de 5 para 7 ocorria um aumento na atividade catalítica. Entretanto, ocorreu uma diminuição da atividade catalítica das amostras preparadas em  $\text{pH} >$

---

7, enquanto aquelas obtidas em pH 7 apresentaram atividade catalítica mais alta. Isto sugere que os íons cloreto estão mais associados com complexos iônicos de ouro adsorvidos no suporte em pH 5 e 6. Por outro lado, a concentração de íons cloreto diminuiu e a concentração de hidroxila aumentou, quando o pH aumentou.

A vantagem do método de deposição-precipitação, quando comparado àquele da co-precipitação convencional, reside no fato de que todos os componentes ativos são depositados sobre a superfície do suporte. Por outro lado, os estudos envolvendo os suportes titânia, alumina e céria [159, 160] mostraram a necessidade de um longo tempo de deposição-precipitação (no mínimo 4 h) para a obtenção de pequenas partículas de ouro. Além disso, o método não é adequado para suportar ouro em suportes que exibem ponto isoeletrônico acima de 5, tais como, nióbia e sílica [140, 159]. Os catalisadores contendo nanopartículas de ouro suportada em vários óxidos metálicos tais como, cério, zircônio, ferro, zinco têm sido convenientemente preparados por este método [155, 161-163].

### ***2.1.6.3. Método de Co-Precipitação***

No processo de co-precipitação, obtém-se um hidróxido ou carbonato tanto do suporte como do metal através da adição simultânea das soluções dos sais precursores. Em seguida, o precipitado obtido é lavado, seco e calcinado. Este método tem sido bastante empregado na síntese de catalisadores de ouro suportados. Em particular, sistemas catalíticos de ouro e cério (Au-CeO<sub>2</sub>) preparados por este método exibem maior estabilidade e atividade nas reações de PROX e WGS, quando precipitados com uréia e calcinados ao ar [164]. Yamashita e col. [165] prepararam catalisadores de ouro suportado em dióxido de manganês, através da co-precipitação de complexos iônicos de ouro do tipo [AuCl<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n= 0-4), com hidróxido de manganês (Mn(OH)<sub>2</sub>). Eles observaram que, durante a etapa de calcinação, o complexo sofreu decomposição, formando agregados de ouro no estado reduzido (Au(0)) e

---

uma menor proporção de ouro no estado oxidado (Au(III)). A rápida redução de Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> foi favorecida pela transferência de elétrons entre a ligação Mn-O-Au.

Este método é frequentemente usado para preparar nanopartículas de metais da primeira série de transição nos grupos 4-12 da tabela periódica. Em especial, as nanopartículas de ouro suportadas em óxidos de cério, ferro, cobalto e manganês, além de catalisadores bimetálicos de ouro promovidos por metais nobres como platina e paládio, têm sido preparadas por esse método [166-170]. Neste caso os grupos hidroxila, responsáveis pela formação de intermediários reativos, são formados durante a substituição de espécies clorada por íons hidróxido, na superfície do suporte [171].

#### ***2.1.6.4. Método de Impregnação***

Considerado um dos métodos mais tradicionais de preparação de catalisadores, a impregnação é amplamente empregada na obtenção de catalisadores suportados. Recentemente, este método tem sido usado também na obtenção de nanopartículas de ouro e de platina [172-174]. Neste método, uma solução de um sal do metal é colocada em contato com o suporte que pode estar sob a forma de um filme, um pó ou uma pastilha. O suporte é mantido em suspensão durante um período previamente determinado, ao final do qual a suspensão contendo o suporte é filtrada. O filtrado é, então, seco e calcinado.

Os precursores mais empregados nesta síntese são o ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) e o cloreto de ouro III (AuCl<sub>3</sub>). Entretanto, o íon cloreto residual, oriundo do sal de partida, afeta a atividade e seletividade de catalisadores de ouro em várias reações [175]. Estudos realizados por vários autores [176, 177] indicaram que a presença de íons cloreto influencia as propriedades de catalisadores de ouro na oxidação do monóxido de carbono. A forte atração entre os íons cloreto e partículas de ouro diminuem a força da ligação Au-Ce em catalisadores Au/CeO<sub>2</sub> conduzindo a uma atividade mais baixa na reação de

---

oxidação do monóxido de carbono [175]. Além disso, eles promovem a mobilidade e o crescimento das partículas de ouro durante as etapas de tratamento térmico [177, 178].

Por outro lado, a praticidade do procedimento de preparação, constitui um incentivo para o emprego desse método na preparação de catalisadores baseados em ouro e platina. Neste caso, os íons cloreto podem ser convenientemente removidos durante a etapa de síntese através de vários procedimentos, tais como processos de lavagem, ajuste do pH (emprega-se geralmente pH mais elevado), através da adição de bases e processos de aquecimento, entre outros [179].

Entre os suportes empregados na preparação de catalisadores baseados em ouro, o óxido de cério vem sendo bastante utilizado, devido ao fato da forte interação, entre os cátions de ouro e o oxigênio do suporte favorecer a estabilização dos sítios ativos na superfície o catalisador [114]. Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), também vêm sendo empregados como suporte de catalisadores de ouro, preparados por essa metodologia. Este método tem sido utilizado por vários autores na preparação de catalisares de ouro empregando suportes comerciais, além de serem bastante utilizados para preparar sistemas contendo metais nobres suportados em materiais mesoporosos [63]. Goerke e col. [172], por exemplo, prepararam nanopartículas de ouro suportadas em óxido de cério comercial e empregaram na oxidação seletiva do monóxido de carbono (*Selox*, *Selective oxidation of carbon monoxide*) e na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGS).

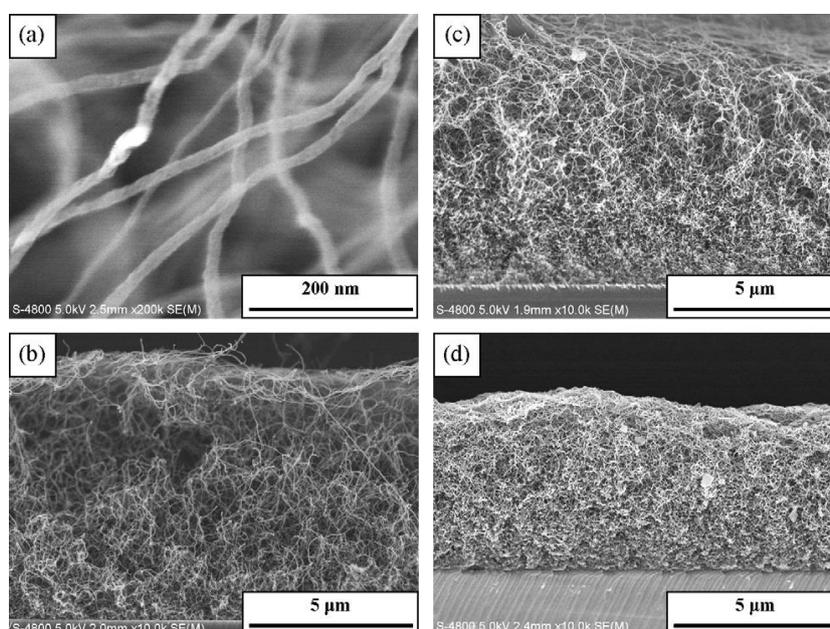
#### ***2.1.6.5. Método de Deposição Química a Vapor***

O método de deposição a vapor pode ser dividido em duas classes principais: a deposição física a vapor (PVD) e a deposição química a vapor (CVD). A deposição física a vapor envolve processos físicos de formação de nanocristais, como por exemplo, pulverização catódica ou evaporação a vácuo [180]. Por outro lado, a deposição química a vapor consiste

---

na passagem de uma corrente de vapor do precursor metálico volátil sobre um suporte com elevada área superficial específica, em atmosfera inerte e a pressão e temperatura controlada. O precursor volátil reage ou se decompõe na superfície do substrato, formando um material filme com espessura desejada. O composto, sob a forma de vapor, reage quimicamente com a superfície do suporte formando as espécies ativas [181].

O método CVD emprega várias técnicas de deposição, entre as quais a deposição química a vapor organometálica, utilizada na síntese de nanoestruturas, incluindo nanotubos e nanofibras de carbono [182, 183]. Em trabalho recente, Hashishin e col. [184] prepararam nanocatalisadores bimetálicos de ouro e paládio, com diâmetros entre 1,5 nm e 3 nm, pela deposição dos sais desses metais em um substrato de dióxido de silício. Essas nanopartículas foram empregadas como catalisadores no processo de nucleação de feixes de nanofibras de carbono (Figura 2.7) através do método CDV térmico, onde o processo de deposição dos metais sobre o substrato ocorreu em forno elétrico aquecido a 700 °C.



**Figura 2.7.** Imagens de SEM de um feixe de nanofibras de carbono contendo nanopartículas de ouro e paládio: (a, b) 5, (c) 10 e (d) 15 s [184].

Em escala industrial, o CDV é usado na fabricação de materiais semicondutores e supercondutores, dispositivos ópticos e microeletrônicos. Em catálise, ele é empregado na obtenção de nanopartículas de metais nobres suportadas em vários materiais, incluindo a alumina, a titânia, a sílica e a ceria [64, 180, 181].

#### **2.1.6.6. Outros Métodos de Preparação de Nanopartículas de Ouro**

Muitos outros métodos de sínteses de nanopartículas de ouro são descritos na literatura, uma vez que os métodos tradicionais dificultam o controle de tamanho e forma das partículas. Entretanto eles são, geralmente, procedimentos demorados e sofisticados, que empregam reagentes de custo mais alto e de manipulação cuidadosa.

##### **2.1.6.6.1. Deposição de Complexos Organoaúricos**

Nos últimos anos, vários trabalhos foram publicados, descrevendo a síntese de nanopartículas de ouro empregando complexos orgânicos [185]. Entre eles, o complexo  $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$  e o cluster  $[\text{Au}^{\text{I}}_3\text{Au}^{\text{0}}_6(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$  foram empregadas por Kozlova e col [186] na preparação de catalisadores de ouro suportados em vários óxidos de ferro. Foram obtidas partículas de ouro com diâmetros menores que 4 nm que exibiram elevada atividade na oxidação do monóxido de carbono a baixa temperatura. Yuan e col. [187] empregaram complexos de fosfina de ouro na síntese de catalisadores de ouro suportados em hidróxido e óxido de titânio, usando os complexos  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$  e  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ . Durante a etapa de calcinação, ocorreu a decomposição dos complexos de ouro, simultaneamente com a precipitação na superfície do hidróxido de titânio, que favoreceu a formação de partículas de ouro altamente dispersas.

Outros complexos, como o metilacetilacetato de ouro ( $\text{Me}_2\text{Au}^{\text{III}}(\text{acac})$ ) e  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}^{\text{III}}(\text{OCCH}_3)_2\text{CH}$ , foram empregados também na síntese de nanopartículas de ouro

---

suportadas em alumina, ceria e titânia [185, 188]. Por esse método, obtêm-se partículas de ouro com diâmetro de 6 a 16 nm, mas o procedimento exige trabalhar em ambiente isento de água e oxigênio [188].

As sínteses utilizando complexos metálicos apresentam a vantagem de promover uma maior interação entre o metal e o suporte e, assim, proporcionar a formação de partículas pequenas e com elevado grau de dispersão. Além disso, a ausência de cloreto no precursor evita os problemas associados à formação de espécies competidoras entre as espécies de ouro e os cátions do suporte. Por outro lado, o método exige o emprego de soluções não aquosas, reagentes de custo elevado, suportes secos, solventes desidratado e um longo tempo de síntese [189].

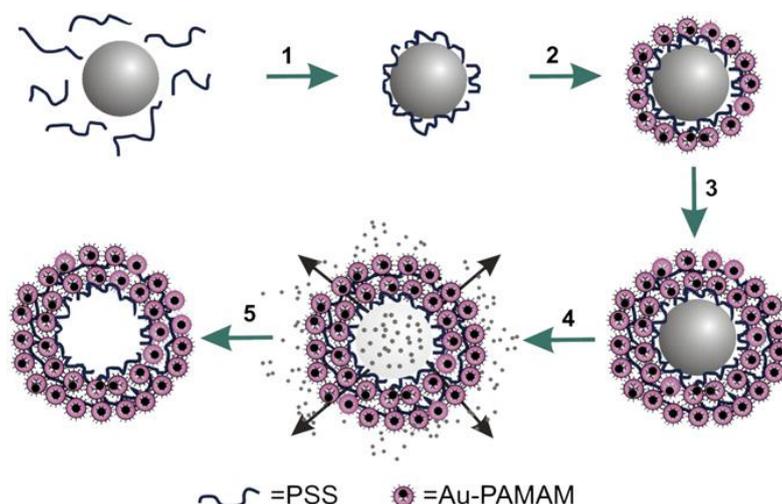
#### ***2.1.6.6.2. Deposição de Partículas de Ouro Estabilizadas por Dendrímeros***

Os dendrímeros são nanopartículas poliméricas ramificadas contendo grupos covalentes na superfície com elevada capacidade de funcionalização. Devido à excepcional propriedade óptica e eletrônica relacionada ao seu tamanho, eles possuem potencial de aplicação em várias áreas tecnológicas, incluindo a fabricação de sensores e eletrodos, a catálise, a eletrônica e a biomedicina [190]. Por exemplo, microcápsulas contendo nanopartículas foram sintetizadas por Lebedeva e col. [191] utilizando nanopartículas de ouro encapsuladas com dendrímero polimérico amidoamina (PAMAM). O processo é ilustrado na Figura 2.8. Na primeira etapa, o poliestireno sulfonato (PSS) é adsorvido na superfície de partículas positivamente carregadas de formaldeído (MF). Na segunda etapa, ocorre a adsorção de nanopartículas de Au-PAMAM. Na etapa seguinte, são repetidas as etapas 1 e 2, formando multicamadas. Nas Etapas 4 e 5, ocorre a decomposição das partículas de MF usadas como molde.

Os dendrímeros poliméricos do tipo PAMAM podem ser utilizados também, como direcionadores de estrutura, forma e tamanho na síntese de catalisadores contendo partículas de ouro monodispersas. O processo envolve a deposição das nanopartículas

---

encapsuladas com dendrímeros, sobre um suporte óxido [185, 190]. Luo [192] sintetizou nanopartículas de ouro pela irradiação com luz solar de um dendrímero de terceira geração, o poly(propilenoimida) ((PPI-G3)-HAuCl<sub>4</sub>), em solução aquosa. Foram obtidas partículas com diâmetro médio de 5,5 nm e com morfologia esférica. O tamanho das partículas pode ser controlado variando a razão metal/dendrímero. Observou-se que o aumento da razão molar conduziu a uma diminuição do tamanho de partícula, devido ao fato da maior concentração de moléculas de PPI-G3 no meio reacional favorecer a competição dessas moléculas pelas nanopartículas de ouro e assim, inibir o crescimento da partícula.



**Figura 2.8.** Esquema de preparação de nanocapsulas usando nanopartículas de Au-PAMAM [191].

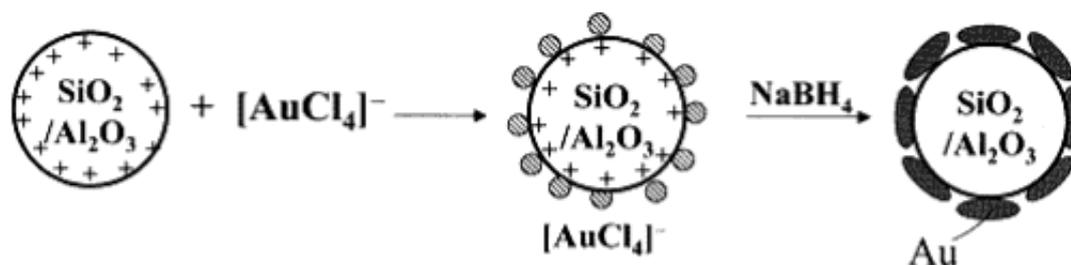
Em outro trabalho, Crooks e col. [193] prepararam nanopartículas de ouro com elevado grau de dispersão, usando dendrímeros PAMAM (poliamidoamina) funcionalizados com grupos hidroxila, como agente direcionador. As nanopartículas depositadas em óxido de titânio comercial por impregnação apresentaram diâmetro de 7,2 nm, enquanto que a incorporação dos dendrímeros na estrutura da titânia amorfa, preparada pelo método sol-gel, conduziu à formação de partículas com diâmetro de 2,7 nm. Nesse exemplo, o dendrímero,

definiu o tamanho e a dispersão das partículas de ouro e da estrutura porosa da titânia [35]. Em outro trabalho [194], filmes de dendrímeros foram empregados como matriz na obtenção de nanopartículas bimetálicas contendo ouro e paládio, através da eletrodeposição. A estrutura dos dendrímeros se mostrou favorável à penetração das moléculas do solvente e à difusão dos íons  $\text{AuCl}_4^-$  e  $\text{PdCl}_6^{2-}$  em seu interior, inibindo a nucleação e o crescimento das partículas metálicas e resultando na formação de nanopartículas [190, 194].

#### ***2.1.6.6.3. Nanopartículas de Ouro Estabilizadas com Redutores***

A redução de compostos de ouro constitui uma forma versátil de preparar nanopartículas metálicas de ouro. Muitos dos procedimentos descritos anteriormente envolvem o emprego de agente redutor. Entre os diferentes métodos de preparação, os mais empregados envolvem a redução *in situ* das espécies  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  empregando agentes com forte ação redutora, tais como, o citrato e o boridreto de sódio [185, 195, 196]. O método do citrato, descrito por Daniel e Astruc [185], foi na realidade introduzido em 1951 por Turkevitch. Este método envolve a redução de sais de ouro com citrato de sódio em água, sob agitação. O controle da temperatura, razão ouro/citrato e ordem de adição dos reagentes determinam o tamanho e a morfologia das nanopartículas.

Outro procedimento de síntese envolve a redução do sal de ouro após a sua interação química com o suporte [197]. A Figura 2.9 ilustra as etapas de preparação de nanopartículas de ouro suportadas em sílica/alumina. Os íons  $[\text{AuCl}_4]^-$  interagem com a superfície do suporte via uma blindagem eletrostática. Em seguida, ocorre a redução do metal com o borohidreto de sódio, formando partículas metálicas. Esse método foi empregado por Mallick e col. [198] na síntese de nanopartículas de ouro suportada em óxido de titânio óxido misto titânio-zinco. Foram obtidas partículas com dispersão uniforme e diâmetro menor que 4nm.



**Figura 2.9.** Esquema representativo da síntese de nanopartículas de ouro sobre o suporte pela redução com borohidreto de sódio [185].

Outros agentes redutores, tais como hidrazinas, formaldeídos, hidroxilaminas, álcoois saturados e insaturados e açúcares, são também utilizados na obtenção de nanopartículas de ouro [150]. Andreescu e col. [141] descreveram a síntese de sóis de ouro pela redução do ácido tetracloroáurico com ácido ascórbico e ácido iso-ascórbico, à temperatura ambiente. O método mostrou-se adequado na obtenção de nanopartículas de ouro por promover uma melhor estabilização eletrostática dos sóis de ouro, sem a necessidade do uso de dispersantes. Em outro trabalho, Panigrahi e col. [150] realizaram um estudo envolvendo o efeito das propriedades redutoras de vários açúcares (glucose, frutose e sucrose) no tamanho e na forma de nanopartículas nano e bimetalicas de ouro. A frutose mostrou-se o redutor mais eficiente para a síntese de nanopartículas com diâmetro menor que 10 nm e morfologia esférica.

### CAPÍTULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais empregados na obtenção dos catalisadores monometálicos e bimetálicos baseados em ouro e platina, suportados em óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e óxidos mistos de cério e zircônio ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ). São também descritas as técnicas usadas na determinação de suas propriedades físicas e químicas, bem como na avaliação da atividade catalítica desses materiais nas reações de redução catalítica do óxido nítrico pelo monóxido de carbono e deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (*WGSR, Water Gas Shift Reaction*).

As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica (B.E.T.), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), redução à temperatura programada (TPR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), quimissorção de monóxido de carbono infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia fotoacústica (PA) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

---

### 3.1. Procedência dos Materiais

A Tabela 3.1 mostra a procedência dos gases e reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagentes/gases utilizados	Procedência
Ácido tetracloroáurico, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Acrós Organics
Ácido hexacloroplatínico, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.	Sigma/Aldrich
Cianeto de potássio p.a.	JTBeiKer
Hidróxido de amônio p.a.	Sigma/Aldrich
Hidróxido de sódio p.a.	JTBeiKer
Hidrogênio ultra puro	Aga
Mistura padrão (26,52% $\text{H}_2$ / 11,07% $\text{CO}$ / 7,02% $\text{CO}_2$ )	White Martins
Mistura padrão 15% $\text{H}_2/\text{N}_2$	White Martins
Nitrogênio comercial	Aga
Óxido de cério, $\text{CeO}_2$ (comercial)	Sigma/Aldrich
Óxido misto de cério e zircônio, $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$ (comercial)	Sigma/Aldrich
Óxido misto de cério e zircônio, $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$ (comercial)	Sigma/Aldrich
Oxicloreto de zircônio IV octahidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ p.a.	Merck

### 3.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram obtidos utilizando-se o método proposto por Ivanova e col. [109] baseado na troca aniônica direta das espécies de ouro com grupos hidroxila da superfície do suporte. Foram preparados treze catalisadores, quatro dos quais foram baseados em ouro suportado em diferentes óxidos inorgânicos com teor nominal de 1% em ouro. Os outros quatro catalisadores foram baseados em platina com um teor nominal de 0,1%. Foram, também, preparados quatro catalisadores bimetálicos com teores nominais de 1% em ouro e

0,1% em platina. Todas as amostras foram suportadas em óxido de cério, óxido de zircônio e em óxidos mistos de cério e zircônio.

### **3.2.1. Preparação dos Suportes**

O óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) e os óxidos mistos de cério e zircônio ( $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  comerciais de procedência da Merck, conforme Tabela 1) foram calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 h, previamente aquecidos a uma taxa de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de ar ( $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

O óxido de zircônio foi preparado a partir da hidrólise de 250 mL de uma solução  $1,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  do oxiclreto de zircônio octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) com 250 mL de uma solução de hidróxido de amônio (25% v/v). O agente precipitante foi adicionado à solução do sal precursor através de bomba peristáltica. O processo de precipitação foi conduzido a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . O gel foi mantido sob agitação, na mesma temperatura, durante 4 h a fim de promover a maturação do hidróxido. O pH final foi ajustado para 9,5. O hidrogel foi lavado com água ultra-pura e centrifugado (2500 rpm, 5 min) até não ser detectado íons cloreto na solução de lavagem. O gel obtido foi seco em estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por 12 h. Após esse período o sólido foi resfriado até à temperatura ambiente, passado em moinho de rolo e peneirado em 100 mesh. O sólido moído foi, então, calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar durante 2 h e estocado em recipiente fechado.

### **3.2.2. Preparação dos Catalisadores Baseados em Ouro**

Os suportes calcinados (6 g) foram tratados com 13 mL de uma solução aquosa  $0,025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido tetracloroáurico hidratado ( $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). O processo de impregnação foi conduzido durante 1 h em banho de areia a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , com a finalidade de garantir a uniformidade da temperatura. As amostras foram levemente agitadas com bastão de

---

vidro. Após esse período foram filtradas a vácuo e lavadas com água ultra-pura aquecida, a cerca de 50 °C, a fim de remover os íons cloreto. A água utilizada na preparação das soluções foi destilada e desionizada (resistividade específica de 18,2 MΩcm) em sistema de purificação modelo Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). As amostras foram, então, secas em estufa a 120 °C durante 12 h e calcinadas sob fluxo de ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) com rampa de aquecimento e de resfriamento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, até 600 °C durante 2 h. Após resfriamento, as amostras foram estocadas em recipiente fechado e escuro. Dessa forma, foram obtidas as Amostras Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, Au/Ce<sub>58</sub>Zr<sub>42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>. Após o resfriamento, os sólidos foram estocados em recipiente fechado.

### ***3.2.3. Preparação dos Catalisadores Baseados em Platina***

Os catalisadores baseados em platina foram preparados pela impregnação de 6 g do suporte com uma solução aquosa de 0,024 mol.L<sup>-1</sup> do ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O), durante 1h, a fim de obter um teor nominal de 0,1% (p/p) de platina nos sólidos. Após este período, o sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com água ultra-pura aquecida a 50 °C, visando à remoção dos íons cloreto. Os sólidos foram secos em estufa a 120 °C, por 12 h. Todas as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) a 600 °C e mantidas nesta temperatura por 2 h, gerando as Amostras Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. Após o resfriamento, os sólidos foram estocados em recipiente fechado.

### ***3.2.4. Preparação dos Catalisadores Baseadas em Ouro e Platina***

As amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina suportadas em céria e zircônia, bem como os óxidos mistos de cério e zircônio, foram preparadas partindo-se de 6 g das amostras monometálicas contendo ouro previamente calcinadas, de acordo com o item

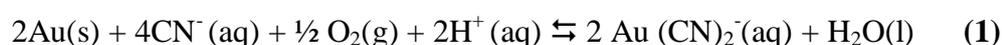
---

3.2.2. As Amostras Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, foram impregnadas, durante 1 h, com um solução 0,024 mol.L<sup>-1</sup> do ácido hexacloroplatínico (IV) hidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O), com volume apropriado a fim de obter o teor nominal de platina 0,1%. Após esse período, foram filtradas a vácuo em sistema de filtração Millipore e os sólidos foram lavados com água ultra-pura aquecida em torno de 50 °C, a fim de remover os íons cloreto. As amostras foram secas em estufa a 120 °C, durante 12 h. Após esse período, os sólidos foram calcinados sob uma taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, em fluxo de ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) até 600 °C e mantidos nesta temperatura, durante 2 h. Os materiais obtidos foram identificados como AuPt/ZrO<sub>2</sub>, AuPt/CeO<sub>2</sub>, AuPt/Ce<sub>58</sub>Zr<sub>42</sub>O<sub>2</sub> e AuPt/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>. Foi, também, preparada uma amostra contendo nanopartículas de ouro depositadas após a impregnação da platina (PtAu/Ce<sub>58</sub>Zr<sub>42</sub>O<sub>2</sub>) para efeito de comparação.

### 3.2.5. Tratamento das Amostras com Cianeto de Potássio

As amostras baseadas em ouro foram lavadas com uma solução de cianeto de potássio segundo o procedimento adotado por Fu e col. [128], visando à remoção de aglomerados (*cluster*) e partículas de ouro fracamente ligadas ao suporte [199]. Um massa de aproximadamente 2 g da amostra foi adicionada a 10 mL de uma solução aquosa 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de cianeto de potássio. O pH foi ajustado para 12 com a adição de uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio. O processo de lavagem foi conduzido por 2 h. Após esse período, as amostras foram lavadas três vezes com água desionizada e secas ao ar durante 2 h, a 400 °C.

O princípio do procedimento descrito, baseia-se na propriedade do cianeto em formar complexo com o ouro de acordo com a reação global, representada pela Equação 1.



Dessa forma, espera-se que as partículas de ouro da superfície sejam removidas para a solução permanecendo somente as partículas fortemente ligadas ao suporte. O procedimento envolve um controle rigoroso do pH da solução, uma vez que a formação do ácido cianídrico, cuja toxidez encontra-se na faixa de 1 a 4 mg/Kg, deve ser evitada [200]. A dissociação do ácido cianídrico (HCN), em íons  $H^+$  e  $CN^-$ , ocorre em pH superior a 9,2. Por outro lado, em pH igual a 9,2 ( $pH = -\log K_a$ ), as concentrações das espécies dissociadas e não dissociada são iguais. O íon cianeto liberado durante a hidrólise do sal forma o ácido cianídrico de acordo com a Equação 2:



### 3.3. Nomenclatura das Amostras

A Tabela 3.2. mostra os códigos dos suportes e das amostras baseadas em ouro e/ou platina suportadas.

**Tabela 3.2.** Nomenclatura das amostras preparadas.

Amostras	Amostras
ZrO <sub>2</sub>	Au/ZrO <sub>2</sub>
CeO <sub>2</sub>	Au/CeO <sub>2</sub>
Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>
Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>
Pt/ZrO <sub>2</sub>	AuPt/ZrO <sub>2</sub>
Pt/CeO <sub>2</sub>	AuPt/CeO <sub>2</sub>
Pt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	AuPt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>
Pt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	AuPt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>

### 3.4. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização das amostras baseadas em metais nobres suportados consiste na medida de suas características ou propriedades físicas e químicas, considerando que estas são responsáveis pelo bom desempenho do catalisador durante uma reação. As técnicas de caracterização são de fundamental importância para prever e explicar a atividade, seletividade e estabilidade, bem como para monitorar mudanças nas propriedades texturais e estruturais do catalisador, durante uma reação catalítica. Em particular, o desempenho de catalisadores de ouro depende fortemente do tamanho e da morfologia das partículas de ouro [135, 137]. Além disso, a natureza das espécies ativas de ouro ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  e  $\text{Au}^0$ ) em várias reações ainda não está bem estabelecida [66, 131]. As amostras preparadas através da técnica de impregnação do suporte foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

#### 3.4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (*EDX, Fluorescence Energy Dispersive X-ray*) é uma técnica não destrutiva, que permite a análise qualitativa e quantitativa da amostra, estabelecendo a proporção em que cada elemento encontra-se presente na amostra. A técnica emprega uma fonte, de radiação gama (ou radiação X de elevada energia), para produzir a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar [201]. Os fótons gama emitidos pela fonte, são absorvidos pelos átomos da substância através do efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Os elétrons emitidos pelo efeito fotoelétrico situam-se provavelmente nos níveis K ou L. Ao retornar ao estado fundamental, são emitidos fótons referentes às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow L$  ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a estas transições é característico de cada elemento, o que permite sua identificação [202].

---

A composição química das amostras foi determinada empregando-se um equipamento Shimadzu modelo EDX-720. O analisador irradia raios X na amostra e o sistema detecta os sinais de fluorescência gerados. O tubo de raios X utilizado foi de ródio e a atmosfera de trabalho foi de hélio. A energia de excitação utilizada foi de 50 keV com o detector operando a -176 °C. A amostra foi colocada em uma cubeta coberta por um filme de polipropileno de 5 µm de espessura e em seguida, analisada.

### **3.4.2. Difração de Raios X**

As medidas de difração de raios X (*XRD, X-ray diffraction*) foram utilizadas na identificação das fases presentes nas amostras preparadas, bem como na obtenção do diâmetro médio das partículas empregando a equação de Scherrer (Equação 8):

$$DB = K\lambda/Bd \cos\theta \quad (8)$$

em que:

*DB*= diâmetro médio dos cristais

*K*= constante de proporcionalidade de partículas esféricas cujo valor é igual a 0,90

*Bd*= largura à meia altura da reflexão de maior intensidade, utilizando Basic

Process fornecido pela Shimadzu

$\theta$  = ângulo de difração em que a intensidade é máxima

$\lambda$ =comprimento de onda da radiação incidente (CuK $\alpha$  = 1,5406 nm)

Neste trabalho, as amostras foram analisadas pelo método do pó, em um difratômetro SHIMADZU modelo XD3A, usando filtro de níquel e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54051$ ). Empregou-se uma velocidade de varredura no goniômetro de 2°(2 $\theta$ )/min no intervalo entre 2 $\theta$ = 10-80°, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA e atenuação de 1000 cps. Os

---

difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS).

### 3.4.3. Medidas de Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), através da Equação (9) [203], empregando o volume da monocamada,  $V_m$ , que é determinado experimentalmente.

$$S_{BET} = V_m \cdot N_A \cdot A_m / V_{mol} \quad (9)$$

em que:

$N_A$  = número de Avogadro

$V_{mol}$  = volume molar do gás

$A_m$  = área da seção transversal da molécula adsorvida

A área  $A_m$ , da molécula adsorvida pode ser estimada a partir da densidade da fase condensada do gás.

As medidas de área superficial específica das amostras foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPR/TPD 2900, usando o método do ponto único. Usou-se uma massa de cerca de 0,15 g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio ( $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . A amostra permaneceu nesta temperatura durante 30 min e, em seguida, foi analisada utilizando uma mistura 30%  $\text{N}_2/\text{He}$  ( $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### 3.4.4. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As curvas de termogravimetria (*TG*, *Thermogravimetry*) e análise térmica diferencial (*DTA*, *Differential Thermal Analysis*) são características de um dado composto ou sistema, como consequência do caráter específico da seqüência de reações físico-químicas, que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperatura, em velocidades que dependem

---

da estrutura do sólido. Os produtos voláteis originam uma perda de massa e a oxidação ou adsorção de gases registram um ganho de massa [204]. Nas curvas de DTA, os fenômenos associados à perda de materiais voláteis correspondem a picos endotérmicos, enquanto os fenômenos de oxidação e/ou cristalização das amostras são atribuídos a picos exotérmicos [205]. Os experimentos de análise térmica têm sido empregados no estudo do comportamento térmico de amostras orgânicas e inorgânicas [206]. Nos catalisadores sólidos heterogêneos, a técnica permite determinar a temperatura de formação de uma determinada fase cristalina ou o comportamento da amostra em função da temperatura.

As medidas de TG e DTA das amostras obtidas foram conduzidas sob atmosfera oxidante (ar) e atmosfera inerte (nitrogênio). Nas duas condições, a vazão de alimentação foi de 30 mL.min<sup>-1</sup> e as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100 °C, com velocidade de 10 graus.min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas utilizando-se um aparelho modelo TG/DTA da Metler Toledo e um cadinho de platina. Os experimentos foram conduzidos com amostras dos precursores, a fim de investigar o comportamento e a estabilidade térmica das amostras.

#### ***3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier***

Os experimentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. No estudo de catalisadores metálicos suportados, por exemplo, essa técnica permite investigar a natureza dos grupos funcionais presentes no catalisador tais como grupos carbonil, carbonato, hidroxil

---

e nitrato, entre outros, indicando se as condições de preparação, incluindo o tratamento térmico, favoreceram a formação de espécies ou a remoção de espécies residuais na amostra [207].

As amostras de catalisadores preparados neste trabalho, e seus precursores, foram estudadas por FTIR sob a forma de pastilhas preparadas com brometo de potássio. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro BOMEM Serie MB100, na região de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $7900\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### ***3.4.6. Espectroscopia FTIR de Monóxido de Carbono Adsorvido***

O monóxido de carbono é a molécula sonda mais comumente empregada na investigação de espécies metálicas adsorvidas na superfície. O espectro de infravermelho de moléculas sondas, tais como monóxido de carbono e óxido nítrico, fornece informações sobre os sítios de adsorção presentes na superfície do catalisador, permitindo inferir sobre a interação do metal com o suporte [208].

Os experimentos de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, usando o monóxido de carbono como molécula sonda (CO-FTIR), foram conduzidos em um equipamento Perkin-Elmer modelo Spectrum One. As amostras (0,07 g) foram preparadas como pastilhas usando uma pressão de 8 t, por 5 min. As amostras foram ativadas sob aquecimento a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 1 h sob vácuo ( $10^{-6}$  mbar), antes da adsorção do monóxido de carbono. Os espectros foram registrados após o tratamento das amostras a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 30 min, sob fluxo de hidrogênio, seguido de evacuação. Os pulsos de 60 mbar de monóxido de carbono sobre os sólidos foram medidos após 5 min adsorção desse gás, na cela de FTIR e 32 scans foram registrados com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

---

### ***3.4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura***

Nos últimos anos, o avanço da ciência e da tecnologia possibilitou o desenvolvimento e a construção de instrumentos cada vez mais sofisticados e com alto poder de resolução. Instrumentos como os microscópios de transmissão, de varredura, de tunelamento e de força atômica constituem poderosas ferramentas da ciência moderna, em diversas áreas do conhecimento. A microscopia eletrônica de transmissão (*TEM, Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica importante na determinação do tamanho e distribuição dos cristais em materiais suportados e para obter informações sobre o hábito dos cristais, os defeitos cristalinos e a composição química. Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) possibilita a obtenção de imagens de topologia da superfície e informações sobre defeitos pontuais [209].

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas empregando-se um microscópio Joel 6301-LV na modalidade de elétrons retroespalhados (*BEI, backscattering electron image*) e elétrons secundários (*SEI, secondary electron image*) com filtro de energia acoplado. As amostras foram colocadas sobre um suporte de carbono com fita de carbono e analisadas sem qualquer tipo de recobrimento metálico. O SEM era equipado com detector de energia dispersiva de raios X (*EDS Energy Dispersive x-ray Spectrometer*), ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. A aplicação do método EDS permite a determinação do conteúdo dos elementos na microárea estudada dos óxidos e catalisadores investigados, baseados em seu espectro de raios X. O equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Campinas, São Paulo).

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foi obtido o tamanho médio das partículas dos materiais sintetizados. As análises foram realizadas usando

---

o microscópio Zeiss CEM 902 com filtro de energia acoplado. As amostras foram preparadas por suspensão aquosa e depositadas em telas de cobre de 300 mesh suportadas por filmes de parlódio (acetato de celulose) e carbono. As imagens foram adquiridas usando uma câmara CCD Proscan e software da AnaliSys 3.0®. O equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Campinas, São Paulo).

#### ***3.4.8. Redução à Temperatura Programada (TPR)***

A redução à temperatura programada (*TPR, Temperature Programmed Reduction*) consiste na redução de um sólido por um gás à medida que a temperatura é aumentada linearmente. As informações são obtidas a partir do consumo de gás, em determinados valores de temperatura. Em função da sua versatilidade e sensibilidade, a partir do perfil de TPR de um material é possível obter as seguintes informações: identificação das impurezas em baixa concentração ou dopantes, formação de ligas, interações metal/suporte e, análise da influência de tratamentos térmicos [210].

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento da Micromeritics modelo TPD/TPR 2900, utilizando uma mistura gasosa 5% H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (balanço). Foi utilizado cerca de 0,150 g de amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160 °C, por 30 min a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Após esse período, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e submetida a um aquecimento programado de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura de 15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, acompanhando-se o consumo de hidrogênio.

#### ***3.4.9. Espectroscopia Fotoacústica***

A espectroscopia fotoacústica (*PA, Photoacoustic Spectroscopy*) é baseada no efeito fotoacústico que consiste na geração de ondas acústicas em um meio, devido à sua

---

interação com a radiação eletromagnética modulada ou pulsada. A onda acústica é gerada pelo processo de relaxação dos estados fotoexcitados, tal como a recombinação do par elétron-vacância em semicondutores. A relaxação ocorre por um processo não radioativo em que parte da energia absorvida é convertida em energia térmica (calor) gerando variações de pressão que são detectadas por transdutor [211]. A expansão térmica do gás produz alterações de pressão que gera o sinal fotoacústico e possibilita o aumento da resposta de PA que é detectado por um microfone. O espectro é obtido pela razão do sinal do detector que é gerado com um material totalmente absorvente tal como o carbono.

A espectroscopia fotoacústica é empregada no estudo de óxidos, filmes, semicondutores, catalisadores, pigmentos em tintas, amostras pulverizadas, entre outros. Recentemente Kim e col. [212], empregou esta técnica no estudo cinético da reação de WGS em presença de catalisadores de ferro e monitoraram a formação dos produtos da reação através do espectro de PA do dióxido de carbono. As principais vantagens da técnica, aplicada à análise de sólidos, residem em sua sensibilidade, caráter não destrutivo da amostra, bem como, não necessita de preparação previa da amostra [213].

Na realização das medidas de caracterização das amostras contendo metal, bem como dos suportes, foi utilizado um espectrômetro, equipado com uma fonte de luz branca (lâmpada de halogênio) que projeta a imagem do filamento de forma a gerar um feixe paralelo que é enviado ao monocromador. A luz monocromática é modulada por um chopper mecânico do tipo (SR540 da Stanford), visando eliminar o ruído externo aumentando a seletividade do sistema de detecção. A informação fornecida pelos sensores de luz é ampliada por um amplificador síncrono (lock-in (SR530 da Stanford)), adquirida e estocada por um computador pessoal PC.

A geometria e os modos de operação do equipamento são flexíveis e adaptáveis, com comprimentos de onda varridos continuamente entre limites predeterminados e variáveis

---

(L1 e L2) de 300 a 1800 nm. Um feixe de luz, com resolução intrínseca obtida através do processo de calibração de 0,2 a 1,2 % e energia de resolução de 2,8%, é aplicado na amostra inserida na célula fotoacústica, onde um microfone detecta a intensidade de vibração da amostra a partir da luz absorvida. O sinal do detector é amplificado em um amplificador lock-in, que detecta de maneira síncrona o sinal de pressão que sai do microfone. O intervalo de comprimentos de onda escolhidos foi posicionado entre 1,2 a 3,5 eV, abrangendo as proximidades do infravermelho até o início do ultravioleta do espectro eletromagnético.

O equipamento foi calibrado com filtros de interferência com comprimentos de onda central de 435 nm, 580 nm, 694 nm, 800 nm e 905 nm. Após a calibração, obteve-se um espectro formado por cinco picos gaussianos permitindo traçar um gráfico relacionando o comprimento de onda com o número de passos empregado. O espectro de emissão da lâmpada foi usado no processo de normalização dos dados de intensidade de absorção. Todas as medidas estão relacionadas com o espectro da lâmpada. Esse espectro foi obtido tomando-se a incidência direta da luz emitida sobre uma amostra de negro de fumo. O equipamento pertence ao Laboratório de Propriedades Óticas do Instituto de Física da UFBA (Anexo 4).

#### ***3.4.10. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X***

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma poderosa ferramenta no estudo e caracterização de sólidos, visando à investigação de espécies atômicas, bem como a caracterização das várias formas físicas e químicas dos elementos na superfície [214]. A caracterização é baseada nas medidas das energias de ligação de certos níveis atômicos associadas às mudanças nas formas químicas ou físicas dos respectivos elementos [215]. É conhecido [216] que as medidas das energias de ligação são afetadas por vários fatores, como tamanho, morfologia e propriedades térmicas da amostra, a natureza das vizinhanças e o tratamento térmico.

---

Os catalisadores foram caracterizados por XPS a fim de verificar a composição na superfície e os estados de oxidação dos elementos. No presente trabalho, as análises foram realizadas em um espectrômetro de raios X modelo Escalab 220i-xl, provido de um analisador de elétrons semi-esférico e uma fonte de emissão de raios X de ânodo de magnésio ou alumínio, alimentado a 12 KV e 10 mA. A pressão residual da câmara de análise foi mantida abaixo de  $5 \times 10^{-9}$  Torr. As análises foram realizadas no Instituto Venezuelano de Investigação Científica (Caracas, Venezuela). As amostras, em forma de pó, foram depositadas sobre um porta-amostra de alumínio, introduzida na câmara de vácuo ( $10^{-6}$  Torr) e mantida nelas, até à estabilização do vácuo sendo então, transferida para a câmara de análise. Os catalisadores foram também estudados na forma reduzida. Após a análise, as amostras foram transferidas para a câmara de tratamento, sob hidrogênio puro (300 mbar), onde foram aquecidas até 500 °C, permanecendo nesta temperatura durante 1 h. Em seguida, o porta-amostra foi transferido para a câmara de análise.

### ***3.5. Avaliação dos Catalisadores***

#### ***3.5.1. Redução Catalítica do Monóxido de Nitrogênio pelo Monóxido de Carbono***

A Figura 3.1 apresenta um esquema do arranjo experimental do teste catalítico, do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, São Paulo). A atividade e seletividade dos catalisadores na reação de redução do óxido nítrico por monóxido de carbono, foram avaliadas sob pressão atmosférica, em temperaturas variando entre 150 e 700 °C. Nos experimentos, utilizou-se um microreator tubular de quartzo com leito fixo, alimentado com fluxo contínuo, onde o catalisador era depositado sobre uma placa porosa de vidro sinterizado. Foi utilizada uma massa de 0,100 g de amostra e um fluxo contínuo de reagentes ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) com composição de 0,5% NO,

---

0,5% CO em hélio como balanço (V/V), o que produziu uma velocidade espacial de 25.000 h<sup>-1</sup>. O efluente gasoso foi analisado em linha por cromatografia a gás em um equipamento SHIMADZU GC-17A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma Peneira Molecular 13X.

---

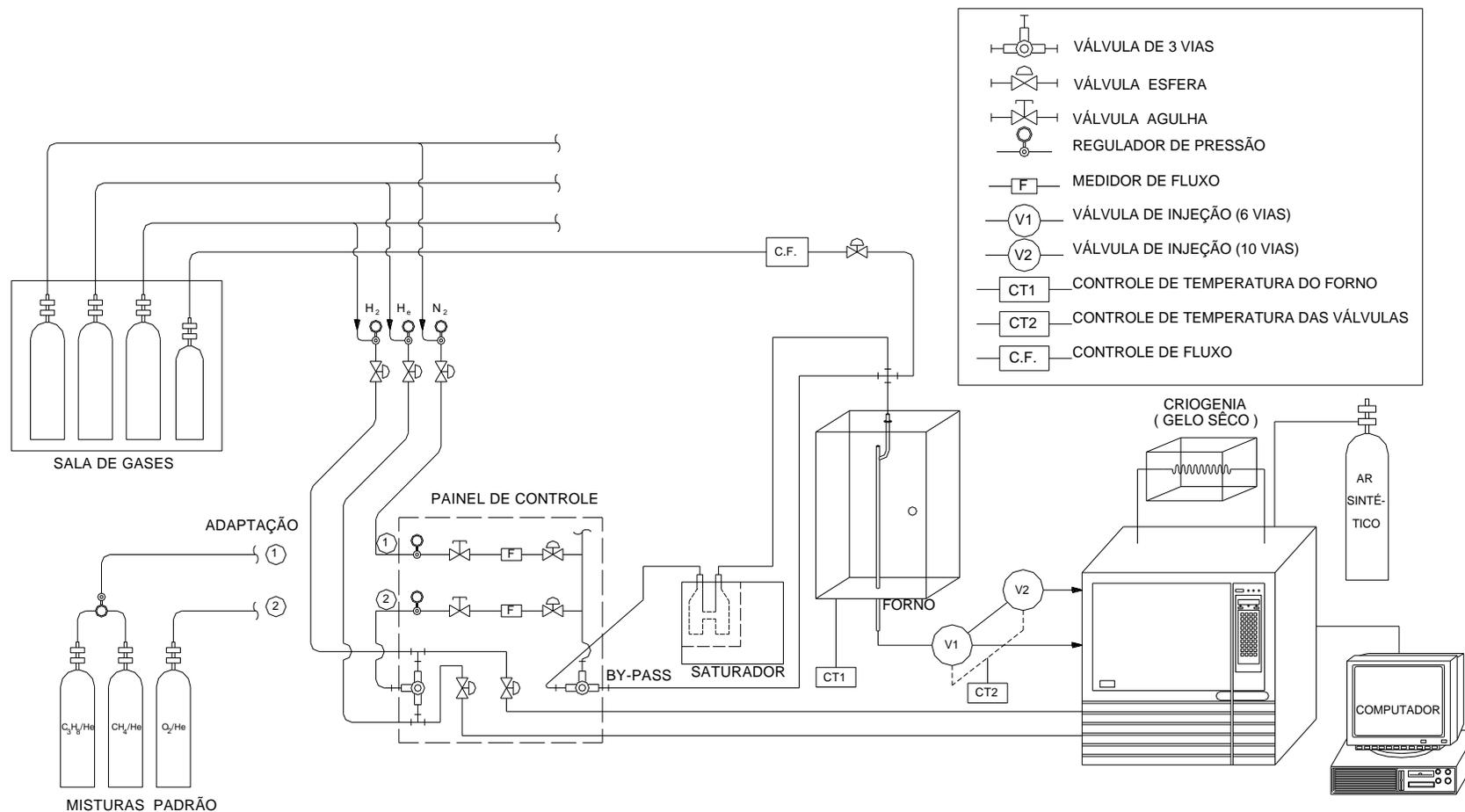


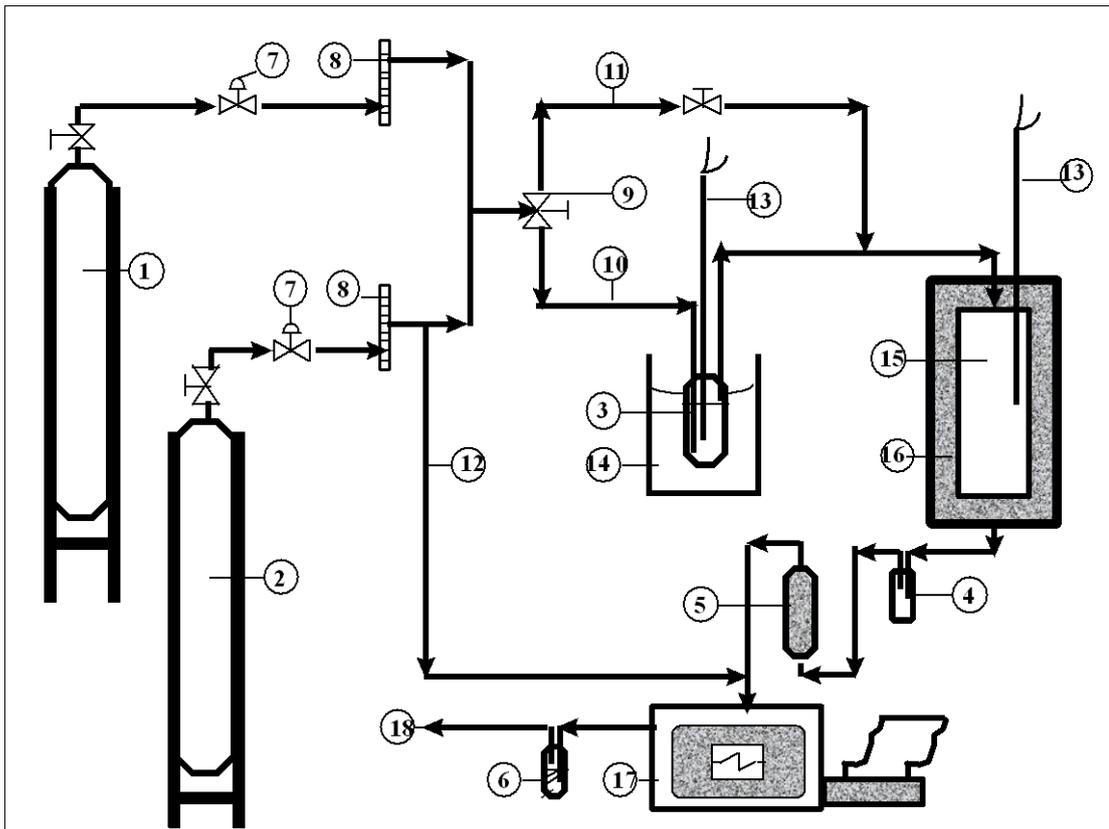
Figura 3.1 - Representação da linha do teste catalítico de bancada da redução de óxido nítrico com monóxido de carbono.

### ***3.5.2. Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono com Vapor D'Água***

A planta de bancada utilizada nas medidas de atividade catalítica está ilustrada na Figura 12. Nestes experimentos, utilizou-se um teste microcatalítico, com reator de leito fixo operando nas temperaturas de 190, 210, 230, 250, 270 e 300 °C, 1 atm e vazão de alimentação de 50 mL.min<sup>-1</sup> (velocidade espacial de 42 000 h<sup>-1</sup>). Usou-se uma massa de catalisador de 0,15 g e razão molar vapor/gás igual a 0,4 ou 0,6. O gás de processo utilizado constituiu-se de uma mistura de 11% CO, 7% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub> e 26% de H<sub>2</sub> em He balanço (V/V).

Na medida da atividade catalítica, o gás de processo foi enviado ao saturador, contendo água. O vapor d'água produzido foi, então, arrastado pelo gás e conduzido a um reator de leito fixo, de aço inox com diâmetro interno de 1,0 cm e 30 cm de comprimento. Os efluentes foram alimentados a um cromatógrafo CG 35 com detector de condutividade térmica, acoplado em linha passando previamente por um trap contendo uma solução 75% de ácido sulfúrico (para retirar possíveis traços de água que tenham condensado na saída do reator) e, em seguida, por um frasco contendo sílica para garantir a retirada total da água. Na análise cromatográfica dos efluentes foram utilizadas colunas contendo Peneira Molecular 13X e Porapak-Q.

---



**Figura 3. 2.** Esquema ilustrativo do teste catalítico de bancada da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR) utilizado nos experimentos.

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1. Cilindro de nitrogênio          | 10. Linha de transmissão                 |
| 2. Cilindro de gás de processo     | 11. Linha de <i>by pass</i> do saturador |
| 3. Saturador                       | 12. Linha de <i>by pass</i> do reator    |
| 4. Trap                            | 13. Termopar                             |
| 5. Dessecante (leito de sílica)    | 14. Banho termostático                   |
| 6. Frasco borbulhador              | 15. Reator                               |
| 7. Válvula controladora de pressão | 16. Forno                                |
| 8. Rotâmetro                       | 17. Cromatógrafo                         |
| 9. Válvula de três vias            | 18. Saída                                |

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### *4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X*

A Tabela 4.1. mostra a composição percentual de cada elemento, nas amostras contendo ouro, obtida por EDX. Observa-se que os sólidos apresentaram diferentes composições metálicas, indicando que a incorporação de ouro pelo método da impregnação depende da natureza do suporte. As amostras contendo cério apresentaram teores mais elevados de ouro quando comparada às demais amostras enquanto os materiais isentos de cério (Au/ZrO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>) apresentaram os teores mais baixos de ouro. Quando o óxido de zircônio foi usado como suporte, observou-se uma diminuição em torno de 40 % no teor de ouro incorporado ao suporte, em relação ao teor nominal de 1 % em Au (p/p). Isto pode ser atribuído à área superficial específica mais baixa da zircônia, comparada aos demais suportes, em concordância com outros trabalhos [66, 140, 176]. Considerando-se que o processo de adsorção na superfície depende da acessibilidade dos sítios de adsorção, se o suporte exibir área superficial específica baixa, o número de sítios de adsorção pode não ser suficiente para reter todo o ouro contido na solução do precursor.

---

**Tabela 4.1.1.** Resultados de análise química por fluorescência de raios X das amostras baseada em ouro e amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina.

Amostras	%Au	%Pt (n.d.)*	%Ce	%Zr
Au/ZrO <sub>2</sub>	0,56	-----	-----	97,58
Au/CeO <sub>2</sub>	1,44	-----	98,07	-----
Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	0,98	-----	56,73	42,30
Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	1,97	-----	57,33	41,89
AuPt/ZrO <sub>2</sub>	0,64	-----	-----	99,37
AuPt/CeO <sub>2</sub>	0,89	-----	83,15	-----
AuPt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	1,02	-----	54,46	54,46
AuPt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	0,82	-----	56,91	42,27

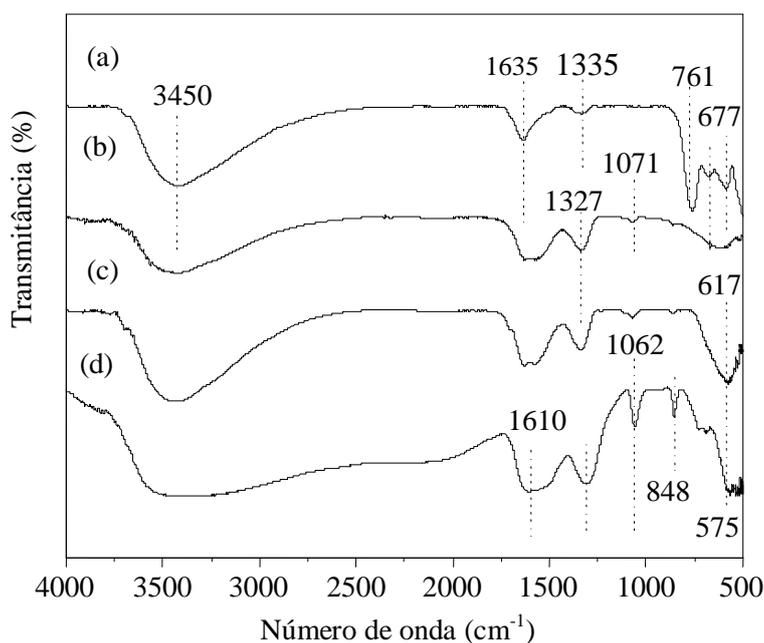
\* (n.d.) = não determinada

Nota-se que o teor máximo de ouro incorporado no suporte foi encontrado nas amostras monometálicas Au/CeO<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, que possuem teores mais elevados de cério e, então, áreas superficiais específicas mais elevadas. Por outro lado, entre os sólidos bimetálicos, a Amostra AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> foi a que apresentou o teor mais elevado de ouro. Não foi possível identificar a presença de platina nos sólidos, devido ao fato do teor estar abaixo do limite de detecção da técnica.

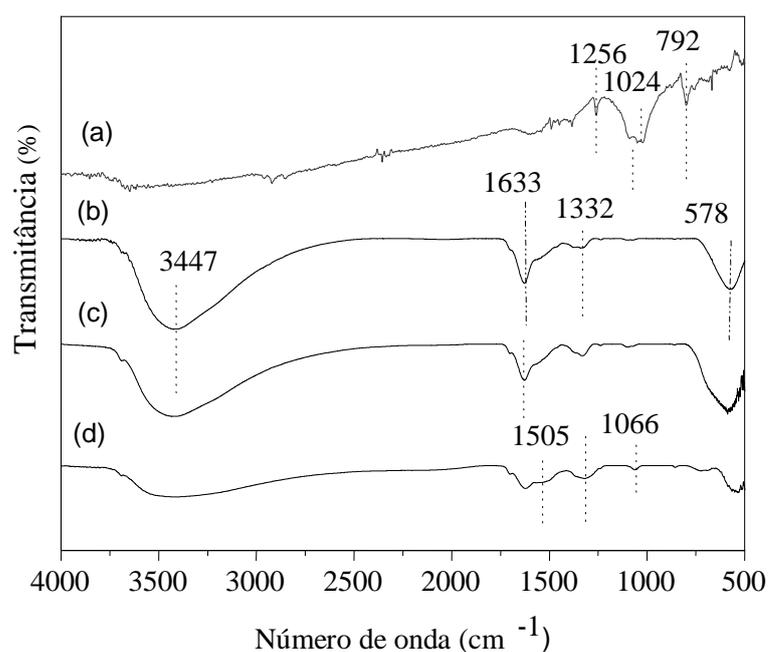
#### 4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As Figuras 4.2.1 a 4.2.4 mostram os espectros de FTIR dos suportes calcinados e dos catalisadores, baseados em ouro, platina e ouro e platina. Em todos os casos, observa-se a presença de uma banda de absorção larga em 3436- 3446 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao modo de

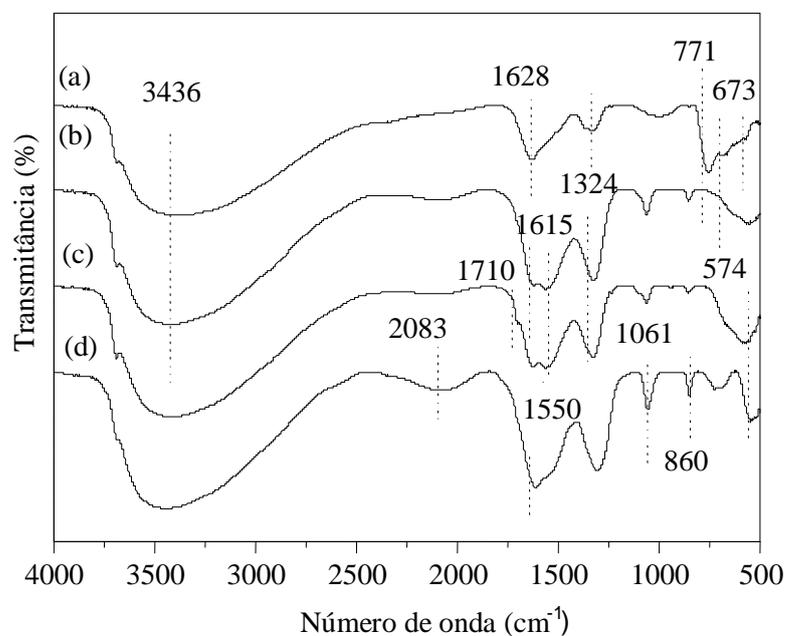
vibração de estiramento assimétrico da ligação  $\nu(\text{O-H})$  e uma banda estreita, de menor intensidade na região de  $1615\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração de deformação da ligação  $\delta(\text{OH})$  típica da molécula de água ( $\text{H-O-H}$ ) [217]. É conhecido [218] que água e grupos hidróxido são geralmente detectados nos espectros de FTIR de amostras baseadas em óxido de cério, independente do método empregado durante a síntese. Os espectros também apresentaram uma banda intensa em  $1335\text{-}1327\text{ cm}^{-1}$  que, nos suportes, pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{NO}_3^-$ , sugerindo que sais de nitrato podem ter sido empregados na preparação do suporte comercial [219, 220]. Por outro lado, nos catalisadores baseados em ouro ou platina, bem como nos catalisadores baseados em ouro e platina (bimetálicos), essa banda pode sugerir a presença de espécies cloreto, oriundas do precursor metálico empregado no procedimento de troca iônica [179].



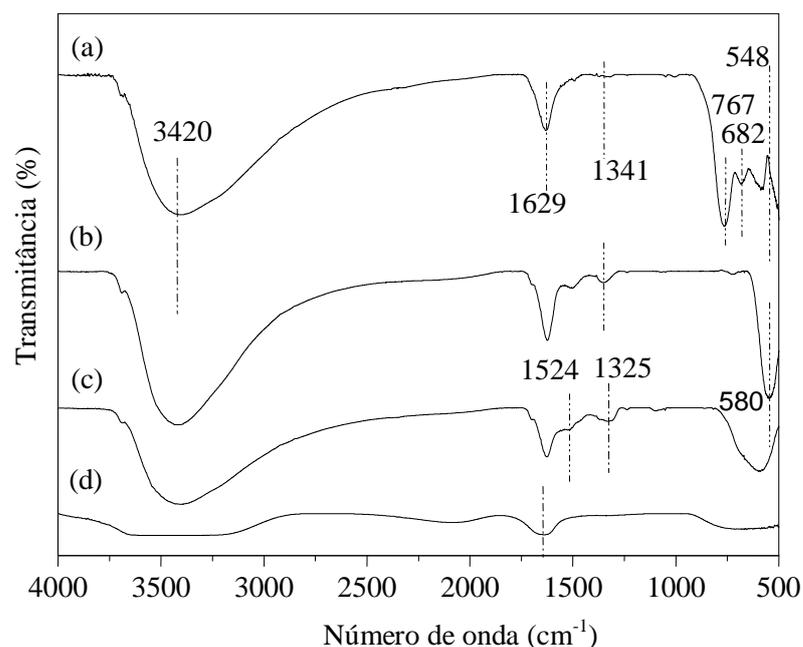
**Figura 4.2.1.** Espectros no infravermelho dos suportes calcinados a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (a)  $\text{ZrO}_2$ ; (b)  $\text{CeO}_2$ ; (c)  $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$ ; (d)  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$ .



**Figura 4.2.2.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em ouro. Amostras: (a) Au/ZrO<sub>2</sub>; (b) Au/CeO<sub>2</sub>; (c) Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (d) Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.2.3.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em platina. Amostras: (a) Pt/ZrO<sub>2</sub>; (b) Pt/CeO<sub>2</sub>; (c) Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (d) Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.2.4.** Espectros no infravermelho das amostras baseadas em ouro e platina. Amostras (a) AuPt/ZrO<sub>2</sub>; (b) AuPt/CeO<sub>2</sub>; (c) AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (d) AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>.

Nos espectros dos suportes baseados em óxido de cério e óxidos mistos (Figura 4.2.1) nota-se ainda, a presença de uma banda fraca na região de 1062-1071 cm<sup>-1</sup>, devido à vibração simétrica de espécies carboxila  $\nu(\text{C-O})$ , provavelmente espécies carbonato  $\nu(\text{CO}_3)$ , ligada coordenativamente a um e dois cátions superficiais Ce<sup>4+</sup>, enquanto nas amostras baseadas em óxido de zircônio essa banda não foi observada [220, 221]. Nota-se também, a presença de uma banda fraca em 848 cm<sup>-1</sup>, característica da  $\pi(\text{CO}_3)$  de espécies carbonato adsorvido na superfície da amostra [221]. As amostras baseadas em cério, bem como nos óxidos mistos, exibiram ainda bandas de absorção em baixa frequência na região de 500-600 cm<sup>-1</sup>, características da ligação metal-oxigênio. A banda larga, observada na região de 575-617 cm<sup>-1</sup>, pode ser associada ao modo de vibração de deformação da ligação  $\delta(\text{Ce-O-C})$  [222].

Comparando-se os espectros das amostras baseadas em óxidos mistos com aquele da amostra baseada em óxido de cério, observa-se um deslocamento das bandas para números de onda mais baixos. Este deslocamento, mais pronunciado na região abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ , aumenta com o aumento da razão Ce/Zr na amostra. Isto indica a predominância da fase fluorita no suporte mais rico em cério [223].

As amostras baseadas em óxido de zircônio apresentaram espectros com quatro bandas de absorção na região de  $790$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ . A primeira, em  $761\text{ cm}^{-1}$ , pode ser associada à presença de íons cloreto [224]; uma outra em  $677\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Zr-O-Zr [225]. Observou-se, ainda, a presença de bandas localizadas em  $500$  e  $591\text{ cm}^{-1}$  características da fase tetragonal e monoclínica do óxido de zircônio, respectivamente, em concordância com trabalhos anteriores [223, 226]. De acordo com alguns autores essas bandas podem ser associadas a uma distorção estrutural típica de vacâncias de oxigênio [223, 227].

Ao se comparar os espectros dos catalisadores baseados em ouro (Figura 4.2.2) com aqueles dos suportes (Figura 4.2.1), observa-se uma diminuição da intensidade da banda relativa à presença de espécies carbonato, indicando que o ouro promoveu a decomposição de carbonato formado na superfície da amostra, em concordância com trabalho anterior [228]. Nota-se no espectro da Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> a presença de bandas em  $1256$ ,  $1024$  e  $792\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1256$  e  $792\text{ cm}^{-1}$  correspondem à absorção de cloreto na amostra [217, 224]. Por outro lado, a banda em  $1024\text{ cm}^{-1}$  está associada à presença de espécies carbonato [229]. As demais bandas de absorção apresentadas nos espectros de FTIR dos catalisadores de ouro referem-se às mesmas espécies, com as mesmas atribuições, que aquelas dos suportes.

Nos espectros de FTIR das amostras contendo platina (Figura 4.2.3), observou-se ainda a presença de uma banda em  $2083\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes à vibração de estiramento da ligação  $\nu(\text{C-O})$ , provavelmente do monóxido de carbono adsorvido do ambiente [105]. No

espectro da Amostra Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> foi também observada a presença de três bandas em 1710, 1629 e 1564 cm<sup>-1</sup>, associadas à frequência de estiramento de grupos COO<sup>-</sup> coordenados a átomos de platina em mais baixo estado de oxidação, provavelmente Pt(II), que podem apresentar-se deslocadas dependendo das interações com as espécies vizinhas [217]. De acordo com a literatura [217, 230], as bandas na região de 1550 a 1500 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento da ligação ν(C-O). A presença da banda em 1550 cm<sup>-1</sup> indica que os átomos de oxigênio da ligação C-O estão coordenados à platina [230, 228]. No espectro da Amostra Pt/ZrO<sub>2</sub> a banda em 1324 cm<sup>-1</sup> se apresentou alargada e menos intensa e observou-se, uma absorção em 771 cm<sup>-1</sup> associada à presença de espécies cloreto [226]. As duas bandas pouco resolvidas em 673 e 560 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação Zr-O-Zr e à fase monoclínica do óxido de zircônio, respectivamente. Nota-se, também, uma absorção na região de 540-574 cm<sup>-1</sup>, característica da estrutura fluorita do óxido de cério [223, 226, 229]. De acordo com a literatura [114, 229], o óxido de cério impregnado com platina exibe uma forte banda na região de 550 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração de estiramento simétrico da ligação Pt-O-Ce, que é favorecida pelo tratamento da amostra em atmosfera de oxigênio.

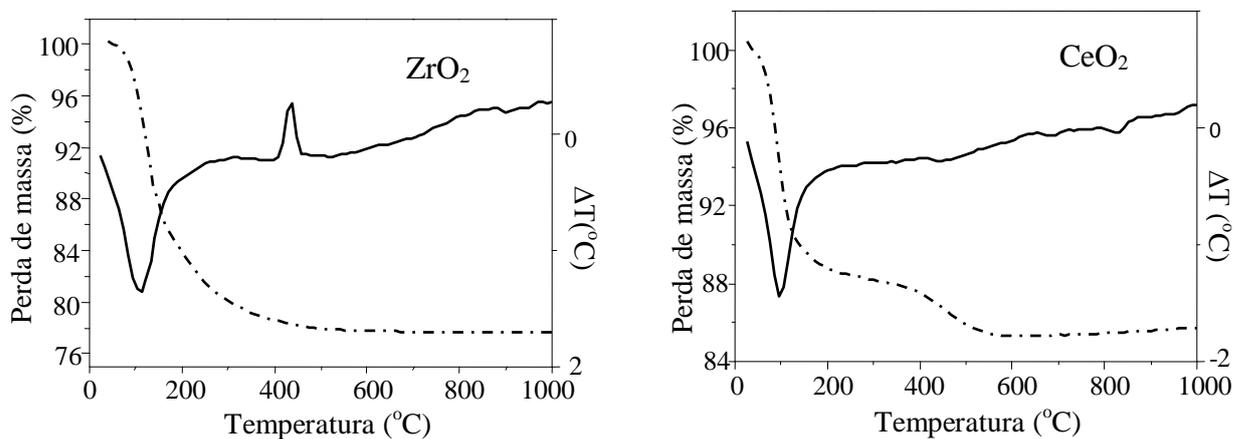
Ao se comparar os espectros dos catalisadores com aqueles dos suportes, nota-se uma diminuição da intensidade das bandas correspondentes à vibração da ligação Zr-O característica da fase monoclínica da zircônia, indicando que presença da platina e/ ou os sucessivos tratamentos térmicos submetido pelas amostras influenciam no modo de vibração da ligação M-O [229, 231].

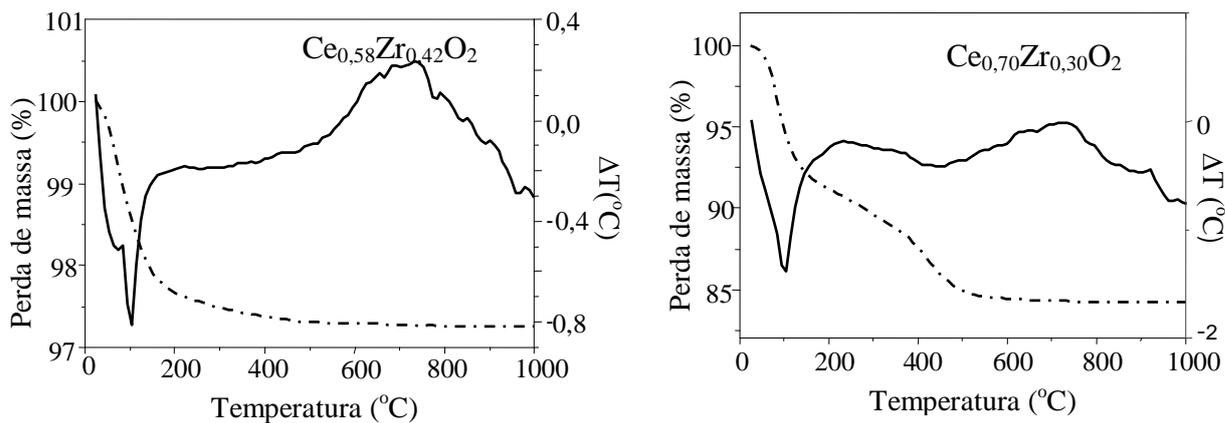
Os espectros de FTIR dos catalisadores baseados em ouro e platina (Figura 4.2.4) apresentaram, além das absorções referentes à presença de água e hidroxila, como já descrito anteriormente, uma banda estreita na região de 1501-1520 cm<sup>-1</sup> associada à presença de espécies carbonato bidentado [120]. A presença dessas espécies na amostra pode ser explicada pela reação de grupos hidroxila na superfície de íons Ce<sup>3+</sup> com dióxido de carbono adsorvido

em partículas do metal [114, 230]. Entretanto, no espectro da Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, essa banda não foi observada bem como aquela na região de 1341 a 1325 cm<sup>-1</sup>. Isto indica que o tratamento térmico sofrido pela amostra favoreceu a decomposição de espécies carbonato e cloreto. Essas bandas também não foram observadas no espectro da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub>. No espectro da Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub>, foi observada ainda, a presença de uma banda de absorção intensa em 548 cm<sup>-1</sup>, atribuída à banda fónon do óxido metálico, em concordância com o trabalho de Zawadzki e col. [218].

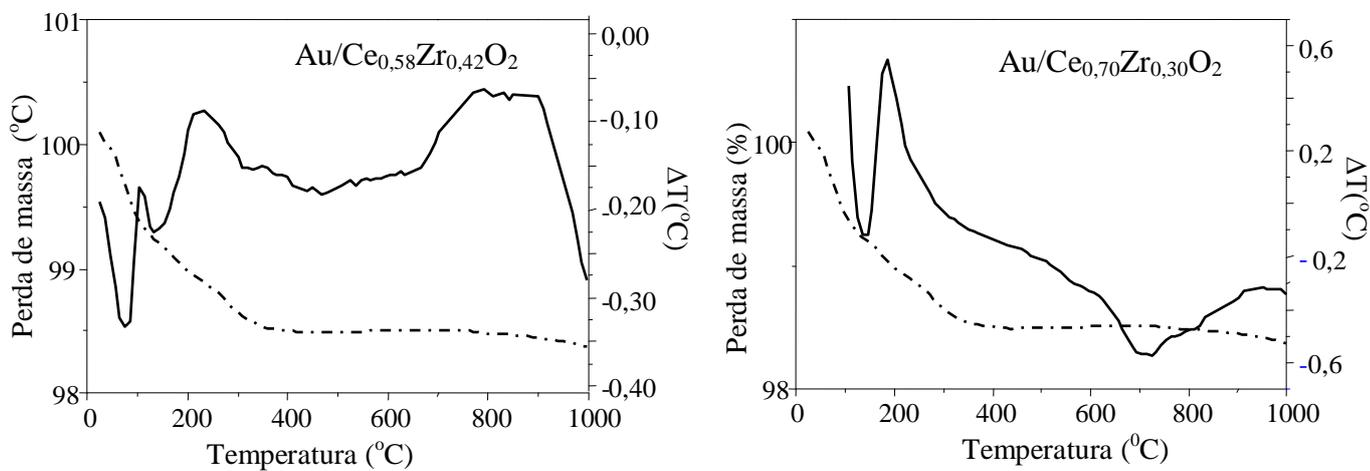
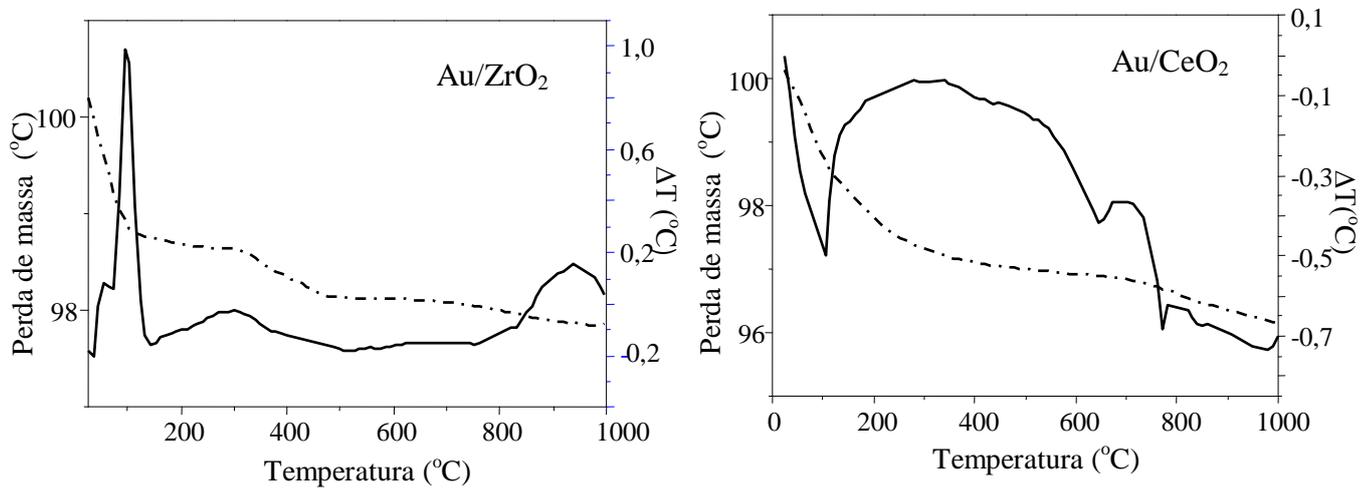
#### 4.3. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) e de termogravimetria (TG) dos suportes, das amostras baseadas em ouro, platina e em ouro e platina respectivamente, não calcinados são mostradas nas Figuras 4.3.1 a 4.3.4. A região de temperatura associada à perda de massa exibida pelas amostras foi característica da composição de cada material. Os experimentos realizados em atmosfera de ar, produziram curvas, em todos os casos, com uma perda de massa na região de 35 a 150 °C, correspondente à saída de material volátil do sólido, tais como água e impurezas. Estes resultados estão em concordância com as curvas de DTA onde se observa, em todos os casos, um pico endotérmico nessa faixa de temperatura, típico da eliminação de água adsorvida na amostra independente da presença ou ausência do metal [206, 232, 223].

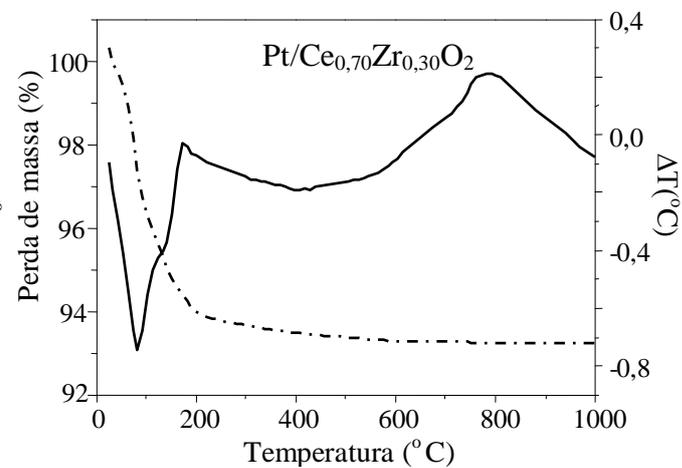
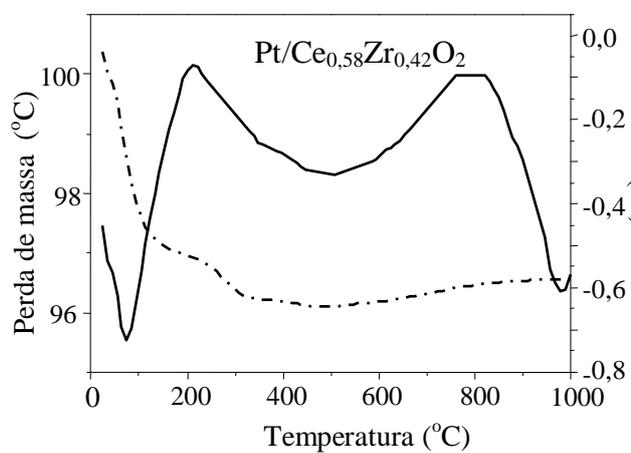
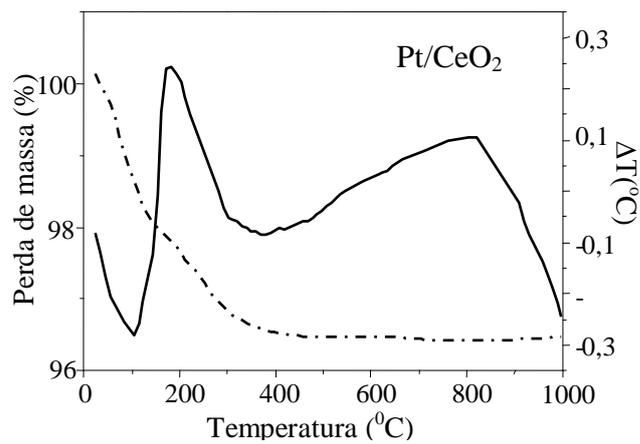
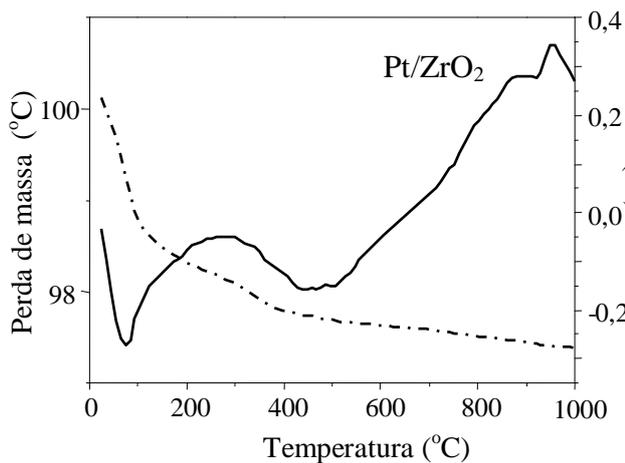




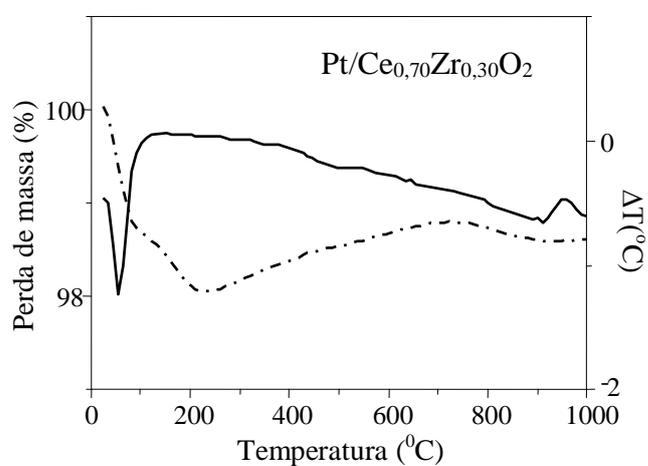
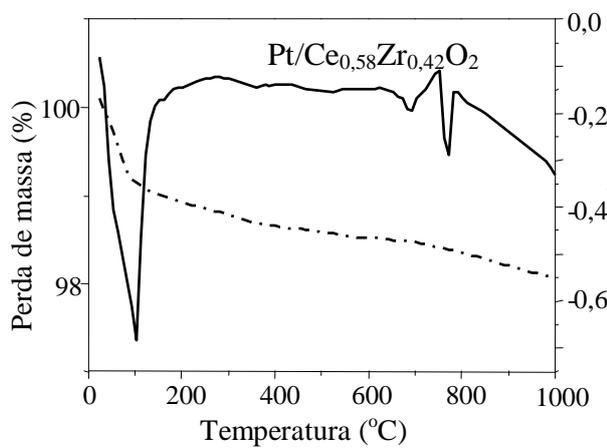
(a)

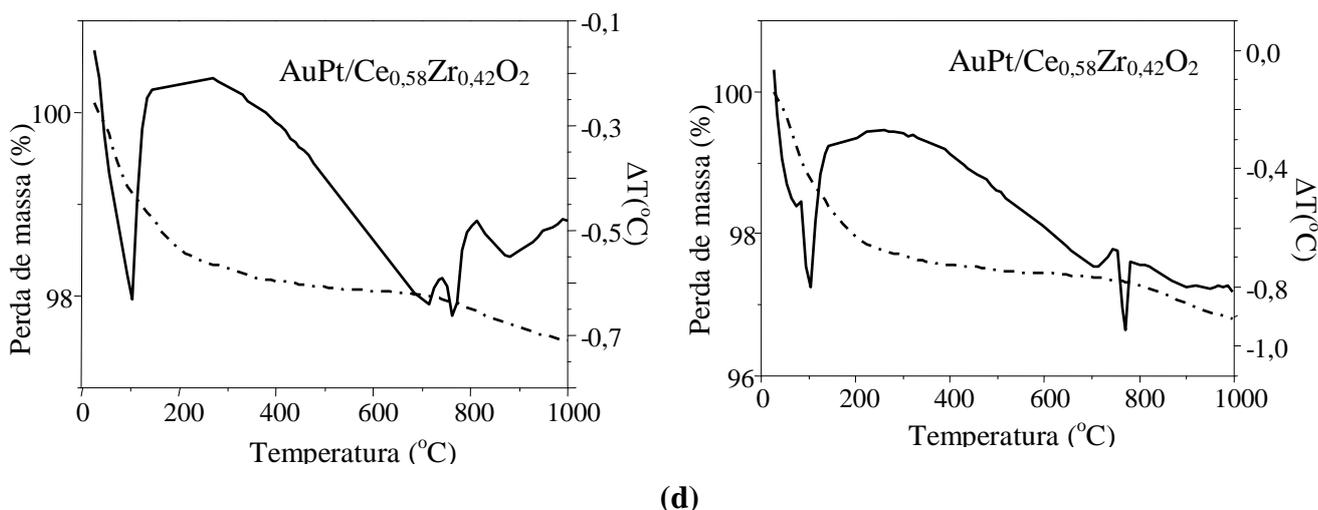


(b)



(c)





**Figura 4.3.2.** Curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em platina e (d) amostras baseadas em ouro e platina.

A curvas de DTA e TG do precursor do óxido de zircônio foram típicas de amostras submetidas à secagem a 120 °C, ocorrendo perda de massa em ampla faixa de temperatura (25-450 °C), mas, em uma única etapa. A amostra exibiu uma perda de massa em torno de 23 % da massa inicial após 1000 °C, indicando maior grau de hidratação da amostra. O pico exotérmico na região de 430 °C pode ser atribuído à cristalização do óxido de zircônio, em concordância com trabalhos anteriores [234]. No caso do óxido de cério, observa-se, também, uma perda de massa de 16 % ao final do experimento. Observa-se na curva de TG, que o processo de perda de massa ocorre em duas etapas. Desde que não foi observado pico exotérmico na curva de DTA em torno de 400 °C, a perda de massa nessa região, pode ser associada à decomposição do hidróxido de cério ( $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) indicando uma fase de céria parcialmente hidratada ( $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ou uma mistura ( $\text{CeO}_2 + \text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [222, 235]. Entretanto, uma elevada temperatura (~900 °C) é necessária para completa desidratação da amostra. A partir de 500 °C nenhum evento térmico foi observado,

indicando completa desidratação dessa amostra e formação da fase cúbica do óxido de cério [218].

Os suportes mistos (Amostras  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  e  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ ) apresentaram uma perda de massa que foi dependente da razão Ce/Zr. A maior perda de massa foi observada com o suporte  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ , enquanto o suporte  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  apresentou perda de massa em uma única etapa, na região de 35 até 350 °C, correspondente a um valor total de cerca de 3 % da massa inicial. A partir de 400 °C, não foi observada perda de massa, indicando que o aumento do teor de zircônio favoreceu a elevada estabilidade térmica do material, em concordância com a literatura [236]. Por outro lado, o suporte  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$  exibiu ainda, uma perda de massa (8 %) na faixa de 200-500 °C, correspondente à saída de água ocluída no interior do sólido durante a etapa de síntese. Nota-se, ainda, a presença de um pico exotérmico largo na região de 600-750 °C na curva de DTA, atribuído à decomposição de uma grande quantidade de material oriundos de compostos dos sais precursores empregado na preparação do material do óxido misto, provavelmente nitrato de cério e de zircônio residual [237]. Essa amostra apresentou ainda, um pico exotérmico na curva de DTA na região de 900 °C, associado a uma reorganização da estrutura com posterior formação da solução sólida de cério e zircônio [238].

Os perfis das curvas de TG-DTA das amostras baseadas em ouro indicaram que a incorporação do metal afetou a estabilidade térmica dos suportes. As amostras apresentaram uma pequena perda de massa (cerca de 4 %) em toda a extensão de temperatura investigada, sendo observada outra perda de massa em temperatura próxima de 1000 °C, correspondente a um pico exotérmico na curva de DTA, indicando um lento processo de reorganização da estrutura do sólido e/ou a formação gradual de uma nova fase do material [239]. Chang e col. [239, 240], atribuíram a presença deste pico à transição da fase monoclínica para a fase tetragonal ou cúbica do óxido de zircônio. Observa-se que, na Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>, estes

resultados estão coerentes com os resultados de DRX, uma vez que, a amostra submetida a tratamento térmico em 600 °C, apresentou também picos da fase tetragonal. Nota-se, na curva de DTA da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> a presença de um pico exotérmico em 250 °C e um outro em 770 °C. O pico em mais baixa temperatura é atribuído à decomposição de compostos residuais clorados do ácido hexacloroáurico, enquanto o pico em temperatura mais alta se deve a processos de oxidação ocorridos na amostra [206, 239, 241].

Ao se comparar os perfis das curvas de TG-DTA das Amostras Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, observa-se a presença de dois picos endotérmicos na região de temperatura baixa em 74 e 123 °C, na curva de DTA, acompanhados por uma perda de massa na curva de TG. Por outro lado, a curva da Amostra Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentou um pico exotérmico na região de 500 °C, atribuído a formação da solução sólida cério-zircônio [242]. Os dois picos exotérmicos em 733 e 870 °C, que aparecem na curva da Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> são deslocados para temperatura mais elevadas no caso da Amostra Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> (851 e 929°C), indicando que a presença do cátion zircônio favorece o processo de oxidação devido a maior mobilidade de oxigênio na rede do sólido [243]. De acordo com a literatura, o grau de oxidação depende da razão Ce/Zr [243, 241].

Nas curvas de TG-DTA das amostras baseadas em platina (Figura 4.2.3) observa-se, em todas as amostras uma menor perda de massa correspondente a um pequeno pico endotérmico em baixa temperatura nas curvas de DTA, indicando baixo grau de hidratação e ausência de material residual após impregnação com ácido hexacloroplatínico [241]. Entretanto, algumas particularidades foram observadas em cada amostra ao se comparar os perfis das curvas de TG-DTA com a dos suportes. A ausência do pico exotérmico em torno de 450 °C, na curva de DTA da Amostra Pt/ZrO<sub>2</sub>, indica uma elevada estabilidade da fase cristalina de zircônio formada. De forma semelhante ao que foi observado na curva da Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> o pico exotérmico em 950 °C, pode ser associado à transição da fase

monoclínica para a tetragonal da zircônia, favorecida pela presença de ouro, uma vez que, este comportamento não foi observado nas curva de TG-DTA do óxido de zircônio puro [234, 239].

A adição de platina ao óxido de cério (Amostra Pt/CeO<sub>2</sub>) produziu somente uma pequena perda de massa (3,5%) em uma menor faixa de temperatura (25-380 °C) na curva de TG quando comparada com o óxido de cério mássico. O pico endotérmico em 103 °C, na curva de DTA também foi deslocado para temperatura mais elevada, indicando uma maior interação entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água na superfície e o oxigênio da rede do sólido [219]. Nota-se, também, a presença de um pico exotérmico alargado na região de 800 °C ausente no suporte, atribuído a oxidação de Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup> [240].

As curvas de TG das Amostras Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentaram um percentual de perda de massa em torno de 4,5 %. Entretanto, a região de temperatura onde essa perda foi observada variou com a razão Ce/Zr, sendo deslocada para valores mais baixos (25-200 °C) no segundo caso. Observa-se, ainda, nas curvas dessas amostras, a presença de um pico exotérmico na região de 780 °C, indicando uma reorganização da estrutura do óxido misto, favorecida pela presença de platina [241, 243].

Os perfis de TG-DTA das amostras baseadas em ouro e platina apresentaram diferenças significativas quando comparadas aos suportes e às amostras monometálicas, indicando que a adição de um pequeno teor desse metal, a amostras contendo ouro, afeta a estabilidade térmica dessas amostras. A pequena perda de massa (2 %), observada em toda a extensão de temperatura investigada, indica uma elevada estabilidade térmica dessas amostras, evidenciada pelo baixo teor de água de hidratação e pouco material residual incorporado no sólido. Nota-se, que as amostras apresentaram perda de massa na faixa de 700-900 °C, correspondente a um pico endotérmico na curva de DTA, provavelmente devido à cristalização de alguma fase do material. De acordo com a literatura, este pico pode ser

---

atribuído tanto à formação de uma solução sólida, como à decomposição de nitrato de cério e nitrato de zircônio residuais [238]. Ao contrário dos demais sólidos, a Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> apresentou um aumento de massa acima de 200 °C. Desde que não foi observado pico exotérmico nessa região de temperatura, esse aumento de massa pode ser devido à oxidação de espécies de platina ou ouro.

Analisando as curvas de TG, é possível observar que o processo de decomposição das amostras ocorreu em uma ampla faixa de temperatura (25-200 °C) mas, de modo geral, com uma pequena perda de massa (1,5-5%). Isto sugere que a etapa de impregnação não conduziu a mudanças na estrutura dos suportes mas, que durante a preparação, uma pequena quantidade de água e/ou de resíduos dos precursores metálicos foi incorporada no sólido. Nesses experimentos, o comportamento exibido pelas amostras pode ser efeito das condições adotadas nos experimentos, em particular o fluxo de gás (30 ml.min<sup>-1</sup>) e tratamento em atmosfera de ar. Observa-se, também, uma pequena alteração nas curvas de TG associada a um ganho de massa pela amostra. De acordo com Skoog [206], o aumento de perda de massa observado nas curvas de TG, pode indicar a adsorção de gases na superfície da amostra ou a oxidação de espécies instáveis no sólido. Nas amostras baseadas em cério, este efeito pode ser explicado ao rápido ciclo redox Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

#### **4.4. Difração de Raios X**

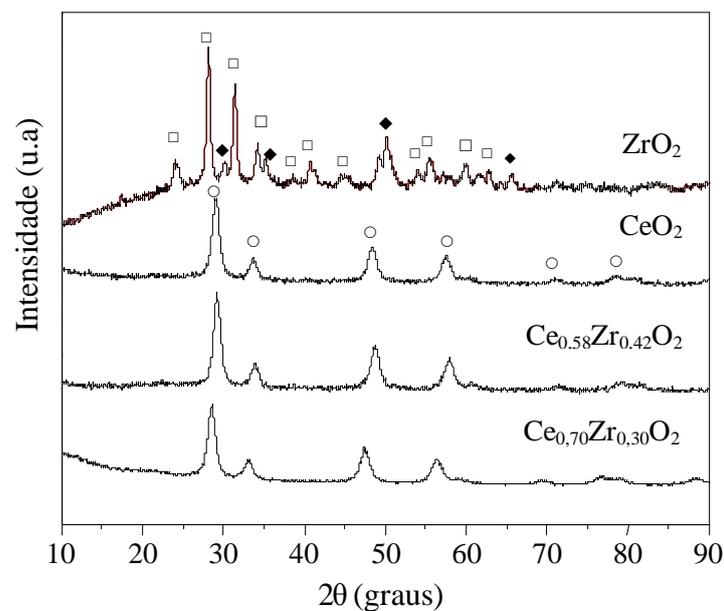
Nas Figuras 4.4.1 a 4.4.4, são apresentados os padrões de difração de raios X dos suportes e dos catalisadores baseados em ouro e/ou platina. Observa-se que a incorporação do ouro e/ou da platina não alterou o padrão de raios X dos suportes. No caso das amostras suportadas em óxido de cério, foi observada a presença da fase cúbica (JCPDS 4-0593) típica da estrutura cristalina da fluorita, com grupo espacial Fm3m, enquanto as amostras suportadas

em óxido de zircônio apresentaram uma mistura das fases monoclinica (JCPDS 13-307) e tetragonal (JCPDS 17-0923). As distâncias interplanares dos suportes são apresentadas no Anexo 1. Os difratogramas dos suportes mistos de cério e zircônio ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ), também apresentaram estrutura cúbica típica do óxido de cério, não sendo observada a formação de fases isoladas referentes ao óxido de zircônio. Os quatro picos principais, correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), indicam a formação do óxido misto de cério e zircônio com o íon  $\text{Zr}^{4+}$  substituindo o íon  $\text{Ce}^{4+}$  na rede da céria.

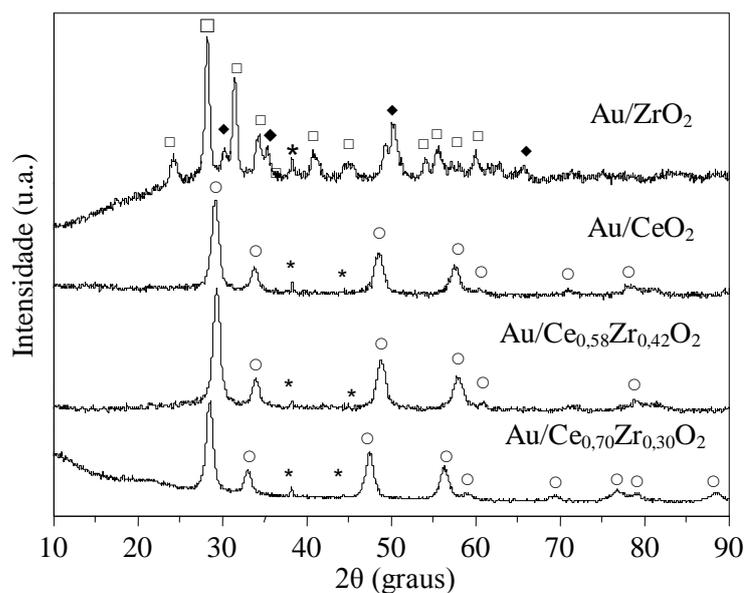
Comparando-se os difratogramas dos suportes mistos com o óxido de cério puro, observa-se um deslocamento dos picos mais intensos do óxido do cério com o aumento do teor de zircônio incorporado na rede do óxido de cério (Tabela 4.4.2, Anexo 1). No caso do suporte com teor mais elevado de zircônio (42% em mol), o deslocamento para ângulos mais altos pode ser atribuído à substituição do cátion  $\text{Ce}^{4+}$  pelo cátion  $\text{Zr}^{4+}$ , que conduz a uma diminuição dos parâmetros de célula unitária devido a uma contração da rede cristalina [246]. Essa contração é evidenciada ao se comparar o valor da distância interplanar ( $d$ ), correspondentes aos dois picos de maior intensidade ( $I$ ) do óxido de cério com o do suporte  $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  (Tabela 4.4.2, Anexo 1). Por outro lado, no suporte com teor mais baixo de zircônio (30% em mol), observou-se um deslocamento para ângulos de difração mais baixos. Isto sugere uma expansão da rede como mostrado pelos valores de  $d$ , provavelmente devido à formação do cátion  $\text{Ce}^{3+}$  (0,11 nm) de maior raio iônico que o cátion  $\text{Ce}^{4+}$  (0,097 nm), favorecida pelo processo de auto-redução  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  na superfície do sólido durante o tratamento térmico conduzido ao ar [247].

De acordo com a literatura [248], a dopagem do óxido de cério com zircônio conduz a uma substituição do cátion  $\text{Ce}^{4+}$  de tamanho maior (0,097 nm), pelo cátion  $\text{Zr}^{4+}$  de tamanho menor (0,084 nm) na rede cristalina. Isto pode ser explicado com base no número de coordenação dos cátions na rede cristalina. O óxido de zircônio possui número de

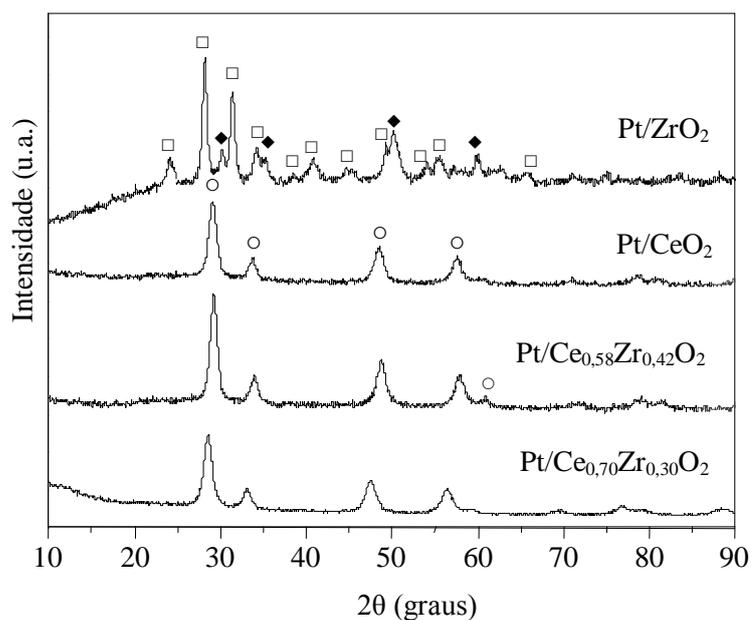
coordenação sete, enquanto o óxido de cério possui número de coordenação oito [114, 248]. A substituição do  $\text{Ce}^{4+}$  pelo  $\text{Zr}^{4+}$ , diminui o número de elementos no cristal e induz a uma tensão uniforme na rede de forma a compensar o número de coordenação oito da célula cúbica [247, 249]. Paralelamente, promove a formação de vacâncias de oxigênio e a redução de íons  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  (0,114 nm). Dessa forma, é esperada uma alteração nos parâmetros de rede, devido à segregação do óxido de zircônio ou de uma fase rica em zircônio na solução sólida dos óxidos de cério e de zircônio [247]. Isto conduz a um deslocamento dos picos de difração para outros valores.



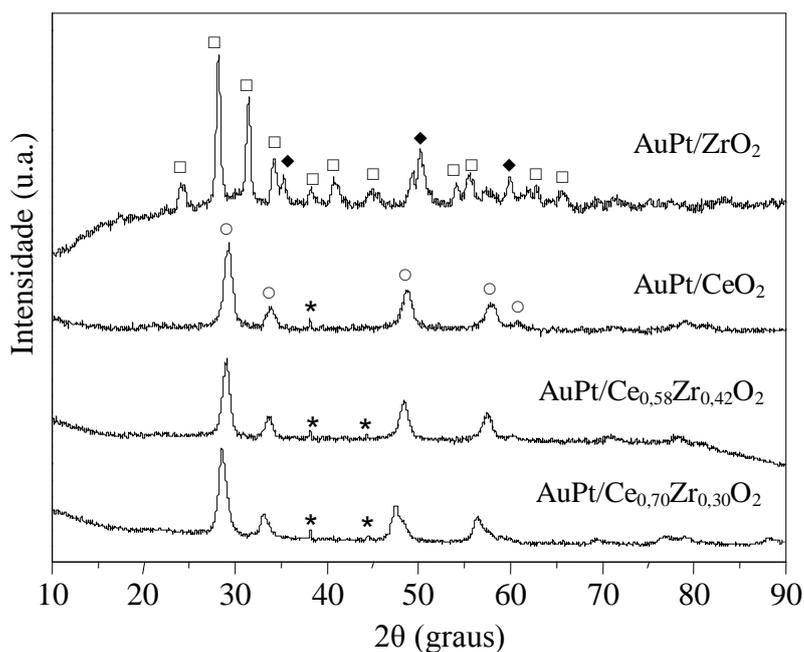
**Figura 4.4.1.** Difratomogramas de raios X dos suportes calcinados a 600 °C. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○).



**Figura 4.4.2.** Difratomogramas de raios X das amostras baseadas em ouro. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○); ouro (\*).



**Figura 4.4.3.** Difratomogramas de raios X das amostras baseadas em platina. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○).



**Figura 4.4.4.** Difratomogramas de raios X das amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○); ouro (\*).

Observa-se, nas amostras baseadas em ouro, a presença de picos na região de  $2\theta = 38^\circ$  e  $44,4^\circ$  correspondentes aos planos Au (111) e Au (200) respectivamente, característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada (f.c.c.) de partículas de ouro [129, 158]. Entretanto, nas amostras baseadas em platina, não foi detectado nenhum pico associado a esse metal, provavelmente devido à sua pequena quantidade nas amostras [244]. Notam-se, entretanto, diferenças na cristalinidade das amostras, evidenciada pela presença de picos pouco resolvidos. Isto indica que os sucessivos tratamentos térmicos diminuíram a cristalinidade dessa amostra [245].

As amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina também apresentaram curvas com picos de difração na região de  $2\theta = 38^\circ$  e  $44,4^\circ$ , correspondentes aos planos Au (111) e Au (200) do ouro metálico [129, 179]. No difratograma da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub>, esses picos

apareceram sobrepostos com os picos em  $2\theta = 38^\circ$  e  $44,4^\circ$ . Observou-se um pequeno deslocamento no valor de  $2\theta$  para ângulo de difração menor, de acordo com a composição da amostra, sendo o menor deslocamento observado com a Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. Nessas amostras, não foram observados picos de difração associados à presença de platina ou óxido de platina. Isto pode ser atribuído ao baixo teor desse metal nos sólidos, que é inferior ao limite de detecção da técnica de difração de raios X [244, 245].

Ao se comparar os difratogramas das amostras baseadas em ouro com àqueles dos suportes, observa-se que ocorreram alterações nos valores de  $d$ , após a incorporação do ouro (Tabela 4.4.3, Anexo 1). A Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> apresentou uma diminuição desse parâmetro quando comparada ao suporte Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>. Por outro lado, a Amostra Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentou somente uma pequena diminuição dos valores de  $d$ , comparada ao suporte, Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>. Isto pode ser associado a uma contração da rede cristalina, sugerindo que durante o tratamento térmico, pode ter ocorrido uma migração de parte do ouro para o interior do sólido [108, 121]. Este efeito foi mais pronunciado na amostra com o teor mais elevado de zircônio. A substituição de cátions Au<sup>3+</sup> de tamanho maior ( $r = 0,099$  nm) por cátions Ce<sup>4+</sup> de tamanho menor ( $r = 0,097$  nm) conduz a uma expansão da rede do óxido de cério [50, 176].

Por outro lado, analisando os valores das distâncias interplanares ( $d$ ) das amostras baseadas em platina (Tabela 4.4.4, Anexo 1), nota-se, que não ocorreram mudanças significativas nos valores de distância interplanar ( $d$ ), estando o deslocamento observado dentro do erro experimental da medida ( $\pm 0,05$ ). Isto indica que não ocorreram alterações (expansão/contração) na rede devido à presença da platina.

A lavagem das amostras monometálicas e bimetálicas baseadas em ouro e/ou platina com cianeto de potássio não alterou a natureza das fases de cério e zircônio formadas, bem como a estrutura dos suportes mistos de cério e zircônio, em concordância com

trabalhos anteriores [128, 130]. Os difratogramas não apresentaram picos característicos do ouro metálico, exceto a Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> que apresentou os picos correspondente aos planos (111) e (200) do ouro. Isto sugere que as partículas de ouro podem estar em tamanho abaixo do limite de detecção (< 2 nm) da técnica ou estão altamente dispersas no suporte, ou ainda que as partículas de ouro foram removidas do sólido durante o processo de lavagem; em qualquer dos casos o ouro não seria detectável por difração de raios X. De acordo Fu e col. [128] o processo de lavagem com cianeto remove as partículas de ouro em fraca interação com a superfície do suporte, sendo eficiente para remover 90% das partículas de ouro incorporadas nos suportes, mas, não remove partículas de cério e/ou zircônio.

Por outro lado, comparando-se as distâncias interplanares das amostras, antes e após lavagem com cianeto de potássio, nota-se um aumento nesses valores, atribuído ao processo de expansão da rede (Tabela Anexo 1). Este efeito sugere uma migração do ouro para o interior do sólido, favorecida pela lavagem e posterior tratamento térmico a 400 °C, como verificado em outros trabalhos [128, 130, 158], uma vez que a substituição de cátions Au<sup>3+</sup> (r= 0,099 nm) por cátions Ce<sup>4+</sup> (r= 0,097 nm) causa uma expansão da rede do óxido de cério. Entretanto, é possível que uma parte dos cátions Ce<sup>4+</sup> tenha sido reduzida a Ce<sup>3+</sup> pelo cianeto de potássio [50]. Assim, a expansão na rede pode ser atribuída tanto à presença de cátions Au<sup>3+</sup> como de Ce<sup>3+</sup> [50, 65].

As distâncias interplanares (d) das amostras baseadas em ouro e platina antes e após lavagem com cianeto de potássio são mostradas na Tabela 4.4.7 (Anexo 1). Observa-se um aumento desse parâmetro após o processo de lavagem, indicando uma expansão da rede, provavelmente devido à migração de espécies de ouro e/ou platina para o interior do sólido.

A Tabela 4.4.1 apresenta o valor do diâmetro médio de partículas de ouro calculado a partir da equação de Scherrer. O tamanho médio estimado das partículas de ouro foi de 13-30 nm calculado tomando-se como referência o pico (111) do ouro [158, 247]. Nota-

se que o emprego do óxido de zircônio favoreceu a formação de partículas menores, quando comparado ao óxido de cério e aos suportes mistos cério-zircônio.

**Tabela 4.4.1.** Diâmetro médio das partículas de ouro ( $d_{Au}$ ) obtidas pela Equação de Scherrer.

Amostras	$d_{Au}$ (nm)
Au/ZrO <sub>2</sub>	13
Au/CeO <sub>2</sub>	23
Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	26
Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	30

#### 4.5. Medidas de Área Superficial Específica

Na Tabela 4.5.1 são mostrados os valores de área superficial específica dos suportes e das amostras contendo platina. Nota-se que o óxido de cério apresentou a área superficial específica mais elevada, enquanto o óxido de zircônio apresentou o valor mais baixo. Isto está relacionado à natureza desses óxidos, assim como aos diferentes métodos de preparação empregados. Comparando-se as áreas superficiais específicas dos suportes mistos (Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) entre si, observa-se uma diminuição deste parâmetro com o aumento do teor de zircônio no suporte. Entretanto, quando se compara o suporte Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> com o óxido de cério, não se observa mudanças significativas na área superficial específica do suporte com a introdução de um baixo teor de zircônio, sugerindo que essa razão Ce/Zr não altera a estabilidade do suporte. Este resultado está em concordância com resultados encontrados por outros autores [250], que observaram a estabilização da área superficial específica da céria com a introdução de um pequeno teor de zircônia na rede.

Isto pode ser associado ao efeito de cooperação do cátion dopante com os cátions da rede da estrutura cúbica, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio estabilizando energeticamente a rede [248, 249].

**Tabela 4.5.1.** Áreas superficiais específicas (Sg) dos suportes e das amostras baseadas em platina, calcinadas a 600 °C.

Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )*	Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )*
ZrO <sub>2</sub>	37	Pt/ZrO <sub>2</sub>	51
CeO <sub>2</sub>	125	Pt/CeO <sub>2</sub>	87
Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	60	Pt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	49
Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	118	Pt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	125

\*Erro= ± 10 %

Por outro lado, quando a composição cério-zircônio no suporte foi próxima à estequiométrica (Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>), houve uma redução significativa na área superficial específica, indicando que uma concentração mais alta de cátions Zr<sup>4+</sup> conduz à diminuição da área superficial específica [176]. Isto pode ser associado a uma distorção do oxigênio da subrede que causa uma redução de volume na solução sólida quando comparada ao óxido de cério não substituído. A presença de uma maior proporção de cátions de menor tamanho (Zr<sup>4+</sup>) favorece a formação de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio e contribui para o fenômeno de contração da rede devido rápido ciclo redox desses materiais [248, 250].

A Tabela 4.5.1 também apresenta os valores de área superficial específica das amostras baseadas em platina. A Amostra Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> exibiu área superficial específica mais elevada quando comparada aos demais sólidos. Observa-se que as Amostras Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> exibiram um aumento da área superficial específica com a adição da platina, sugerindo uma diminuição no tamanho das partículas nessas amostras ou um aumento da porosidade [246, 251]. Um efeito contrário foi observado nas Amostras Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>, que exibiram uma diminuição desse parâmetro em concordância com outros autores [244, 252]. Este comportamento pode ser atribuído ao bloqueio dos poros pela platina. Isto indica que estes sólidos foram mais susceptíveis à sinterização, após a incorporação do metal devido à etapa de recalcinação do suporte.

As áreas superficiais específicas dos sólidos contendo ouro são mostradas na Tabela 4.5.2. Observa-se que a adição desse metal aos suportes (Amostras Au/CeO<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) diminuiu a sua área superficial específica. Este efeito pode ser atribuído ao bloqueio dos poros da amostra pelo metal, em concordância com resultados encontrados por outros autores [176, 164]. Entretanto, não foi observada uma relação direta desse parâmetro com o teor de ouro presente na amostra. Por outro lado, com as Amostras Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,40</sub>O<sub>2</sub> foi observado um aumento de área superficial específica com a incorporação do ouro, sugerindo que o tamanho de partícula do metal afeta o valor desse parâmetro [130]. Este efeito tem sido observado por outros autores com amostras de platina suportada em zircônio [245].

**Tabela 4.5.2.** Áreas superficiais específicas (Sg) das amostras monometálicas baseadas em ouro e bimetálicas baseadas em ouro e platina.

Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Au/ZrO <sub>2</sub>	41	AuPt/ZrO <sub>2</sub>	34
Au/CeO <sub>2</sub>	59	AuPt/CeO <sub>2</sub>	56
Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	86	AuPt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	53
Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	61	AuPt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	55

A Tabela 4.5.2 apresenta ainda, os valores de áreas superficiais específicas das amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina. Como esperado, o processo de recalcinação e/ou calcinação em temperatura elevada, conduziu a uma diminuição da área superficial específica do material em relação ao valor encontrado com os suportes. Naknam e col. [169] encontraram que catalisadores bimetálicos preparados pelo método convencional de impregnação, resultava em catalisadores contendo partículas segregadas de ouro e platina. Este efeito foi mais pronunciado na Amostra AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>, enquanto na Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> praticamente não houve alteração desse parâmetro. Isto indica que o efeito da adição de platina na área superficial específica de catalisadores baseados em ouro foi menos significativa quando estes são depositados em óxido de cério. Em concordância com a literatura, catalisadores baseados em cério e óxidos mistos de cério e zircônio, preparados pelo método de impregnação, foram mais susceptíveis ao processo de sinterização, devido à formação de partículas com tamanhos maiores [176, 164]. Porém, quando se compara a área superficial específica desses materiais entre si, não se observam mudanças significativas desse

parâmetro, exceto a Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> que apresentou área superficial específica mais baixa. Observa-se que a incorporação do ouro e/ou platina à zircônia conduziu a um aumento de área superficial específica desses materiais, enquanto nas amostras baseadas em cério e óxidos mistos de cério e zircônio ocorreu um efeito contrário.

#### 4.6. Redução à Temperatura Programada

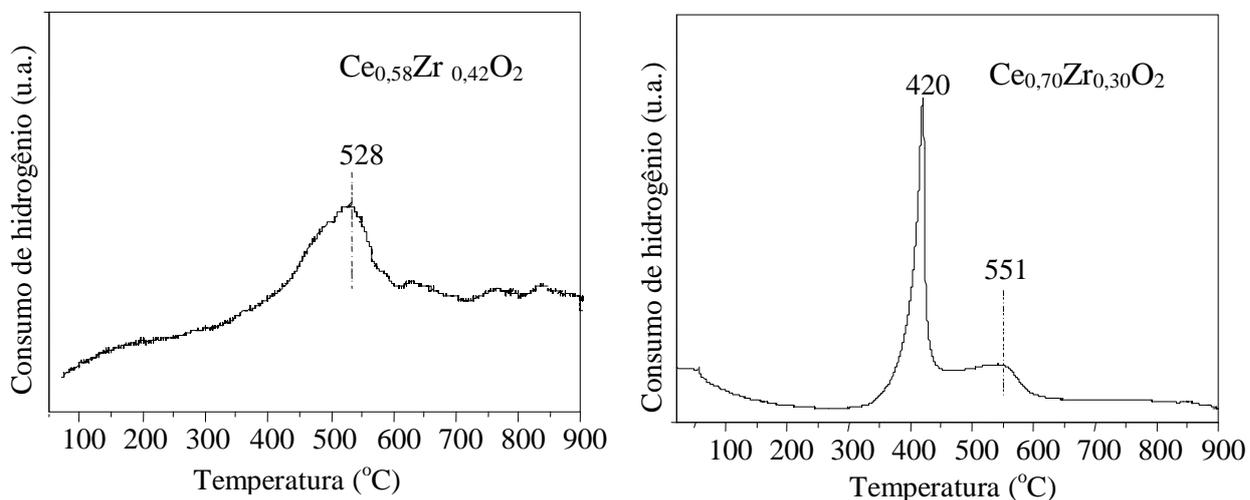
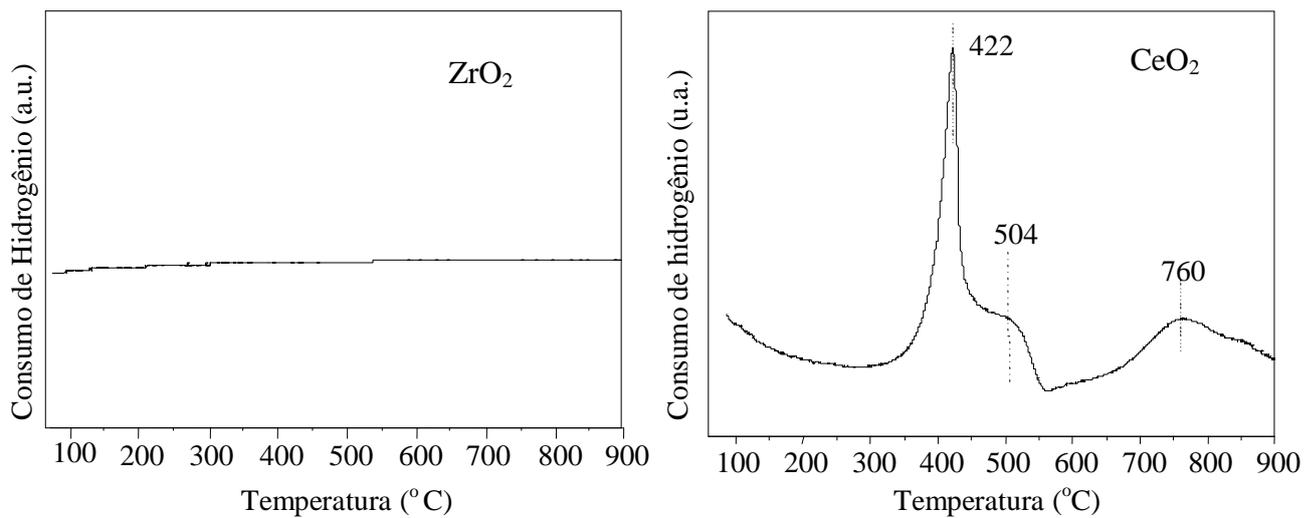
As curvas de redução à temperatura programada dos suportes são mostradas na Figura 4.6.1(a). O perfil de TPR do óxido de zircônio puro não apresentou pico de redução, em concordância com trabalhos anteriores [234, 227]. Por outro lado, o óxido de cério apresentou dois picos de redução; o primeiro, em 400 °C, pode ser atribuído à redução de espécies de oxigênio (ânions O<sub>2</sub><sup>-</sup> e O<sup>-</sup>) na superfície do óxido de cério [83, 228]. Nota-se também um ombro em torno de 500 °C, relacionado à a difusão de vacâncias aniônicas da superfície para o interior do sólido [253]. É conhecido [253] que a intensidade deste pico está associada com a quantidade de ânions oxigênio, ancorados na superfície de íons Ce<sup>4+</sup> e depende fortemente da área superficial específica do sólido. O segundo pico, em torno de 760°C, corresponde à redução do oxigênio mássico e à formação de íons cério em mais baixo estado de oxidação (Ce<sup>3+</sup>) [11, 47]. Damayanova e col. [223] atribuíram ao pico em temperatura mais alta à completa redução dos íons Ce<sup>4+</sup> em Ce<sup>3+</sup>, pela remoção de ânions O<sup>2-</sup> da rede e à formação do óxido de cério (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

De acordo com Ricote e col [251] o processo de redução da céria ocorre tipicamente em duas etapas, começando com a redução dos cátions Ce<sup>4+</sup> nas camadas externas e difunde-se pelo interior do sólido onde ocorre à redução dos cátions Ce<sup>4+</sup> nas camadas internas. A redução na superfície ocorre em temperatura mais baixa (400-500 °C) enquanto a redução no interior do sólido (*bulk*) ocorre em temperatura mais elevada, acima de 700 °C. A redução na superfície pode envolver vários fenômenos, tal como, liberação de espécies

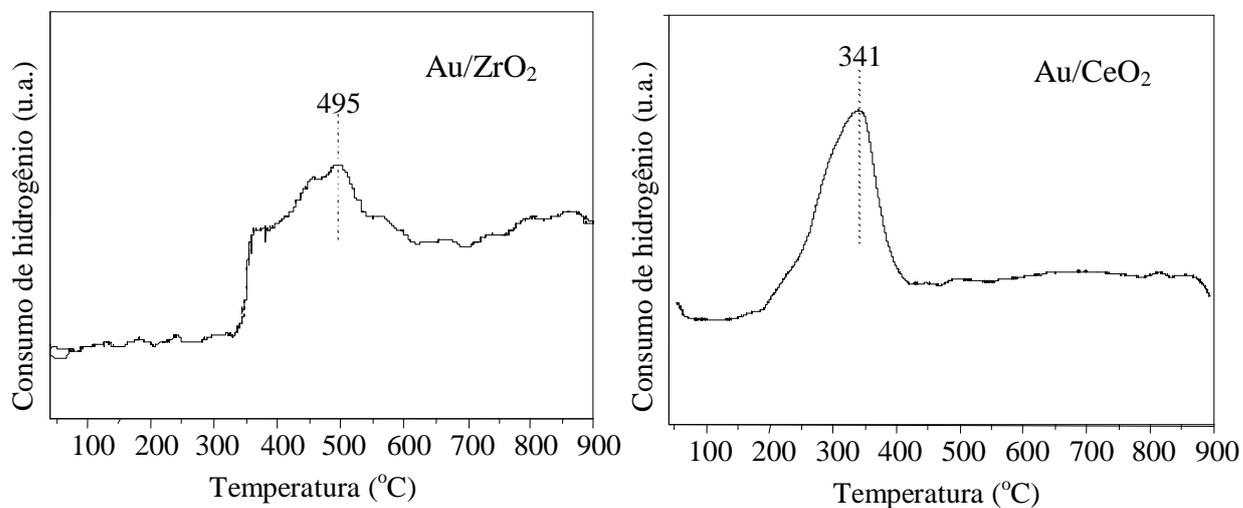
carbonato na superfície, redução do  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  e formação de grupos hidroxila ancorados em ponte na superfície [164, 247]. Este último pode ocorrer através da formação de vacâncias de oxigênio pela adsorção dissociativa de água [253].

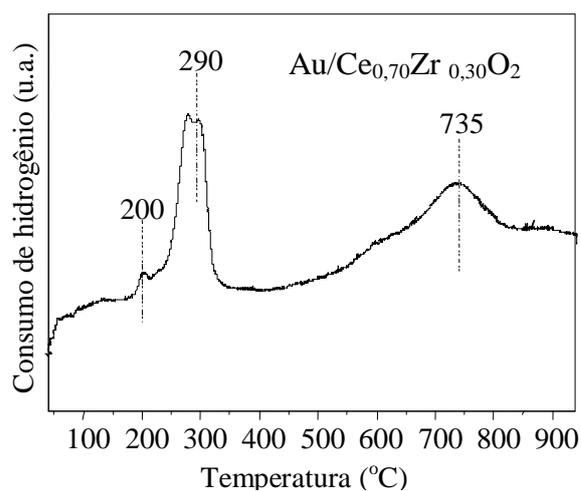
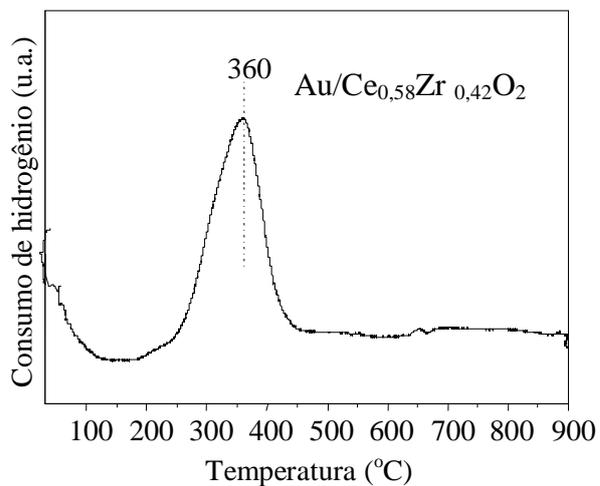
Os perfis de TPR dos óxidos mistos de cério e zircônio diferiram daquele do óxido de zircônio e do óxido de cério. Observou-se que o suporte  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  exibiu uma curva com um pico de redução centrado em 540 °C, indicando que o processo de redução nessa amostra ocorre em uma única etapa, o que é típico de uma solução sólida. Os picos em 420 e 551 °C, no perfil de TPR do suporte  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ , são atribuídos ao processo de redução dos íons  $Ce^{4+}$  em  $Ce^{3+}$ , na superfície e no interior do suporte, respectivamente. Isto indica que a formação da solução sólida de cério e zircônio favorece a redução no interior do suporte, sugerindo que a composição química de suportes mistos influencia a redutibilidade de sítios  $Ce^{4+}$  [83].

É conhecido [114], que a redutibilidade de soluções sólidas  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  depende fortemente da razão Ce/Zr na estrutura do material. A mobilidade de oxigênio é favorecida, em relação a sistemas em que o oxigênio ocupa suas posições previstas na rede cristalina. Assim, o grau de redução é um parâmetro que pode ser relacionado à quantidade de oxigênio termodinamicamente disponível em dada temperatura [253]. A adição de zircônio à rede da céria facilita o transporte de oxigênio do interior para a superfície do sólido. Dessa forma, conduz a um deslocamento no pico relacionado à redução na superfície para uma temperatura mais baixa com o aumento do teor de zircônio no óxido [83, 114]. Ao se comparar o perfil de TPR dos suportes entre si, observa-se um importante efeito promocional nas propriedades redutoras dos suportes devido à incorporação do cátion  $Zr^{4+}$ , que causa um deslocamento do primeiro pico de redução para temperatura mais baixa.

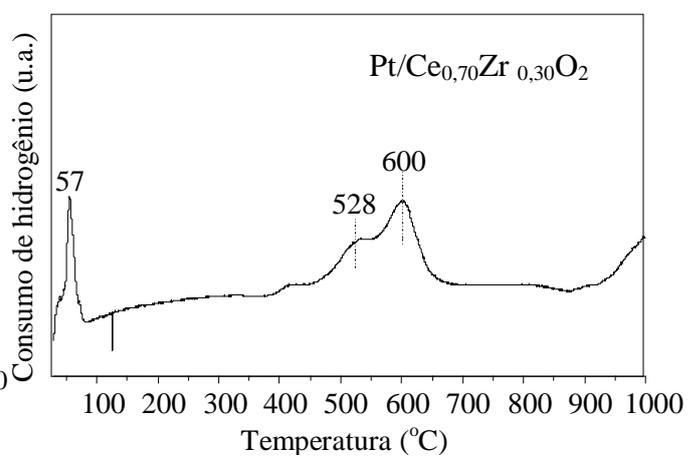
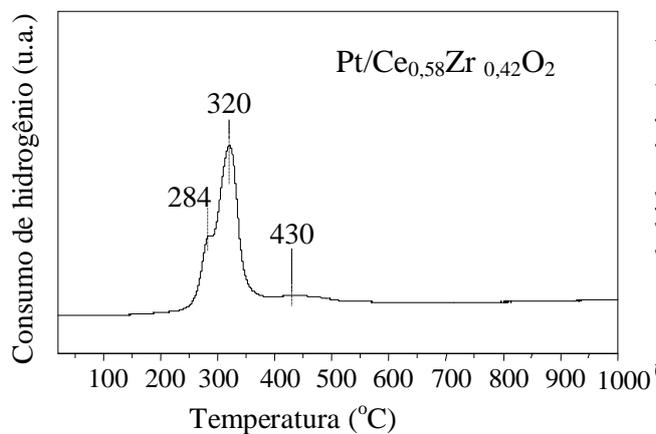
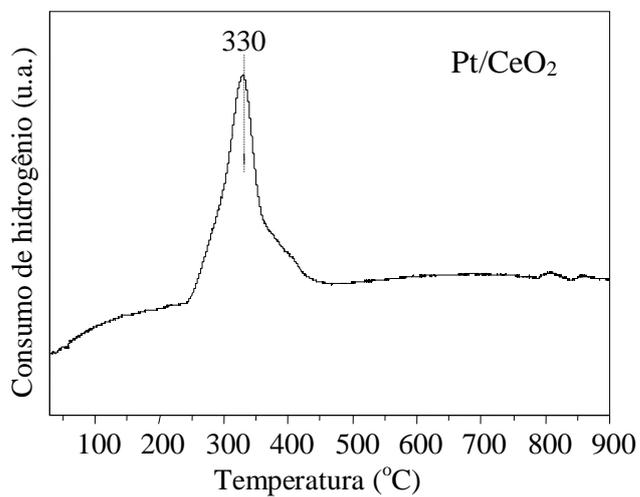
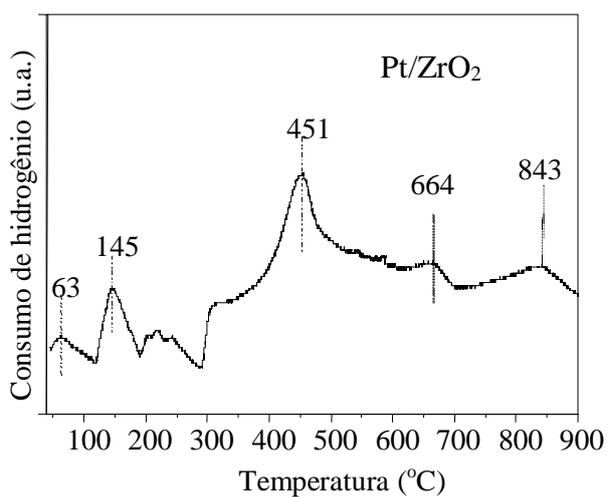


(a)

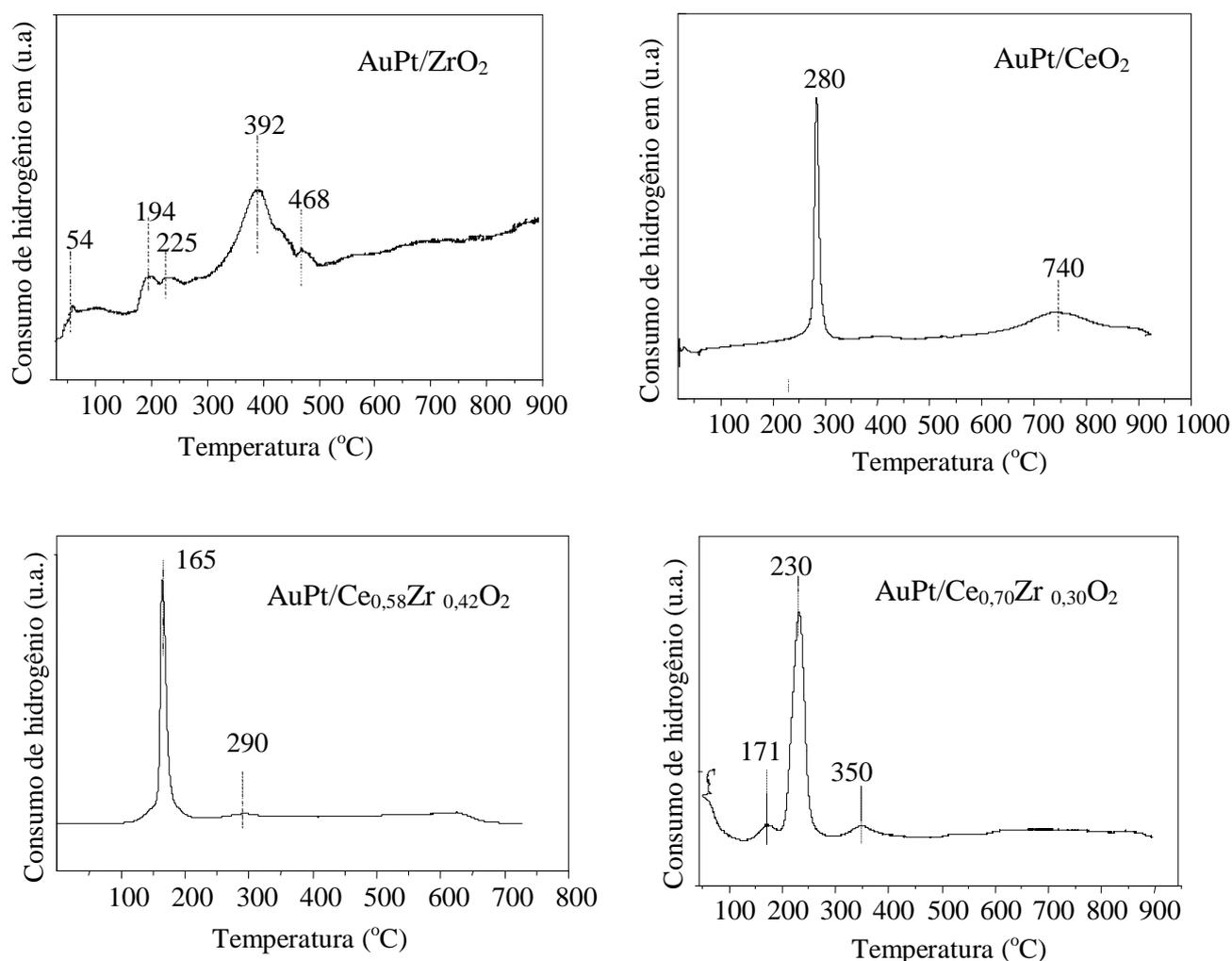




(b)



(c)



(d)

**Figura 4.6.1.** Perfis de redução à temperatura programada das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em platina e (d) amostras baseadas em ouro e platina.

Os perfis de redução à temperatura programada das amostras baseadas em ouro são mostrados na Figura 4.6.1(b). Observa-se que o processo de redução na Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> inicia-se em torno de 350 °C dando início a formação de um pequeno pico em 454 °C e um pico principal com máximo em 495 °C, que podem ser atribuídos à redução de espécies oxigênio nas vizinhanças de nanopartículas de ouro e a redução de cátions Zr<sup>4+</sup> a Zr<sup>3+</sup> nas

vizinhanças dessas nanopartículas, respectivamente [120, 176, 254]. Nota-se também, a presença de outros picos de menor intensidade em 564, 670 e 798 °C. Isto indica que a redução nessa amostra ocorre lentamente e em várias etapas, tendo início nas bordas de partículas situadas na superfície e então, difundindo-se através do sólido. Este comportamento peculiar dessa amostra pode ser atribuído às condições experimentais empregadas durante experimento de TPR e a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra, ou ainda à presença de partículas com diferentes tamanhos. O processo de redução de catalisadores de ouro suportado em zircônio foi investigado por vários autores [66, 120, 176, 254]. A adição do ouro aumenta a remoção de espécies oxigênio na superfície da zircônia, devido à maior interação dessas espécies com as partículas de ouro que com os cátions zircônio. Este efeito conduz a um aumento de defeitos na estrutura do sólido aumentando a sua redutibilidade.

As Amostras Au/CeO<sub>2</sub> e Au/C<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> apresentaram um pico na região de 200-450 °C, indicando que o processo de redução ocorre em uma única etapa, promovido pela presença das espécies de ouro [255]. Nota-se, entretanto, um deslocamento do máximo do pico no perfil de TPR para temperatura mais baixa (432 °C) no caso da Amostra Au/C<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>, indicando uma menor interação entre as espécies de ouro e o suporte [158]. Observa-se, também, um deslocamento desse para temperatura mais baixa, quando comparado ao suporte C<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> (540 °C), evidenciando o efeito promotor do ouro. Por outro lado, a Amostra Au/C<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentou três picos no perfil de redução. O primeiro pico, em 200 °C, pode ser atribuído à redução de espécies Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [163, 173]. O segundo pico, em torno de 290 °C, está associado à redução de espécies oxigênio (ânions O<sup>2-</sup> e O<sup>1-</sup>) na superfície e ou à redução dos cátions Ce<sup>4+</sup> na superfície do óxido misto, promovida pelas partículas de ouro nas vizinhanças. Por outro lado, o terceiro pico, com máximo em 735 °C, é atribuído à redução de oxigênio mássico e à formação de cátions Ce<sup>3+</sup> nas camadas mais internas do sólido [158, 176]. Em estudos anteriores [47, 163], observou-se que as diferenças

na forma e na posição dos picos, nas curvas de redução dos catalisadores de ouro suportados, dependem do teor do metal nas amostras, bem como ao tipo de interação entre as espécies de ouro e os suportes. Em catalisadores suportados, a adição de um metal facilita a etapa de redução na camada da superfície, pela redução do metal e spillover do hidrogênio do metal na superfície do óxido, resultando na formação direta de grupos hidroxila em ponte [120, 164].

Comparando-se o perfil de TPR dos suportes com aqueles das amostras baseadas em ouro, observa-se um deslocamento do primeiro pico de redução para temperatura mais baixa [176, 254]. Wang e col. [158], propuseram que esse efeito promotor é consequência de uma diminuição da força de interação do oxigênio da superfície associado ao óxido misto. Sabe-se que os cátions ouro podem ocupar sítios vazios na rede da céria. Isto resulta na formação de vacâncias de oxigênio que aumentam a redutibilidade e a mobilidade na rede. Paralelamente, o ouro causa uma diminuição na força da ligação M-O na superfície dos átomos de ouro adjacentes a átomos de cério [176].

As curvas de redução das amostras baseadas em platina são mostradas na Figura 4.6.1(c). Observa-se que a presença de pequenas quantidades de platina na amostra promoveu a redução do oxigênio da superfície como evidenciado pelo deslocamento do pico de redução para temperatura mais baixa. Este efeito está associado à redução da platina e à adsorção reversível do hidrogênio (*spillover*) das partículas metálicas na superfície do óxido, resultando na formação de grupos hidroxila ligados diretamente à céria [251]. No perfil de TPR da Amostra Pt/ZrO<sub>2</sub>, observou-se a presença de picos em 63, 145, 451, 664 e 843 °C. O primeiro pico em 63 °C pode ser atribuído à redução de uma pequena quantidade de platina na superfície do suporte, provavelmente sítios oxidados isolados. O pico em 145 °C é atribuído à redução do óxido de espécies oxiclорadas de platina, enquanto aquele em 451 °C está associado à redução de platina em interação com o suporte. Por outro lado, o pico em 664 °C é devido à redução do óxido de zircônio promovido pela presença da platina, associada ao

processo de *spillover* do hidrogênio, em concordância com a literatura [255, 256]. A redução de cátions zircônio em camadas mais internas foi observada em 843 °C. Por outro lado, a Amostra Pt/CeO<sub>2</sub> apresentou somente um pico de redução assimétrico na região de 240-440°C, com um máximo em 330 °C, indicando que a redução ocorreu em uma única etapa, ao contrário do que se observou no óxido de cério mássico. Este pico alargado pode ser atribuído à redução simultânea de espécies de platina (PtO<sub>x</sub>) e de céria com principal contribuição deste último [173, 256].

O perfil de redução da Amostra Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> apresentou um pico em 320 °C, atribuído à redução do óxido de platina, PtO<sub>2</sub> e um outro pico em temperatura mais alta com máximo em 420 °C, associado a redução do Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, promovido pela presença da platina. Esta amostra apresentou também um ombro em torno de 284 °C. De acordo com a literatura [114, 253], o processo de redução ocorre inicialmente na superfície das partículas, com baixo consumo de hidrogênio e então se difunde através do interior do sólido completando o processo de redução do material. Este efeito está relacionado com a presença de partículas com tamanho homogêneo e com a dispersão do metal no suporte. Assim, pode se inferir que a presença do pico, em 289 °C, indica a redução da superfície das partículas [257]. Nota-se, um deslocamento dos picos referentes ao processo de redução da céria na superfície e no interior do sólido para temperaturas mais baixas, comparados ao perfil de redução do suporte. Isto indica que a presença da platina aumentou a redutibilidade do suporte.

O processo de redução da Amostra Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> conduziu ao aparecimento de três picos de redução. O primeiro, em 57 °C, pode ser associado à redução de espécies PtO<sub>x</sub>. O pico de redução na região de 407 °C, pode ser associado à redução de espécies Ce<sup>4+</sup> na interface Ce/Pt catalisada pela platina que, devido ao aumento da interação metal-superfície, desloca o pico de redução para temperatura mais alta [243, 256]. Nota-se, também, um ombro em torno de 528 °C, atribuído à redução do óxido de platina (PtO) e/ou à redução de espécies

$Ce^{4+}$  na superfície do óxido misto céria-zircônia promovido pela presença da platina [82, 83, 173]. Por outro lado, o pico em torno de 600 °C está relacionado à redução de espécies  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  pela remoção de ânions  $O^{2-}$  na rede com formação do óxido  $Ce_2O_3$  [256, 258]. Nota-se, também, a presença de um pico na região de 950 °C, devido à redução massiva (*bulk*) de cátions Zr. Observa-se ao se comparar o perfil de redução do suporte com a amostra após impregnação, uma diminuição e um alargamento do pico de redução em temperatura mais baixa com a presença da platina, indicando que a redução ocorre em maior extensão na superfície e lentamente no interior do sólido. Este efeito pode ser relacionado à área superficial específica mais elevada apresentada por esta amostra, em concordância com resultados encontrados por outros autores [256].

Estudos anteriores [103, 158, 251] indicaram que o aumento do teor de zircônio na rede do óxido de cério aumenta a capacidade de redução do cério. Com efeito, tem sido verificado [244, 246] que a adição de zircônio facilita a redução do óxido de cério mássico devido ao aumento da concentração de defeitos na estrutura do material e, conseqüentemente, da mobilidade de oxigênio. Durante o processo de redução o oxigênio é consumido na superfície do material gerando vacâncias. Os átomos de oxigênio difundem a partir da estrutura em direção à superfície, ao mesmo tempo em que as vacâncias migram em sentido oposto, permitindo então que a redução ocorra mais extensivamente quando comparada ao óxido de cério puro.

Por outro lado, estudos realizados por Mortola e col. [253] indicaram que o aumento do tamanho de partícula de óxidos mistos de cério e zircônio diminui a redutibilidade do suporte. Dessa forma, em catalisadores de platina suportados em óxido de cério e zircônio, aumento do tamanho das partículas diminui o contato entre a platina e o suporte misto diminuindo a redutibilidade do catalisador e limita a difusão de oxigênio do interior para a superfície dessas partículas.

---

Os perfis de TPR das amostras baseadas em ouro e platina são mostrados na Figura 4.6.1.(d). Ao contrário do observado com o catalisador monometálico de ouro suportado em zircônio, a Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> apresentou cinco picos de redução na região de 30-500 °C. O primeiro deles, em 54 °C, pode ser atribuído à redução de oxigênio adsorvido na superfície de uma fase rica em ouro. O pico em 194 °C pode ser atribuído à redução de complexos oxiclrorados dos metais ouro e platina na superfície da zircônia, tal como [MOxCly]<sub>s</sub> e a espécies metálicas [256]. Nota-se, ainda, a presença de três picos de redução em 225, 392 e 468 °C, correspondente à formação de três espécies distintas de platina reduzida [104, 173, 256]. O pico em 225 °C pode ser atribuído a redução da espécie AuO à espécie Au<sup>0</sup>, em discordância com os resultados de DRX que não revelaram a presença de espécies oxidada de ouro, mas, somente picos atribuídos à presença de ouro metálico. O pico em 392 °C está associado à redução de espécies de óxidos de platina e/ou ouro em regiões isoladas [104, 173]. O pico em 468 °C é referente à redução parcial de espécie Zr<sup>4+</sup> à espécies Zr<sup>3+</sup> na superfície do suporte [254].

No perfil de redução da Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub>, é possível observar a presença de um pico intenso e estreito em 280 °C e um pico alargado, com máximo em 740 °C, associados à redução na superfície e no interior do óxido de cério, respectivamente. O deslocamento do máximo do primeiro pico de redução para temperatura mais baixa, quando comparado ao cério mássico, indica que o metal facilita a redução na superfície do suporte. Observou-se, também, um pequeno deslocamento do máximo do segundo pico para temperatura mais baixa, indicando que a presença do metal na superfície possui pouco efeito na redução das espécies no interior do suporte. De acordo com o modelo cinético, o processo de redução em temperaturas altas é controlado pela baixa difusão das vacâncias de oxigênio criadas na superfície do óxido que é favorecida pela interação metal-céria [103, 253]. Por outro lado, a céria pode conduzir a uma diminuição da temperatura de redução de espécies oxidadas de

platina, que ocorrem em temperaturas mais baixas que a redução na superfície da céria. Assim, o perfil e a intensidade do primeiro pico de redução, correspondem à redução de espécies oxidadas de platina ( $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{PtO}_2$ ) a platina metálica [173, 259], enquanto o pico em temperatura mais elevada indica a redução do óxido de cério no interior do suporte.

No perfil de TPR da Amostra  $\text{AuPt/Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  foi observada a presença de um pico simétrico em 163 °C, associado à redução simultânea de espécies de platina e de cério com maior contribuição da espécies de platina. O deslocamento deste pico para temperatura mais baixa, quando comparada à amostra baseada em céria, sugere uma relação entre as propriedades redox e a estrutura, em óxidos mistos de cério e zircônio. Observou-se, também, a presença de um pico de redução em 290 °C, associada à redução de cátions  $\text{Ce}^{4+}$  na camada mais interna do suporte nas vizinhanças dos cristais de platina [258]. A Amostra  $\text{AuPt/Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  apresentou três picos de redução com máximos em 171, 230 e 350 °C. O primeiro deles pode ser atribuído à redução de espécies de oxigênio nas vizinhanças de sítios isolados de platina na superfície do suporte [256, 259]. O segundo pico é atribuído à redução simultânea de espécies de platina na superfície ou parte de platina introduzida na rede da céria e espécies de cério na superfície, enquanto, o terceiro relaciona-se à redução de espécies  $\text{Ce}^{4+}$  na superfície. A ausência de picos relacionados à redução de espécies de ouro indica que esse metal está presente na amostra na forma reduzida. Em concordância a com literatura, temperaturas de calcinação alta de catalisadores de ouro suportado levam a completa redução do ouro à forma de partículas metálicas [66].

Comparando-se perfis de TPR das amostras monometálicas com as bimetálicas, observa-se que ocorreram mudanças significativas com a adição da platina. Comparando-se os perfis de redução das amostras bimetálicas com resultados da literatura [259, 260], nota-se, que estes são típicos de amostras preparadas pelo método da impregnação, sugerindo fortemente que a incorporação de um pequeno teor de platina a amostras contendo ouro

favorece a redução na superfície do catalisador em detrimento da redução nas camadas mais internas do sólido. Isto sugere uma concentração de metal mais elevada na superfície que no interior do sólido. Por outro lado, os perfis de redução das amostras monometálicas baseadas em ouro indicam uma predominância da redução no interior do sólido (*bulk*), promovida pela presença do ouro na rede dos suportes, uma vez que as alterações nos valores das distâncias interplanares dessas amostras, obtidas pelo DRX sugerem que o ouro penetrou na rede do suporte. Este efeito foi mais pronunciado nas amostras baseadas em suportes mistos.

#### ***4.7. Espectroscopia no Infravermelho do Monóxido de Carbono Adsorvido***

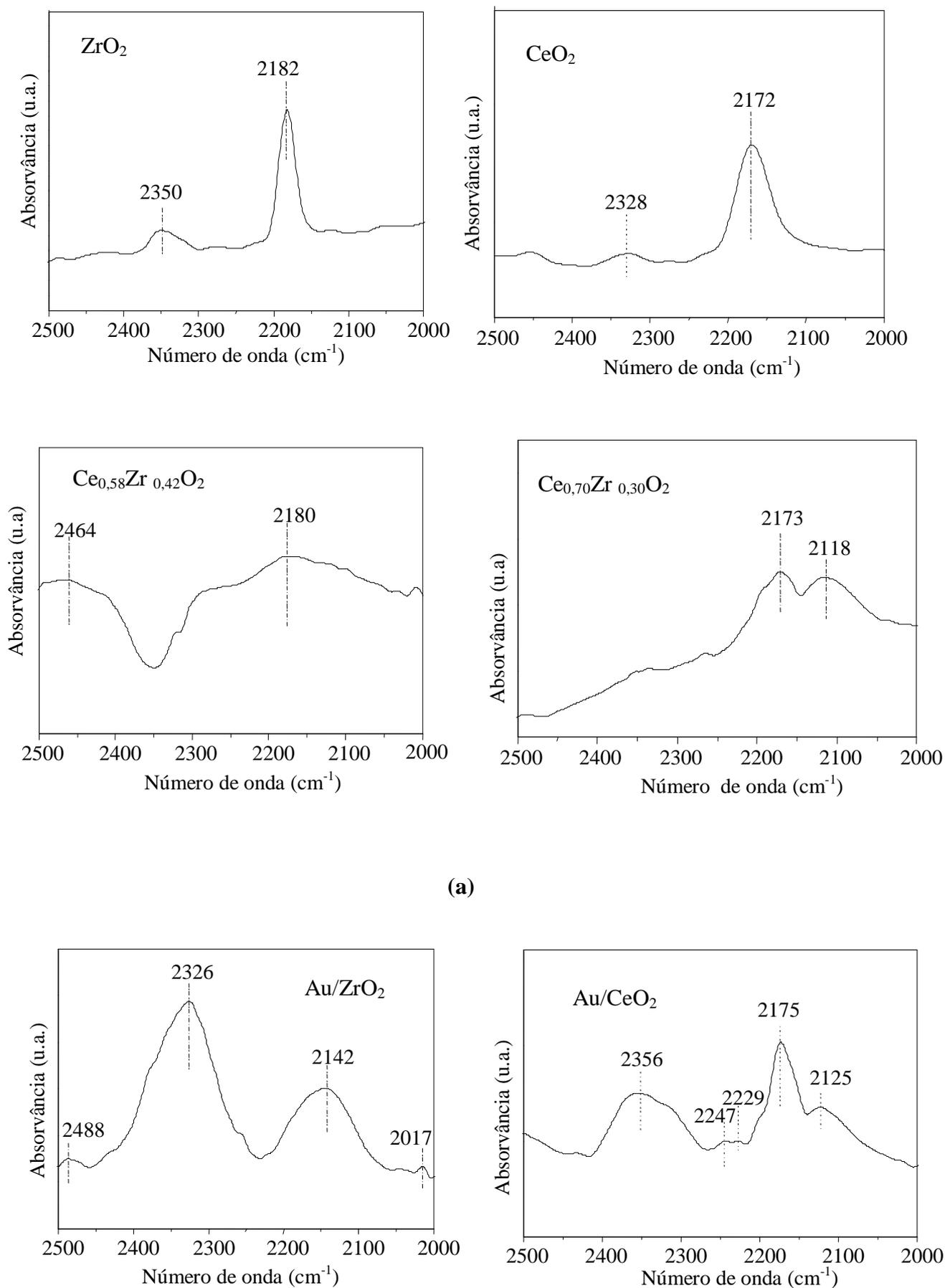
As Figuras 4.7.1 a 4.7.4 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho da molécula de monóxido de carbono adsorvida sobre os suportes e catalisadores, reduzidos em atmosfera de hidrogênio, na região de 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$ . O monóxido de carbono é considerado uma molécula sonda importante na caracterização de óxido de cério mássico e suportado devido à sua forte interação com espécies de cério presentes na superfície dos óxidos [261].

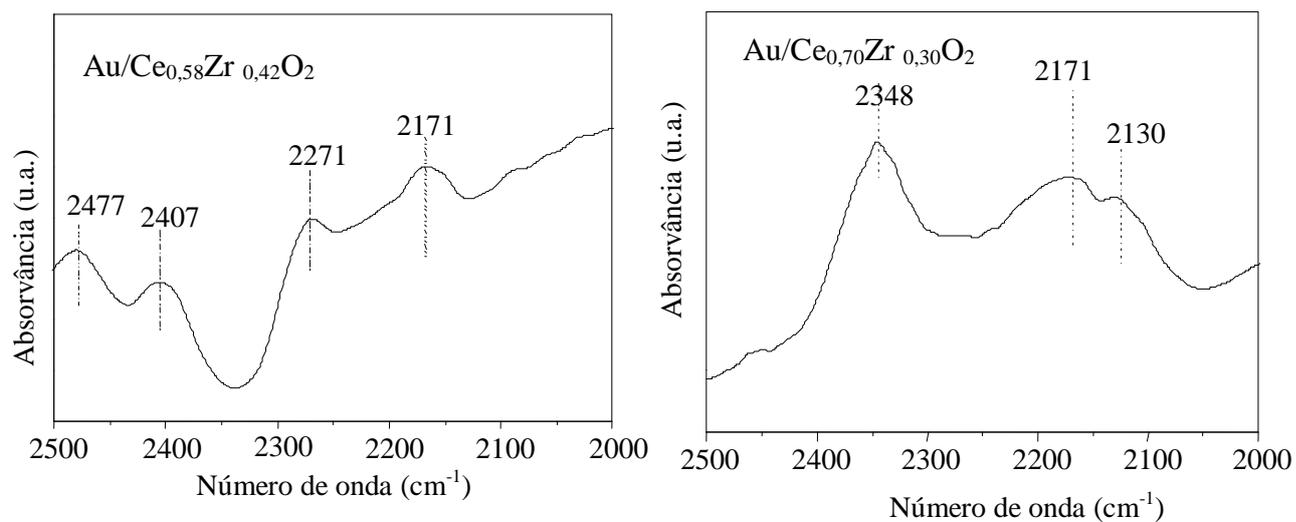
Nesse experimento a adsorção de monóxido de carbono, à temperatura ambiente, sobre os suportes produziu um espectro com uma banda fraca de adsorção centrada na região de 2464-2328  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à fraca adsorção do dióxido de carbono sobre os cátions do suporte, com densidade de carga positiva ( $\text{Zr}^{\delta+}$  ou  $\text{Ce}^{\delta+}$ ) [105, 262]. O espectro do óxido de zircônio apresentou ainda uma outra banda estreita e mais intensa em 2182  $\text{cm}^{-1}$  associada à adsorção linear do monóxido de carbono interagindo através do carbono da ligação C-O com sítios ácidos de Lewis ( $\text{Zr}^{4+}$ ) formado pela dehidroxilação do óxido de zircônio durante a etapa de pré-tratamento [105].

No espectro do óxido de cério, observou-se a presença de uma banda mais intensa em 2172  $\text{cm}^{-1}$ , associada à adsorção linear do monóxido de carbono em forte interação com

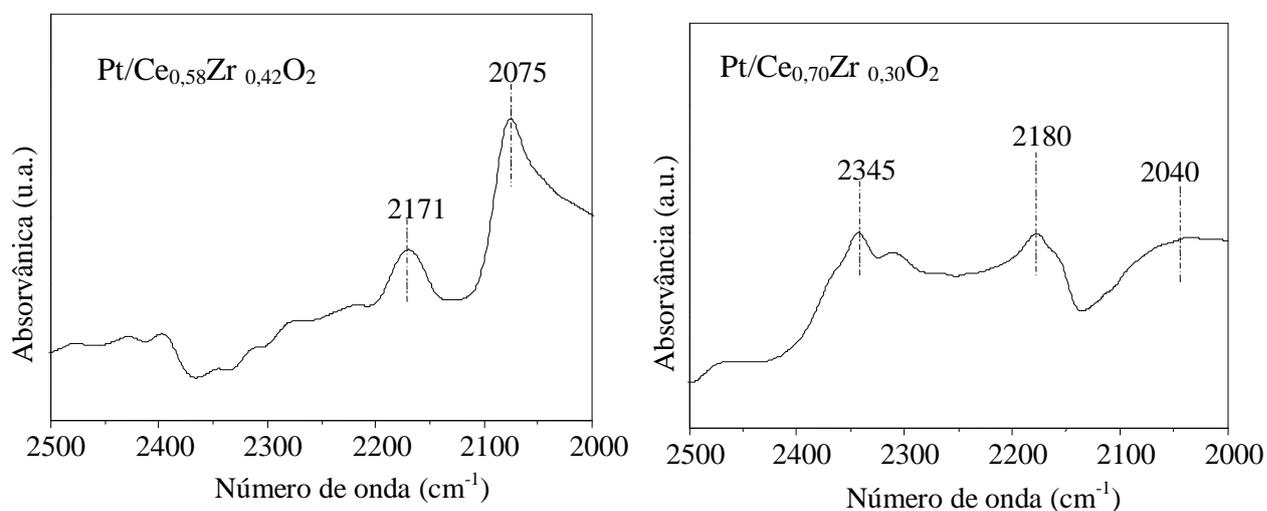
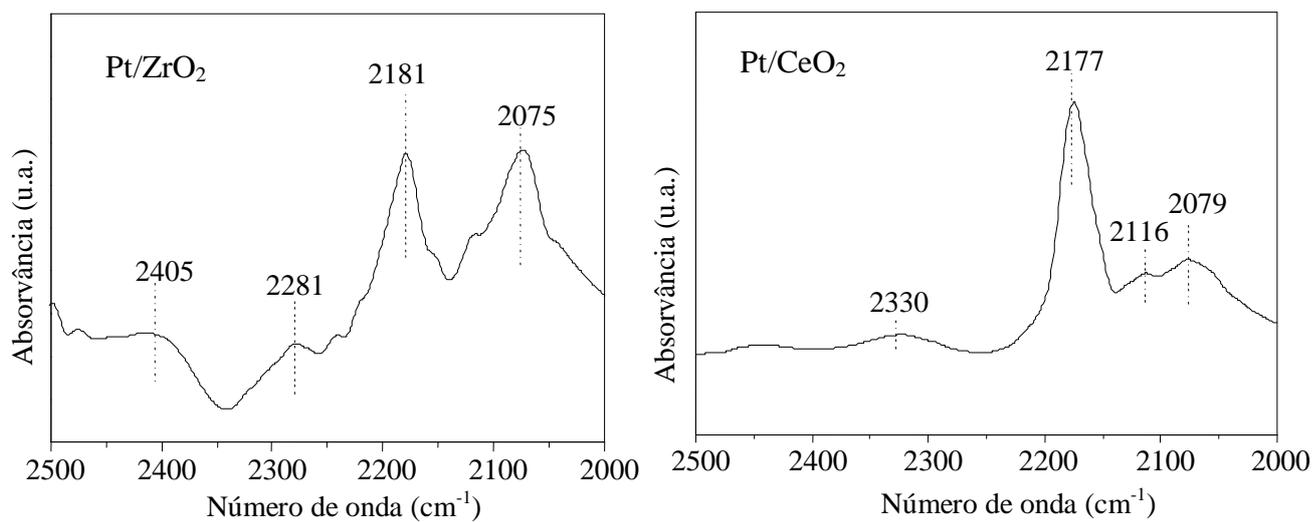
íons cério  $\text{Ce}^{3+}$  na superfície do suporte [261]. De acordo com a literatura, o grupo CO exibe uma banda intensa e bem resolvida em  $2155 \text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração de estiramento  $\nu(\text{C-O})$  livre. Entretanto, essa banda é deslocada para comprimentos de onda mais altos, de acordo com o tipo de natureza da ligação metal-carbono que, por sua vez, depende da natureza doadora dos cátions presentes na superfície do material [216].

Em concordância com esses estudos, os espectros dos suportes mistos  $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  apresentaram um deslocamento dessas bandas, comparada ao espectro da céria e da zircônia. A Amostra  $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  exibiu um espectro com uma outra banda larga e pouco intensa em  $2180 \text{ cm}^{-1}$ , associada à presença de espécies  $\text{Ce}^{4+}$  na superfície do suporte [263]. Uma vez que as amostras foram submetidas ao pré-tratamento em atmosfera de hidrogênio, a fraca adsorção do monóxido de carbono com os sítios  $\text{Ce}^{4+}$ , observados nessa amostra, pode ser associada às diferenças na estrutura do suporte. O teor mais elevado de zircônio na formulação desse sólido sugere uma mudança no número de coordenação dos cátions na superfície do suporte, induzida pela migração de oxigênio do interior para a superfície do suporte [103, 221, 264]. Isto indica uma reoxidação parcial dos cátions  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Ce}^{4+}$ . Por outro lado, a Amostra  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  exibiu uma banda em  $2173 \text{ cm}^{-1}$  e uma outra em  $2118 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas a adsorção do monóxido de carbono, em coordenação linear e em ponte respectivamente, sobre os íons  $\text{Ce}^{3+}$  [252, 265, 266]. Isto indica que a composição de óxidos mistos de cério e zircônio influencia no número de coordenação de cátions cério ( $\text{Ce}^{3+}$  e/ou  $\text{Ce}^{4+}$ ), na superfície do suporte favorecido pela migração de espécies oxigênio para a superfície e afeta o tipo de interação entre CO-Ce, em concordância com outros trabalhos [103, 247, 262].

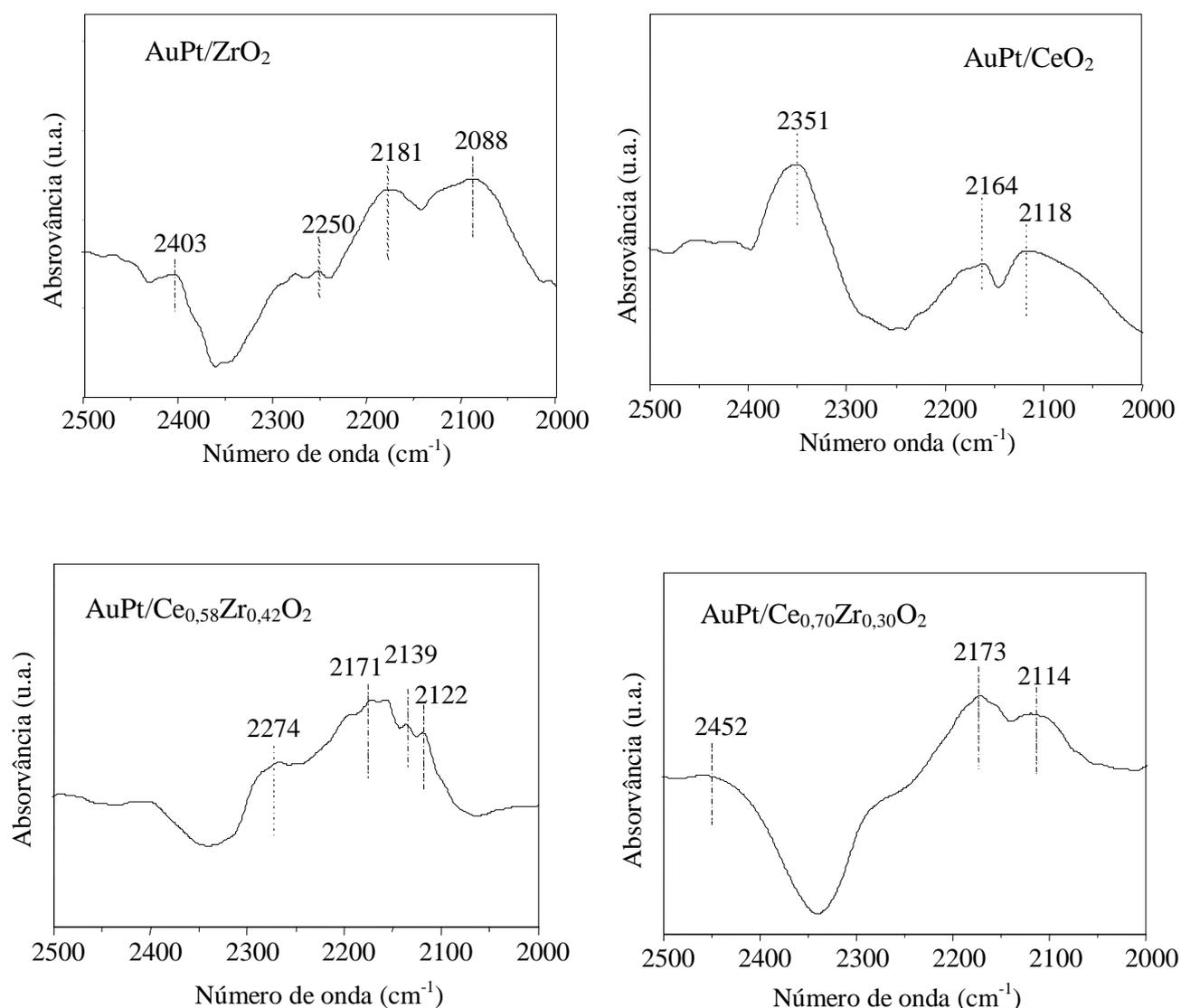




(b)



(c)



(d)

**Figura 4.7.1.** Espectros de FTIR do monóxido de carbono adsorvido das amostras reduzidas em atmosfera de hidrogênio. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em platina e (d) amostras baseadas em ouro e platina.

O número de coordenação do átomo de cério na estrutura cúbica do óxido de cério é oito, enquanto na superfície de íons Ce<sup>4+</sup> ele é quatro [114]. Na superfície, estes íons com número de coordenação mais baixo, comparado ao interior do sólido, participam do processo

de transferência de carga Ce-O que, devido ao efeito polarizante, conduzem a uma diminuição da basicidade de íons oxigênio na superfície (efeito localizado). Esta propriedade afeta a força de interação de moléculas adsorvidas na superfície com os cátions do suporte. O rápido ciclo redox da  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  é favorecido pelo pré-tratamento da amostra [164, 252, 263]. Quando a amostra é submetida ao pré-tratamento em atmosfera de hidrogênio, a formação de íon  $Ce^{3+}$  é favorecida em relação aos íons  $Ce^{4+}$ . Por outro lado, em atmosfera oxidante, é observada uma maior população de íons  $Ce^{4+}$  na amostra. Dessa forma, o pré-tratamento da céria com hidrogênio favorece a formação de espécies acetato (-COO), enquanto inibe a formação de espécies carbonato ou carboxilato [171, 252, 262].

É conhecido [267, 268] que os cátions cério na superfície do suporte atuam como ácidos de Lewis. A existência de um elétron na última camada do cátion  $Ce^{3+}$  indica que este íon possui propriedades mais básicas que o cátion  $Ce^{4+}$ . Assim, são esperadas diferentes forças de interação de compostos contendo cério com moléculas sondas, tal como o monóxido de carbono, sob diferentes condições de pré-tratamento das amostras. O monóxido de carbono linear interage mais fortemente com íons  $Ce^{3+}$  gerado após a redução, provavelmente devido a uma leve retrodoação do íon  $Ce^{3+}$  para a molécula do monóxido de carbono [114]. Porém, o efeito polarizante de cátion  $Ce^{4+}$  aumenta a força da ligação C-O na interação CO- $Ce^{4+}$  quando a população desses íons diminui na superfície [269].

A Figura 4.7.2 mostra os espectros de FTIR do monóxido de carbono adsorvido sobre as amostras impregnadas com o precursor de ouro. Nestes casos, também observa-se uma banda intensa em 2356-2326  $cm^{-1}$ , atribuída à presença do dióxido de carbono, em concordância com trabalhos desenvolvidos por outros autores [263]. Entretanto, foram observadas algumas diferenças quando se comparam os espectros das diferentes amostras entre si. A adsorção do monóxido de carbono sobre a Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> originou uma banda alargada e intensa em 2142  $cm^{-1}$  associada à adsorção do monóxido de carbono sobre

pequenos cristais de ouro catiônico (CO-Au<sup>δ+</sup>), provavelmente do tipo Au<sub>n</sub>(CO)<sub>m</sub><sup>+</sup> com 4 ≤ n ≤ 6 [261, 263]. Por outro lado, a banda em 2017 cm<sup>-1</sup> é atribuída à frequência de vibração do monóxido de carbono adsorvido sobre os sítios de ouro metálico (Au<sup>0</sup>-CO) [270].

De acordo com, a literatura cristais de ouro com pequeno tamanho e com diferente número de coordenação afetam a frequência da vibração do monóxido de carbono ν(CO). Em amostras submetidas a tratamento de redução, a frequência e a estabilidade dessas espécies carbonil são intermediárias entre aquelas dos cátions Au<sup>+</sup> isolados e os sítios metálicos de ouro [261, 262, 266]. A presença de espécies Au<sup>δ+</sup> na amostra indica que o tratamento prévio de redução não foi suficiente para reduzir todo o ouro da forma iônica para ouro metálico. A maior intensidade da banda em 2142 cm<sup>-1</sup>, quando comparada a 2017 cm<sup>-1</sup>, indica a predominância de espécies de ouro catiônico [266].

No espectro da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> observou-se a presença de duas pequenas bandas em 2247 e 2229 cm<sup>-1</sup> associadas à formação de espécies formiato [228, 262]. Outra absorção, observada em 2175 cm<sup>-1</sup>, pode ser atribuída à presença de sítios de ouro com carga positiva (Au<sup>+</sup>-CO), sugerindo a presença de sítios isolados de Au<sup>+</sup> [269]. Nota-se, ainda, a presença de uma banda de menor intensidade em 2125 cm<sup>-1</sup> atribuída à adsorção do monóxido de carbono sobre sítios de ouro metálico (CO-Au<sup>0</sup>) [269, 270].

O espectro da Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> apresentou uma banda em 2477 cm<sup>-1</sup> e uma outra em 2407 cm<sup>-1</sup> associadas à adsorção linear do dióxido de carbono em diferentes coordenação sobre sítios catiônicos do suporte [261]. Observa-se, também, a presença de uma banda em 2271 cm<sup>-1</sup> atribuída à formação de espécies formiato (HCOO) na superfície. A presença dessas espécies em catalisadores de ouro tem sido investigada por vários autores [164, 171, 272, 273], ela é normalmente considerada como sendo originária da interação entre o monóxido de carbono adsorvido sobre as partículas de metal (ouro e/ou platina) e os grupos hidroxila na superfície do suporte. Por outro lado, a adsorção do monóxido de carbono sobre a

Amostra Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> originou, além da banda em 2348 cm<sup>-1</sup> associada ao dióxido de carbono, duas bandas de absorção: a primeira em 2171 cm<sup>-1</sup>, pode ser atribuída tanto à interação do monóxido de carbono com espécies Au<sup>+</sup> como sobre sítios Ce<sup>4+</sup> [120, 271]. A banda em 2130 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a sítios de ouro positivamente carregados com número de coordenação baixo, interagindo com oxigênio na interface de partículas metálicas de ouro [273].

Os espectros de FTIR do monóxido de carbono adsorvido sobre as amostras impregnadas com platina são mostrados na Figura 4.7.1.(c). Em todos os casos, nota-se uma banda em mais alta frequência localizada em 2405- 2330 cm<sup>-1</sup> associada à presença do dióxido de carbono [105]. A presença de outras bandas no espectro de cada amostra esta associada a diferenças na interação do monóxido de carbono com as diferentes espécies na superfície da amostra.

O espectro da Amostra Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou bandas localizadas em 2281, 2181 e 2075 cm<sup>-1</sup>. A banda menos intensa em 2281, pode ser atribuída ao modo de estiramento da ligação C-O do monóxido de carbono interagindo (através do átomo de carbono) com sítios de Lewis de diferentes forças ácidas [252]. A banda em 2181 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao monóxido de carbono linearmente adsorvido sobre os sítios de platina com densidade de carga positiva, formando provavelmente espécies Pt<sup>3+</sup>-CO. Isto sugere uma sobreposição de bandas relacionada à presença de Zr<sup>δ+</sup> e Pt<sup>3+</sup>, indicando que os sítios Zr<sup>δ+</sup> não foram significativamente afetados pela presença da platina [105]. Essa banda também foi observada no espectro do óxido de zircônio puro. As bandas em 2120 cm<sup>-1</sup> e 2075 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à adsorção do monóxido de carbono sobre os sítios Pt<sup>δ+</sup> e sobre platina metálica, respectivamente [258].

O espectro da Amostra Pt/CeO<sub>2</sub> é caracterizado pela presença de três bandas em 2177, 2116 e 2079 cm<sup>-1</sup>. O deslocamento do máximo da banda em 2177 cm<sup>-1</sup> para um número

de onda mais alto, quando comparada àquela em  $2170\text{ cm}^{-1}$  no suporte de céria, indica que os sítios  $\text{Ce}^{\delta+}$  sofreram alteração devido à presença da platina [268, 105], intensificando o caráter ácido de Lewis dessas espécies na superfície do suporte [105, 258]. Desde que a frequência de vibração do monóxido de carbono é maior quando o metal está em mais alto estado de oxidação, a banda em  $2116\text{ cm}^{-1}$  pode ser devida ao monóxido de carbono linearmente adsorvido sobre átomos de platina, provavelmente em coordenação mais baixa, interagindo o átomo de oxigênio, formando espécies,  $\text{Pt}^{2+}\text{-CO}$  [258]. A banda em  $2079\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao monóxido de carbono adsorvido sobre sítios de platina reduzida,  $\text{Pt}^0$  [274].

Nota-se que a banda referente à adsorção linear do monóxido do carbono sobre os sítios reduzidos de platina ( $\text{Pt}^0\text{-CO}$ ), é acompanhada por uma mudança significativa no espectro das amostras baseadas nos suportes mistos de cério e zircônio. Isto indica uma modificação eletrônica das espécies de platina devido à interação com o suporte. O espectro de absorção da Amostra  $\text{Pt/Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  apresentou duas bandas: a primeira em  $2171\text{ cm}^{-1}$ , mais intensa e mais resolvida pode ser associada à vibração de estiramento da molécula de monóxido de carbono, fisissorvida sobre os sítios de platina oxidada, formando espécies  $\text{Pt}^{2+}\text{-CO}$  [275]. A banda em  $2075\text{ cm}^{-1}$  se deve à presença de monóxido de carbono linearmente adsorvido sobre sítios de platina reduzida, formando espécies  $\text{Pt}^0\text{-CO}$  [276]. Nota-se, também, a presença dessa banda no espectro da Amostra  $\text{Pt/ZrO}_2$ , mas deslocada para número de onda mais alto, em relação ao espectro da Amostra  $\text{Pt/Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$ , sugerindo diferentes interações entre o monóxido de carbono e os sítios do suporte, devido à composição do suporte [274, 275].

No espectro da Amostra  $\text{Pt/Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  observou-se a presença de uma banda em  $2180\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à adsorção linear do monóxido de carbono sobre sítios  $\text{Pt}^{3+}$  em interação com cátions do suporte e uma outra em  $2040\text{ cm}^{-1}$ , associada ao monóxido de carbono linearmente adsorvido sobre as partículas de platina reduzida ( $\text{Pt}^0\text{-CO}$ ) [275]. A

presença desta banda, em número de onda mais baixo, sugere uma modificação eletrônica da platina devido à interação com o suporte [277]. Isto pode indicar também a presença de partículas pequenas, uma vez que a banda do monóxido de carbono adsorvido sofre um deslocamento para a região de menor número de onda com a diminuição do tamanho de partícula [274]. Por outro lado, a adsorção em número de onda mais elevado é consequência das interações moléculas do monóxido de carbono adsorvida com a borda da partícula, correspondendo à presença de platina mais deficiente em elétrons [258].

As diferenças observadas nos espectros, quando se comparam todas as amostras, podem ser atribuídas a mudanças no grau de interação entre o monóxido de carbono e os sítios metálicos na superfície, provavelmente devido à forte interação metal-suporte. Por outro lado, os cátions de cério e/ou de zircônio podem influenciar o estado de adsorção do monóxido de carbono pelo aumento do caráter ácido de Lewis exibido pelos sítios presentes na superfície da amostra [105, 267, 268]

Os espectros das amostras bimetálicas de ouro e platina são mostrados na Figura 4.7.4. (d). Observa-se também, nesses casos, a presença de uma banda alargada em 2354-2351  $\text{cm}^{-1}$  associada à formação do dióxido de carbono. A banda em 2274-2250  $\text{cm}^{-1}$  associada à formação de espécies formiato foi somente observada nos espectros das Amostras AuPt/ZrO<sub>2</sub> e AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>. No caso da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> observou-se, ainda, duas bandas largas em 2181 e 2088  $\text{cm}^{-1}$ . Nota-se que a primeira banda também foi observada na Amostra Pt/ZrO<sub>2</sub>, mas, não na Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>. Isto indica que sítios de platina provavelmente espécies Pt<sup>3+</sup> estão presentes na amostra. Por outro lado, a banda em 2088  $\text{cm}^{-1}$  não foi observada nas demais amostras. De acordo com trabalhos anteriores [262, 271], ela pode ser atribuída tanto a espécies de ouro reduzido (Au<sup>0</sup>), como a espécies de ouro com densidade de carga negativa (Au<sup>δ-</sup>), confirmando que o tratamento em atmosfera de hidrogênio favoreceu a redução das espécies de ouro na amostra.

O espectro da Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> exibiu uma banda em 2164 cm<sup>-1</sup>, atribuída a adsorção do monóxido de carbono sobre espécies de ouro oxidada (Au<sup>+</sup>-CO), em concordância com Sarria e col [269]. Observa-se também, uma outra banda, em 2118 cm<sup>-1</sup>, que pode ter varias atribuições, sendo motivo de controvérsia entre vários autores [270, 230, 269]. De acordo com Ivanova e col. [274], as bandas de adsorção do monóxido de carbono sobre catalisadores de platina-cério na região de 2130-2110 cm<sup>-1</sup> podem ser associadas à adsorção linear do monóxido de carbono sobre átomos de platina, interagindo com oxigênio, como também à sua adsorção sobre cátions Ce<sup>3+</sup>, bem como a presença de espécies cloreto originadas do sal precursor de platina e/ou de ouro.

O espectro da Amostra AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>, apresentou bandas em 2139 e 2122cm<sup>-1</sup>. A dificuldade em identificar essas bandas reside no fato das vibrações do monóxido de carbono sobre as espécies catiônicas de ouro e platina ocorrerem na mesma região. Por outro lado, a banda em 2139 cm<sup>-1</sup> sugere a presença de espécies de Au<sup>δ+</sup>. Outras atribuições dessas bandas têm sido apresentadas por Delannoy e col. [270], incluindo a adsorção do monóxido de carbono sobre cátions de ouro, localizados na superfície de partículas de ouro metálico. A banda em 2122 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à adsorção do monóxido de carbono sobre sítios de ouro metálico [266].

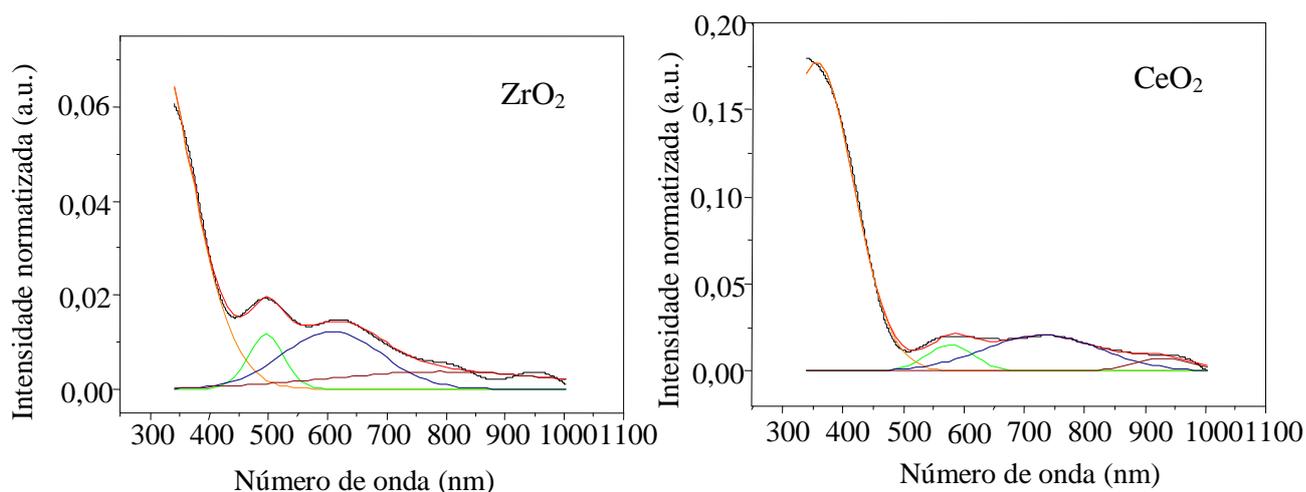
No espectro da Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> observou-se a presença de uma banda de fraca intensidade em 2173 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída à adsorção do monóxido de carbono sobre espécies Au<sup>+</sup> ou cátions do suporte, provavelmente cátions Ce<sup>4+</sup>. A presença dessa banda sugere a reoxidação das espécies na superfície pela adsorção de umidade do ambiente [275]. Observa-se que a banda em 2114 cm<sup>-1</sup>, deslocada para número de onda mais baixo em relação ao espectro da Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub>, pode ser atribuída à presença de sítios de ouro parcialmente reduzidos [173].

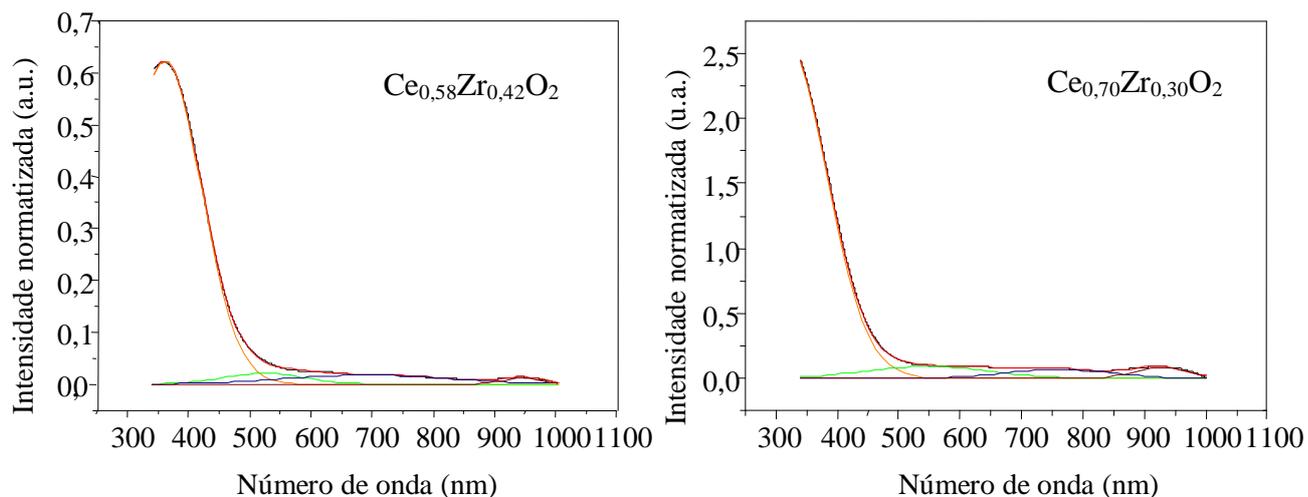
De acordo com trabalhos anteriores [264, 275], o monóxido de carbono pode ser adsorvido sobre a platina (CO-Pt) com diferentes números de coordenação. Essa adsorção pode ocorrer através de uma dupla transferência de elétrons dos orbitais 5d do monóxido de carbono, para orbitais 5d incompletos da platina, formando uma ligação  $\sigma$  e dos elétrons dos orbitais 5d ocupados da platina para os orbitais antiligantes não ocupados  $2\pi^*$  do monóxido de carbono formando uma ligação  $\pi$ , gerando uma espécie  $[\text{C-O}]^+$  cuja energia de ligação é maior que a da molécula livre ( $2155\text{ cm}^{-1}$ ). Assim, ocorre uma transferência de elétrons do metal para a molécula de monóxido de carbono, quando este se encontra em um estado de oxidação mais baixo [217]. A tendência do oxigênio do grupo carbonil atrair elétrons ( $\text{C}^+-\text{O}^-$ ) resulta em uma diminuição na força da ligação C=O, conduzindo a um abaixamento da frequência de vibração da ligação C=O. Dessa forma, as espécies deficientes em elétrons competem com o átomo de carbono pelos elétrons do oxigênio e aumentam a frequência da vibração referente a esta estrutura [224]. O deslocamento da banda para mais baixo número de onda indica que a presença de sítios em estado de oxidação mais baixo [276].

#### 4.8. Espectroscopia Fotoacústica

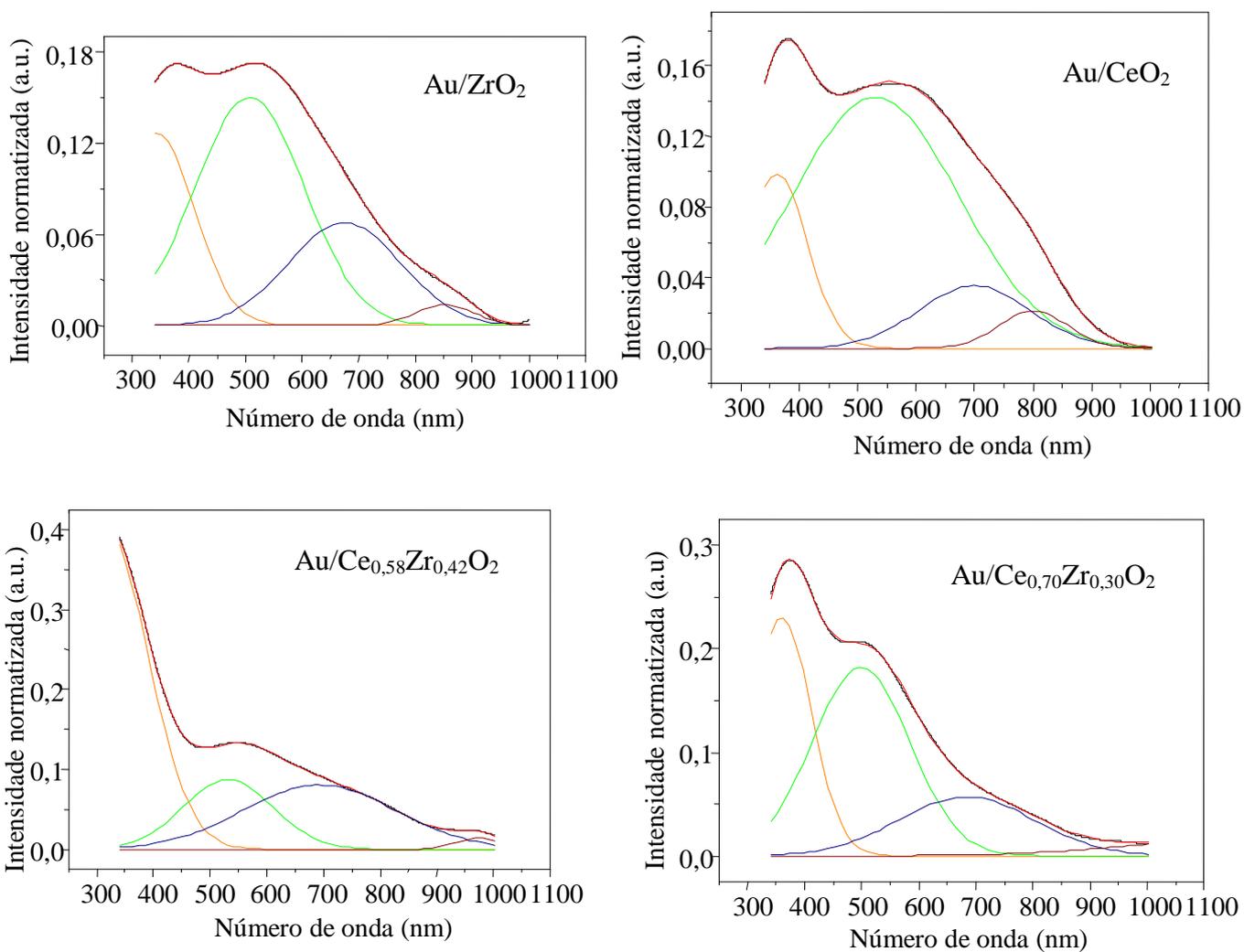
Os espectros de fotoacústica (PA) dos suportes são apresentados na Figura 4.8.1. Todas as amostras exibiram forte absorção na região de 200-400 nm. Os espectros deconvoluídos apresentaram quatro bandas de absorção, que foram deslocadas em função da temperatura. Nota-se que as bandas apresentam deslocamento no espectro de fotoacústica relacionado com a composição da amostra. Comparando-se os espectros dos suportes entre si, observa-se que o suporte  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  apresentou maior absorção enquanto o óxido de zircônio foi o que apresentou menor absorção, indicando que o óxido de zircônio é mais opaco que outros suportes.

Pode-se observar que o óxido de zircônio absorve na região do ultravioleta como evidenciado pela presença de uma banda mais intensa, em 290 nm representando 71% do total de absorção. Essa amostra apresentou também uma fraca absorção na região do visível, evidenciada por duas pequenas bandas com máximos de absorção em 495 e 608 nm, Estes componentes do espectro representam contribuições pouco significativas (5 e 14%) comparadas à absorção total da amostra. O óxido de zircônio, apresenta duas transições inter-bandas, correspondentes a bandas de absorção em 5,2 e 5,39 eV [277]. Assim, é esperada uma fraca absorção na região do ultravioleta e visível, na região de 290-400 nm [278], uma vez que os íons  $Zr^{4+}$  possuem configuração  $d^0$ , a banda de absorção na região de 400 nm, devido a transições  $d-d$  não ocorre no espectro do óxido de zircônio mássico [223]. Essa absorção é atribuída a transições resultantes da transferência de carga de  $O^{2-} \rightarrow Zr^{2+}$ . Por outro lado, a presença de impurezas interagindo com o zircônio tetravalente pode explicar também a presença de uma pequena absorção em comprimento de onda maior [ref.]. Entretanto, foi observada, por alguns autores absorção no ultravioleta e visível na região de 290-400 nm [277, 279].

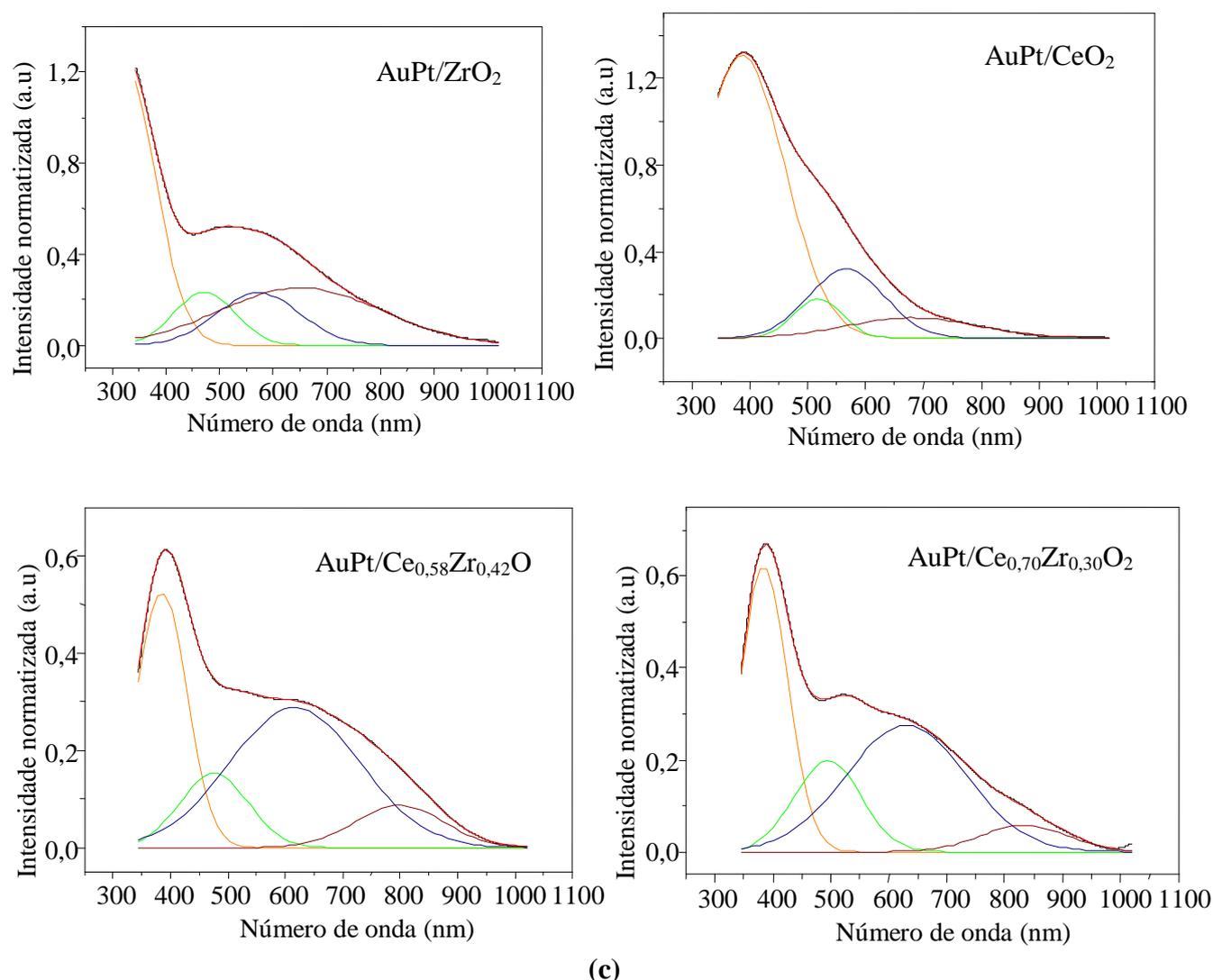




(a)



(b)



**Figura 4.8.1.** Espectros de fotoacústica das amostras obtidas. (a) suportes; (b) amostras baseadas em ouro; (c) amostras baseadas em ouro e platina.

Em estudos anteriores [278, 280], observou-se que a absorção do óxido de zircônio na região do ultravioleta é uma contribuição de estados extrínsecos originados da interação da radiação eletromagnética com vacâncias ou defeitos na superfície do óxido. Estes estados são responsáveis por transições óticas na região do ultravioleta do espectro. Observa-se que a banda em 290 nm encontra-se deslocada para um comprimento de onda maior,

quando comparada ao valor de 270 nm (4,58 eV) descrito na literatura para a zircônia mássica. É conhecido [281] que a intensidade e o deslocamento da banda de absorção estão relacionados a fatores como o tamanho de partículas e o método de preparação empregado na obtenção do material.

O óxido de cério apresentou uma forte absorção na região do ultravioleta (357 nm) e uma absorção fraca na região do verde (577 nm) e infravermelho (730 nm). A maior porcentagem relativa de cada absorção (77 %) representada pela banda em 357 nm, indica que o óxido de cério exibe maior absorção na região do ultravioleta no espectro fotoacústico. De acordo com a literatura [282], este material apresenta uma forte absorção na região do ultravioleta, relacionada a transições devido à transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ . A fraca absorção em 577 nm (6%) pode ser atribuída ao aumento da basicidade da amostra. A outra banda, em 730 nm (14%), pode ser associada a outras transições na amostra, tal como a interação de orbitais 2p do oxigênio  $O_{2p}$  com impurezas adsorvidas durante o preparo, por exemplo, umidade do ambiente [170]. O óxido de cério, considerado um semicondutor do tipo *n*, possui uma energia de zona proibida (*gap*) igual a 3,1 eV correspondente a uma absorção na região do visível em 400 nm [170, 283]. Entretanto, ele exibe uma forte absorção na região do ultravioleta, com deslocamento do máximo da banda de absorção para a região azul. Assim, o óxido de cério apresenta cor amarela, devido à complementação da cor azul. Observa-se, ainda, um pequeno deslocamento dessa banda em relação àquela descrito na literatura (350 nm), no caso do óxido de cério mássico, indicando uma diminuição do tamanho dos cristais de óxido de cério formado [283, 284].

Os suportes mistos apresentaram maior absorção na região do ultravioleta, quando comparados aos óxidos de cério e zircônio, exibindo absorção com máximos em 357 ( $C_{0,58}Z_{0,42}O_2$ ) e 317 nm ( $C_{0,70}Z_{0,30}O_2$ ). O deslocamento entre os máximos das bandas para energias mais altas, em relação ao máximo observado com o óxido de zircônio (290 nm), está

relacionado com a composição do óxido misto. O deslocamento para um número de onda mais elevado (mais baixa energia) com o aumento da composição de cério na amostra tem sido observado por outros autores, sendo associado com o tamanho de partícula [285]. De acordo com Bensalem e col. [283], quando a composição do cério no suporte misto aumenta, observa-se um deslocamento das bandas para a região do azul do espectro devido, ao efeito de confinamento quântico, indicando uma diminuição no tamanho de partícula. A natureza e a quantidade das espécies de cério ( $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$ ) presentes na superfície também podem influenciar no processo de transferência de carga cério-oxigênio e desloca os máximos das bandas de absorção [282]. A presença de íons  $\text{Ce}^{4+}$  na superfície, com número de coordenação quatro, pode ser responsável pelo fato do processo de transferência de carga cério-oxigênio (efeito localizado) ocorrer com mais alta energia, comparado aos cátions com maior número de coordenação ( $\text{Ce}^{3+}$ ) [283]. Isto indica que o deslocamento do máximo da banda de absorção para um número de onda mais alto (357 nm), observado no suporte  $\text{C}_{0,58}\text{Z}_{0,42}\text{O}_2$ , pode ser associado à presença de espécies  $\text{Ce}^{4+}$  [278, 282]. A banda em 317 nm na Amostra  $\text{C}_{0,70}\text{Z}_{0,30}\text{O}_2$  é devido ao processo de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  [283]. A intensidade dessa banda sugere a presença da espécie  $\text{Ce}^{3+}$  em maior quantidade na amostra.

A Figura 4.8.2 mostra os espectros fotoacústicos deconvoluídos das amostras contendo ouro. Todas as amostras exibiram uma banda de absorção na região do ultravioleta (300-360 nm), atribuída a transições envolvendo estados intrínsecos, tal como, defeitos na superfície ou vacâncias de oxigênio. De acordo com a literatura [278, 279], estes estados são responsáveis pelas transições dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nota-se, também, a presença de uma banda de absorção na região de 525-560 nm, correspondente ao modo de ressonância de plasmon superficial do ouro, devido à presença de nanopartículas de ouro com morfologia esférica, em concordância com resultados encontrados

na literatura [196, 286]. Entretanto, as bandas apresentaram um deslocamento de seus máximos que foram característicos da natureza e da composição da amostra.

É conhecido [280], que o plasmon em um metal é a excitação coletiva de um gás formado pelos elétrons de condução. O plasmon de superfície está associado a transições entre as bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais (bandas de plasmons superficiais). Esta onda de excitação, ao se propagar em estruturas nanométricas, possui uma frequência que depende da geometria e do tamanho destas partículas. O aumento no tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda do plasmon de superfície do metal para a região espectral de maior comprimento de onda [281, 287].

Analisando-se os espectros de absorção dos sólidos baseados em ouro, nota-se, no espectro da Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>, a presença de uma banda na região do ultravioleta com máximo em 362 nm, associada à presença de cátions Zr<sup>4+</sup> com número coordenação seis ou sete [279]. A banda em 530 nm é atribuída à absorção do plasmon de superfície de nanopartículas de ouro, em concordância com outros trabalhos relatados na literatura [288]. No espectro da Amostra Au/CeO<sub>2</sub>, observa-se a presença de uma banda em 344 nm, associada a transições envolvendo transferência de carga O<sub>2p</sub> → Ce<sub>4f</sub> e uma outra em 508 devido à absorção de nanopartículas de ouro [170, 289].

Por outro lado, as bandas de absorção em 317 nm (Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>) e 360 nm (Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) também observadas nos suportes, indicam que a presença do ouro não alterou a absorção das espécies Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup> [282, 283]. Essas amostras apresentaram ainda um espectro com bandas em 532 nm (Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>) e 499 nm (Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) referentes à absorção de nanopartículas de ouro. Ao se comparar os espectros de absorção dessas amostras, observa-se um deslocamento da banda para a região do azul (455-492 nm) no caso da amostra com maior razão Ce/Zr, indicando que a presença de zircônio afeta a posição da banda plasmon de superfície. Observou-se, também, a presença de uma banda na região do

vermelho em 693 e 684 nm, atribuída a outras transições na amostras, provavelmente, envolvendo transferência de carga na estrutura da rede do óxido misto de cério e zircônio [282].

Em trabalhos anteriores [281, 289], foi observado que a formação de partículas grandes de ouro produz uma banda plasmon alargada no espectro óptico, devido à absorção longitudinal, um efeito contrário é observado quando o tamanho de partícula diminui. Por outro lado, o sinal de PA aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Assim, é possível inferir que a Amostra Au/C<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> possui partícula de ouro com tamanho menor que as demais amostras.

Comparando-se os espectros de PA dos suportes e dos catalisadores de ouro, observa-se que a presença do ouro nas amostras conduz a uma alteração no perfil dos espectros, indicando que a absorção das amostras na região do visível é uma contribuição de espécies de ouro (Au<sup>1+</sup> e Au<sup>0</sup>), com tamanho de partícula em escala nanométrica [286].

Os espectros de fotoacústica das amostras bimetálicas de ouro e platina são mostrados na Figura 4.8.3. Os espectros deconvoluídos e normalizados apresentaram quatro bandas de absorção: a primeira em 384-386 nm, atribuída a absorção devido à transferência de carga entre os estados O 2p e Ce 4f na céria. Nos espectros dos óxidos mistos estas bandas representaram 32% (AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>) e 37% (AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) do total de absorção, enquanto na amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> essa banda representou 70 % do total de absorção exibido pela amostra.

No espectro da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub>, a banda em 322 nm corresponde à excitação de elétrons da banda de valência (tipo O 2p) para a banda de condução (tipo Zr 4d); ela representou 50 % da absorção total da amostra. Foi observado um deslocamento para a região do azul, em torno de 15 nm, comparado àquele encontrado com a céria mássico, é atribuído ao efeito de confinamento quântico de nanopartículas de cério [284]. A segunda banda, em 472-

---

517 nm, corresponde à absorção do plasmon de superfície de nanopartículas metálicas. Observa-se um deslocamento dessa banda para comprimento de onda menor (região do azul), sendo o maior deslocamento encontrado com a Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> e o menor com a Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub>. Isto indica uma diminuição no tamanho de partícula quando a absorção se desloca para a região do azul. A ausência da banda em aproximadamente 530 nm, nos espectros das amostras bimetálicas, indica que uma pequena quantidade de um segundo metal a amostras de ouro afeta a absorção das nanopartículas, em concordância com resultados encontrados por outros autores [170, 290]. As amostras apresentaram ainda bandas de absorção na região do vermelho em 616-679 nm. Um estudo recente [291] indicou que o deslocamento da banda para a região do vermelho ocorre quando as partículas se rearranjam formando pequenos aglomerados. As Amostras AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentaram maior absorção nessa região do espectro (46 e 41 % respectivamente).

#### ***4.9. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X***

A composição atômica das espécies químicas na superfície das amostras é apresentada na Tabela 4.9.1. A análise qualitativa da superfície indica a presença de ouro e oxigênio na superfície de todas as amostras. Dentre as amostras, monometálicas, a Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> foi a que apresentou o teor mais alto de oxigênio (87%) e de ouro (0,33%), quando comparada com as demais amostras. Isto indica que nesta amostra a superfície é mais rica em oxigênio, provavelmente devido à incorporação de cátions Zr<sup>4+</sup> na rede do óxido de cério, que favoreceu a migração de átomos de oxigênio para a superfície da amostra [176]. As Amostras AuPt/CeO<sub>2</sub> e AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> apresentaram maior composição percentual de oxigênio, entre todos os sólidos, sendo promissoras como catalisadores em reações de oxidação [114, 174]. As Amostras AuPt/CeO<sub>2</sub> e AuPt/ZrO<sub>2</sub> apresentaram maior porcentagem de ouro e de platina, entre todas as amostras, indicando uma maior concentração de sítios

metálicos disponíveis na superfície do catalisador. Ao se comparar às amostras monometálicas com as bimetalicas, observa-se que as últimas apresentaram uma maior porcentagem de ouro e de oxigênio na superfície. Isto pode ser provavelmente, consequência dos processos de recalcinação aos quais as amostras foram submetidas, favorecendo a retenção do ouro na superfície do sólido e a diferenças na interação metal suporte.

**Tabela 4.9.1.** Composição atômica superficial das amostras baseadas em ouro e em ouro e platina.

Amostras	Au (%)	Pt (%)	Ce (%)	Zr (%)	O (%)
Au/CeO <sub>2</sub>	0,187	-----	51,891	-----	47,923
Au/ZrO <sub>2</sub>	0,223	-----	-----	39,807	59,970
Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	0,330	-----	0,699	11,708	87,263
Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	0,108	-----	39,525	2,441	57,926
AuPt/CeO <sub>2</sub>	0,781	0,476	5,624	-----	93,118
AuPt/ZrO <sub>2</sub>	0,675	0,203	----	50,278	48,843
AuPt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	0,358	0,104	7,605	-----	91,934
AuPt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	0,230	0,161	5,442	19,287	74,880

A Tabela 4.9.2 mostra as energias de ligação (*BE*, *Binding Energy*) em eV dos níveis Au 4f, Ce 3d, Zr 3d e O 1s das amostras baseadas em ouro. De acordo com a literatura, os valores das energias de ligação do nível 4f do ouro em 86,7; 85,2 e 84,0 eV são característicos das espécies Au<sup>3+</sup>, Au<sup>1+</sup> e Au<sup>0</sup>, respectivamente [165, 286, 292]. Nesse trabalho, encontrou-se valores de BE do nível Au 4f na região de 83,1-83,4 eV, que podem

ser atribuídos à presença da espécie  $\text{Au}^0$  [65, 66, 293]. Este resultado não está em concordância com aqueles de FTIR do monóxido de carbono adsorvido, que mostraram a

**Tabela 4.9.2.** Energias de ligação (eV) das amostras baseadas em ouro.

Amostras	Au 4f <sub>5/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s	Au/Zr
Au/CeO <sub>2</sub>	83,1	882,6	---	525,9	
		885,8	---	529,4	
		887,8	---	530,6	
		898,3	---		
Au/ZrO <sub>2</sub>	83,6	906,8	---		3,120
		---	182,8	527,6	
		---	181,9	530,7	
		---	---	533,2	
Au/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	83,2	---	---	---	1,581
		881,9	181,7	526,0	
		883,8	179,4	529,6	
		887,6	---	531,9	
Au/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	83,3	898,2	---	---	3,632
		906,8	---	---	
		881,7	180,6	526,2	
		885,0	178,8	528,8	
		888,3	---	531,5	
		897,6	---	---	
		907,1	---	---	

presença de ouro no estado iônico e pode ser relacionado às condições de vácuo usadas nos experimentos de XPS, que provavelmente conduziram à redução das espécies iônicas ( $\text{Au}^{\delta+}$ ) a ouro metálico [286]. Comparando-se esses valores de BE com àqueles da literatura referente ao ouro mássico (84,0 eV), observa-se um deslocamento para valores mais baixos de energia [9, 286]. Alguns autores [120, 294] encontraram, um deslocamento da ordem de  $\pm 0,2-1$  eV, em catalisadores de ouro suportado em diferentes óxidos e relacionaram esse deslocamento a diferenças no tamanho das partículas de ouro [266, 295].

Outros autores [292, 296] observaram-se que, à medida que o tamanho de partícula diminuía o valor de BE deslocava-se para valores mais baixos de energia, aumentando a diferença entre o valor de referência (84,0 eV) e o valor encontrado experimentalmente. Lignier e col. [295], atribuíram um deslocamento de 0,4 eV, em relação ao valor de referência, a presença de partículas de ouro em tamanho nanométrico. Por outro lado, este efeito tem sido atribuído a alterações na estrutura eletrônica da superfície, devido à transferência de elétrons do suporte para pequenos aglomerados (*clusters*) metálicos. Isto contribui para a criação de sítios com densidade de carga negativa ( $\text{Au}^{\delta-}$ ) e altera os valores de BE do nível Au 4f. [286, 296].

É consenso entre a maioria dos autores [295] que as espécies vizinhas ao átomo metálico (efeito das vizinhanças) alteram a estrutura eletrônica local e, como consequência desloca os valores de BE. Nesse trabalho, esse deslocamento pode ser relacionado a diferenças na interação entre o metal e o suporte.

O espectro deconvoluído do nível Ce 3d é mostrado na Figura 4.9.1. De acordo com vários autores [297, 298, 299], a complexidade desse espectro de XPS pode ser explicada com base nos níveis 4f parcialmente ocupados e na hibridização dos orbitais  $\text{O}_{2p}$ . A sobreposição dos orbitais gera uma multiplicidade de estágios durante o processo de fotoemissão, originando uma diferença na configuração eletrônica do nível Ce 4f [9, 229]. Devido à complexa estrutura eletrônica do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $3d^9 4f^2 \text{V}^{n-1}$ ) das espécies  $\text{Ce}^{4+}$  ( $3d^9 4f^2 \text{V}^{n-2}$ ), a distinção entre os estados inicial e final não permite uma completa resolução do espectro do cério [9, 298]. Dessa forma, os espectros resolvidos apresentaram um dubleto correspondente ao acoplamento spin-órbita Ce  $3d_{5/2}$  e Ce  $3d_{3/2}$ . O espectro pode ser ajustado com oito curvas Gaussianas correspondentes às possíveis configurações eletrônicas das espécies de cério investigadas [247, 299]. A similaridade entre o espectro do Ce 3d em todas as amostras indica que a presença do zircônio na rede do óxido de cério não alterou esse nível de energia (Anexo

4); entretanto, observou-se um deslocamento nos valores de energias de ligação, nas diferentes amostras, devido à natureza da interação com o suporte.

A Amostra Au/CeO<sub>2</sub> apresentou valores de 882,6; 898,3 e 906,8 eV características da espécie Ce<sup>4+</sup>, enquanto os valores de BE em 885,8 e 887,8 eV indicaram a presença do íon Ce<sup>3+</sup>, em concordância com trabalho prévio de Chen e col. [293]. Analisando os valores de BE encontrados com as Amostras Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, observa-se uma diminuição dessas energias comparadas ao óxido de cério mássico (882,9 eV), atribuído à interação entre o óxido de cério e as espécies de zircônio, provavelmente devido à ligação Ce-O-Zr. Nota-se, ainda, que esse deslocamento aumentou com o teor de cério, atingindo o valor de 881,9 e 881,7 eV, provavelmente devido à formação de uma fase não estequiométrica do óxido de cério, CeO<sub>2-x</sub>, favorecida pela forte interação entre as espécies de cério e zircônio no suporte misto [300]. Por outro lado, os valores de BE em 883,8; 888,38; 898,2 e 906,8; 907,1eV, nestas amostras, são atribuídos a presença de íons Ce<sup>4+</sup> [298, 299].

As amostras apresentaram dois valores de energia de ligação do nível 3d do zircônio correspondentes às duas componentes espectrais Zr 3d<sub>5/2</sub> e Zr 3d<sub>3/2</sub>. A primeira energia de ligação na Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>, a 182,8 eV, indica a presença de zircônio livre na superfície em concordância com os valores encontrados por Reddy e col [297]. Por outro lado, o valor em 181,9 eV tem sido atribuído à formação de uma fase de óxido de zircônio do tipo ZrO<sub>x</sub>, mais rica em elétrons [301]. A presença desse subóxido indica uma mudança na estrutura eletrônica, induzida pela transferência de elétrons, devido à interação com nanopartículas de ouro na superfície [301]. Os valores de BE na região de 181,7 e 179,4 eV, na Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>, indica a formação do subóxido ZrO<sub>x</sub> e uma fase de zircônio não estequiométrica, Zr<sub>3</sub>O<sub>1-x</sub>, respectivamente em concordância com a literatura [302]. Por outro lado, as energias de ligação em 180,6 e 178,8 eV na Amostra Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> podem ser associadas ao zircônio no estado de oxidação metálico (Zr<sup>0</sup>) [303].

Comparando-se estes valores com aquele da literatura (182,2 eV) referente ao íon  $Zr^{4+}$  no óxido de zircônio, nota-se um deslocamento nas posições dos picos (Figura 4.9.) para valores de energia mais baixos [243, 302, 303]. A diferença de energia entre os níveis  $Zr\ 3d_{5/2}$  e  $Zr\ 3d_{3/2}$  nas Amostras  $Au/ZrO_2$ ,  $Au/Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  e  $Au/Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$  foi de 1,0; 2,3 e 1,8 eV, respectivamente. Esses valores discordam do valor de 2.4 eV encontrado por Wang e col. [158] e indicam uma variação no estado de oxidação do zircônio com o aumento da razão atômica de zircônio (diminuição do teor de cério) no sólido [298].

Todas as amostras apresentaram três valores de energia de ligação referentes ao nível 1s do oxigênio. Os valores de BE em 525,9; 527,6; 526,0 e 526,2 eV, podem ser atribuídos à presença de oxigênio na rede em interação com espécies de cério e de zircônio [298, 301]. A energia em 529,4 eV pode ser associada a presença de oxigênio típico de grupos hidroxila adsorvido na superfície das amostras [301], enquanto a energia em 530,7 eV pode ser atribuída à presença de oxigênio em interação espécies na interface do suporte, por exemplo, Au-O-Ce [293]. Em concordância com os resultados encontrados por outros autores [304], as energias em 531,5-531,9 eV indicam a presença de espécies contendo oxigênio quimissorvidas na superfície, tal como, monóxido e/ou dióxido de carbono. Por outro lado, a energia em 533,2 eV é característica da presença de oxigênio em moléculas de água adsorvida na superfície.

De acordo com Trovarelli e col. [114], os suportes mistos de cério e zircônio apresentam valores de energias de ligação do O 1s estimados, com base nos valores comparativos dos respectivos óxidos simples  $CeO_2$  (O 1s ~529,8 eV) e  $ZrO_2$  (O 1s ~529,0eV) encontrados experimentalmente. Isto se deve à dificuldade para calcular se o ânion oxigênio está associado com o cério ou com o zircônio, ou a ambos os metais, no suporte misto. Entretanto é possível, através da comparação entre as diferenças de energia associadas ao nível O 1s e Zr 3d, inferir sobre mudanças na estrutura eletrônica dos cátions zircônio e

ânions oxigênio [301]. Nesse trabalho, foram encontrados os seguintes valores 347,9-346,6 e 348,2-347,4 eV nas Amostras Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Estes resultados indicam que, nos óxidos mistos, os cátions de zircônio possuem menor carga positiva, quando comparado ao óxido de zircônio mássico. Assim, os valores de BE O 1s e Zr 3d são característicos de óxidos misto do tipo Ce<sub>x</sub>Zr<sub>x-1</sub>O<sub>2</sub>.

A Tabela 4.9.3 mostra os valores de energias de ligação característicos dos níveis Au 4f, Pt 4f, Ce 3d, Zr 3d e O 1s calculados com as amostras bimetálicas baseadas em ouro e platina. Essas amostras também apresentaram valores de energias de ligação do nível Au 4f, na região de 83,3-83,9 eV, característicos da presença de ouro metálico (Au<sup>0</sup>) [120].

Comparando-se os valores de BE das amostras monometálicas e bimetálicas, observa-se um pequeno deslocamento (0,7-0,1 eV) para valores de BE mais baixos. Isto sugere que a presença da platina nas amostras modifica o ambiente químico local. Por outro lado, esse deslocamento foi menor que aquele observado nas amostras monometálicas contendo ouro. Uma exceção ocorreu com a Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, que apresentou os valores de BE dos níveis Au 4f e Ce 3d mais baixos, indicando que a adição de platina não alterou o ambiente químico da amostra. Os espectros do nível 4f da platina de todas as amostras são mostrados no Anexo 4. Observam-se diferentes perfis relacionados as diferentes interações com os suportes. Os valores de energias de ligação em 72,4; 73,0 e 73,1 (Tabelas 4.9.3) indicam que a platina encontra-se predominantemente no estado de oxidação de valência dois (Pt<sup>2+</sup>). A energia de ligação em 70,9 eV é atribuída a presença de platina metálica [247]. A Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> apresentou dois valores de energias de ligação do nível Pt 4f, correspondente a dois picos no espectro de XPS (Figura 4.9.X). Isto indica que nessa amostra, a platina esta presente como platina metálica e como óxido de platina do tipo PtO. A energia do nível Pt 4f da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> mostra que somente platina metálica está presente na superfície do sólido.

**Tabela 4.9.3.** Valores de energia de ligação em eV das amostras bimetalicas baseadas em ouro e platina.

Amostras	Au 4f <sub>5/2</sub>	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s	
AuPt/CeO <sub>2</sub>	83,6	70,9	882,5	---	525,8	
			72,4	885,5	---	529,3
			888,4	---	----	
			898,2	---	----	
			907,3	---	----	
AuPt/ZrO <sub>2</sub>	83,9	70,9	---	182,7	527,2	
			---	183,3	531,2	
			---	----	----	
			---	----	----	
			---	----	----	
AuPt/Ce <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub>	83,4	73,0	882,7	181,7	526,4	
			885,8	179,4	530,1	
			888,3	----	----	
			898,7	----	----	
			907,7	----	----	
AuPt/Ce <sub>0,70</sub> Zr <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	83,3	73,1	881,8	181,1	525,7	
			884,8	179,6	529,1	
			888,1	----	----	
			897,9	----	----	
			904,8	----	----	
			907,2			

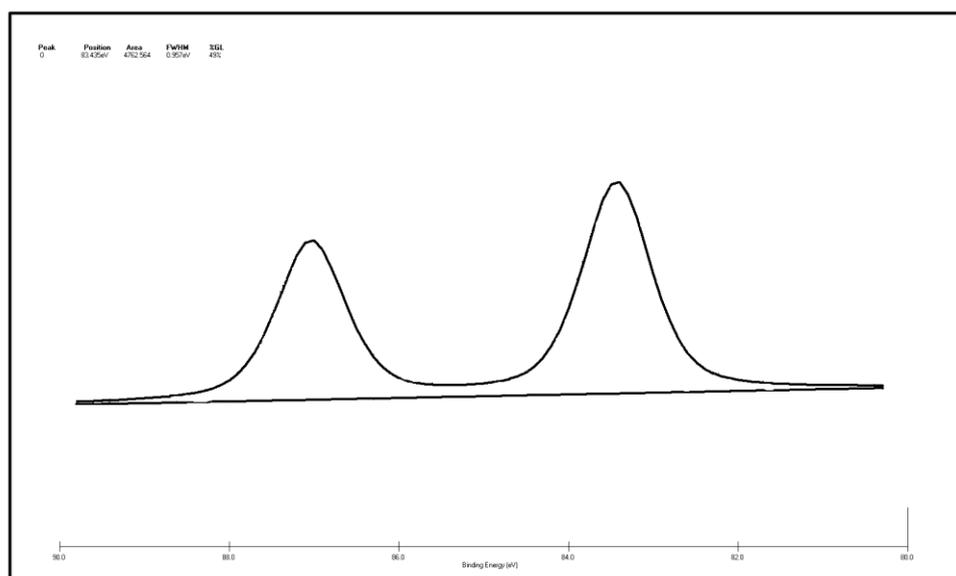
O espectro do nível Zr 3d, ajustado em duas curvas Gaussianas representando os componentes spin-órbita Zr 3d<sub>5/2</sub> e Zr 3d<sub>3/2</sub> é mostrado na Figura 9.1.(a). Os picos deconvoluídos apresentaram valores de BE na região de 182,7-183,3 eV no espectro da Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub>. Esses valores são mais elevados que aquele de 182,2 eV, encontrado por

outros autores para o íon  $Zr^{4+}$  no óxido de zircônio [234, 305], indicando a presença de  $Zr^{4+}$  em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, nas Amostras  $AuPt/Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  e  $AuPt/Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ , os valores de 181,7-179,4 e 181,1-179,6 eV, respectivamente, podem ser atribuídos à formação de um subóxido,  $ZrO_x$ , e uma fase de zircônio não estequiométrica,  $Zr_3O_{1-x}$ , em concordância com resultados da literatura [302, 303]. Ao se comparar os valores de BE em 182,2 e 184,6 eV, correspondentes às componentes  $Zr\ 3d_{5/2}$  e  $Zr\ 3d_{3/2}$  respectivamente, no óxido de zircônio mássico, com os valores calculados nota-se um deslocamento de 0,5 e 1,4 eV em discordância com o valor de 2,4 eV, encontrado em trabalhos anteriores. Essas diferenças indicam uma alteração na estrutura eletrônica do zircônio com a mudança na composição química da amostra [298]. Nas amostras baseada em suportes mistos, ela pode estar associada à formação de uma solução sólida e ao aumento da distância maior da ligação Zr-O típica de óxidos mistos. Entretanto, na Amostra  $AuPt/Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$ , a diferença de 2,3 eV está em boa concordância com o valor encontrado por outros autores. Observa-se, também, nesta amostra, que os valores de BE do Zr 3d foi o mesmo encontrado com a Amostra  $Au/Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$ . Isto sugere que adição de platina não alterou o ambiente químico dos cátions de zircônio nessa amostra.

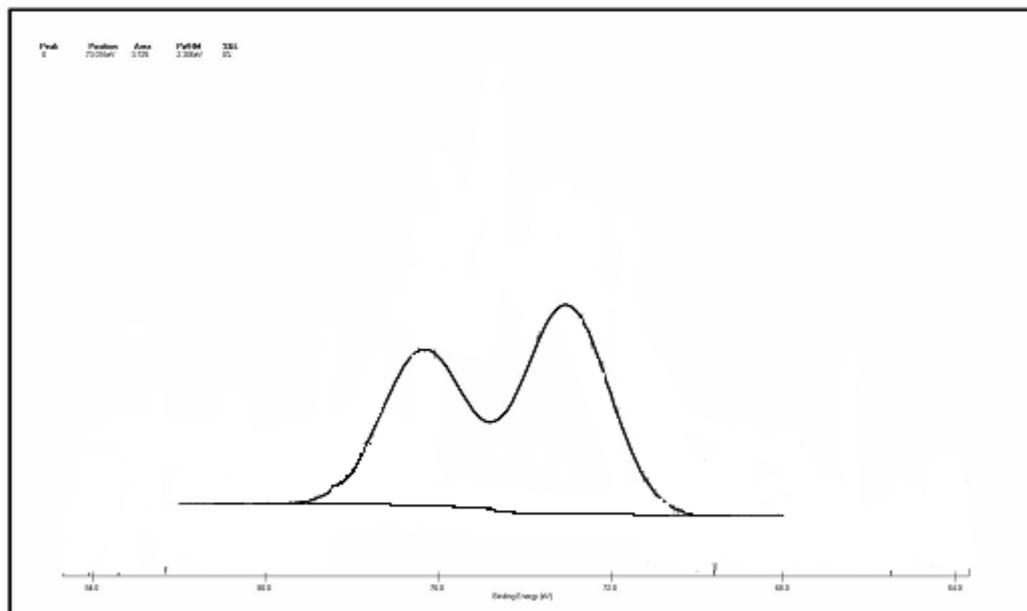
Ao contrário do observado com as amostras monometálicas baseadas em ouro, as amostras baseadas em ouro e platina, apresentaram somente dois valores de energias referentes ao nível 1s do oxigênio, indicando a ausência de água fracamente adsorvida na superfície, provavelmente devido ao sucessivo processo de calcinação submetido pelas amostras durante a etapa de impregnação com os metais. Isto indica que a presença da platina alterou a estrutura eletrônica das espécies oxigênio na superfície. Os valores de energias mais baixas são associados à presença de oxigênio na rede e/ou aos íons oxigênio, característicos de óxidos metálicos. Por outro lado, os valores de energias mais elevadas são associados à presença de espécies de oxigênio adsorvido, tais como,  $O^-$ ,  $O_2^{2-}$  ou  $O_2^-$  nas amostras [304].

Os valores de BE do nível Ce 3d (882,5; 888,4 e 898,2 eV) apresentaram boa concordância com aqueles encontrados com o óxido de cério estequiométrico e são característicos da presença do íon  $\text{Ce}^{4+}$ , enquanto aqueles na região 885,5-885,8 eV são típicos do íon  $\text{Ce}^{3+}$  [299]. O pequeno deslocamento dos valores de BE mais elevados que aqueles das amostras baseadas em óxidos mistos pode ser associado a uma mudança no ambiente químico dos átomos de cério pela presença de átomos de zircônio na rede. Entretanto, na Amostra  $\text{AuPt/Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  esses valores não sofreram alteração, indicando que a presença da platina não alterou o ambiente químico da céria [247].

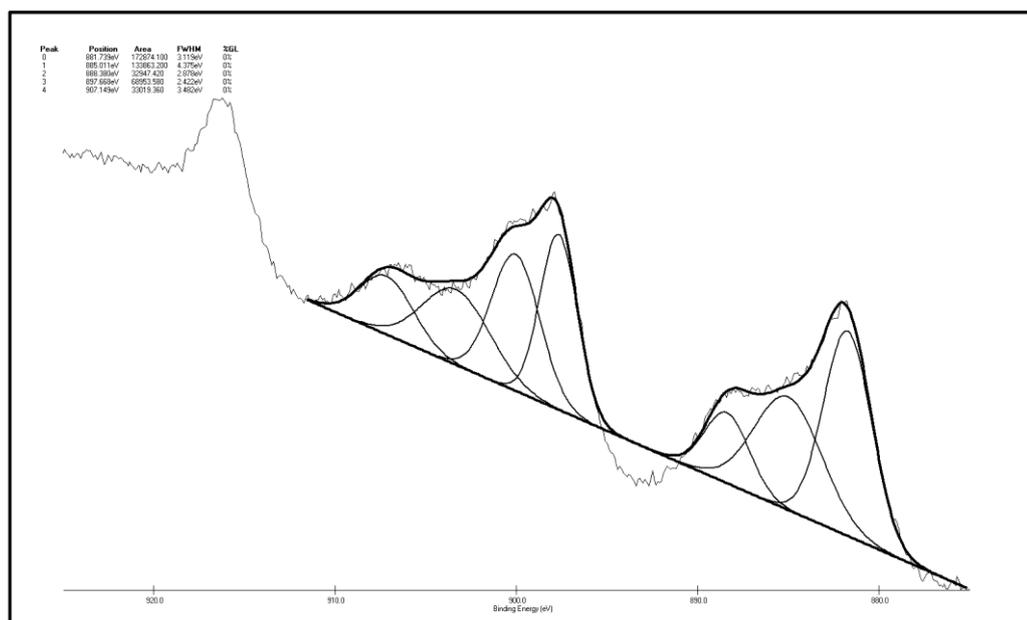
Analisando as energias de ligação do nível O 1s obtidas nesse trabalho, nota-se que esses valores foram inferiores a 529,8 eV. Os deslocamentos observados foram de 2,6; 3,4; 4,0 e 4,1 eV, superiores ao valor de 2,4 eV, encontrado por Nelson e Schulz [298] com óxidos mistos com estrutura  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{x-1}\text{O}_2$ . Estes autores atribuíram este efeito ao aumento de defeitos na superfície do suporte.



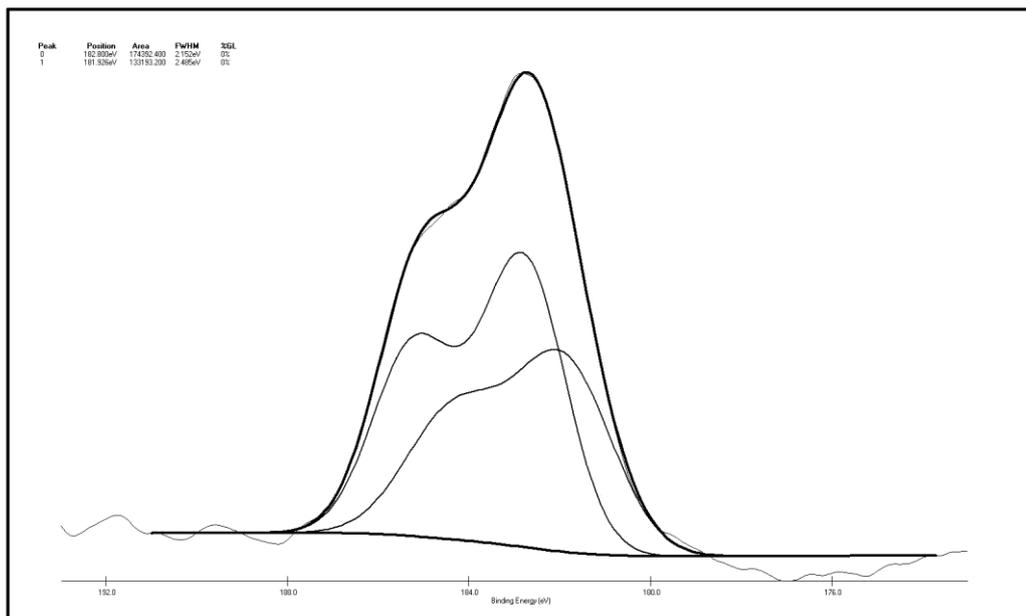
(a)



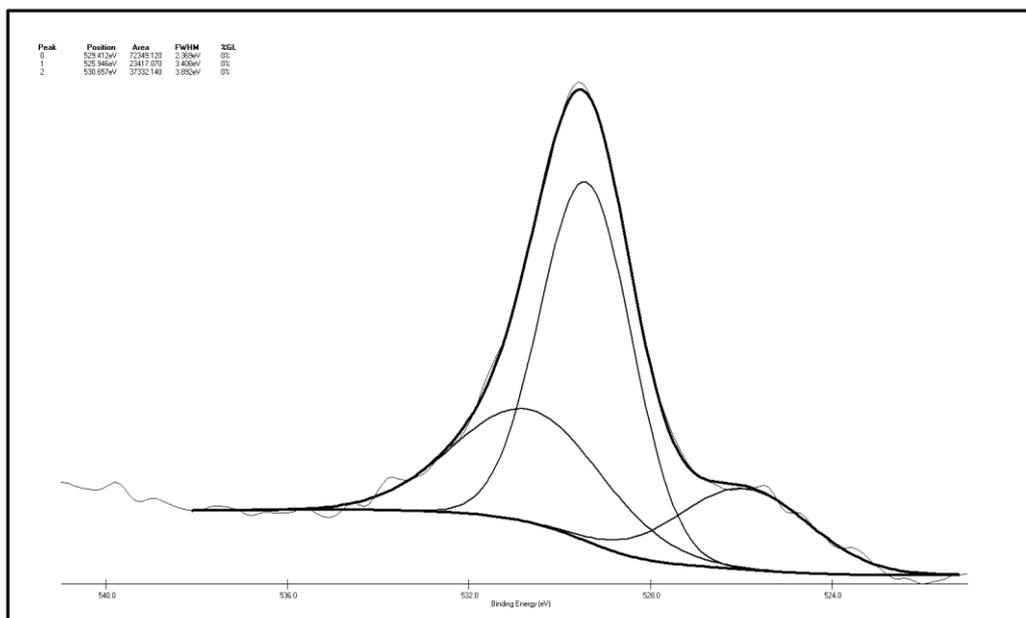
(b)



(c)



(d)



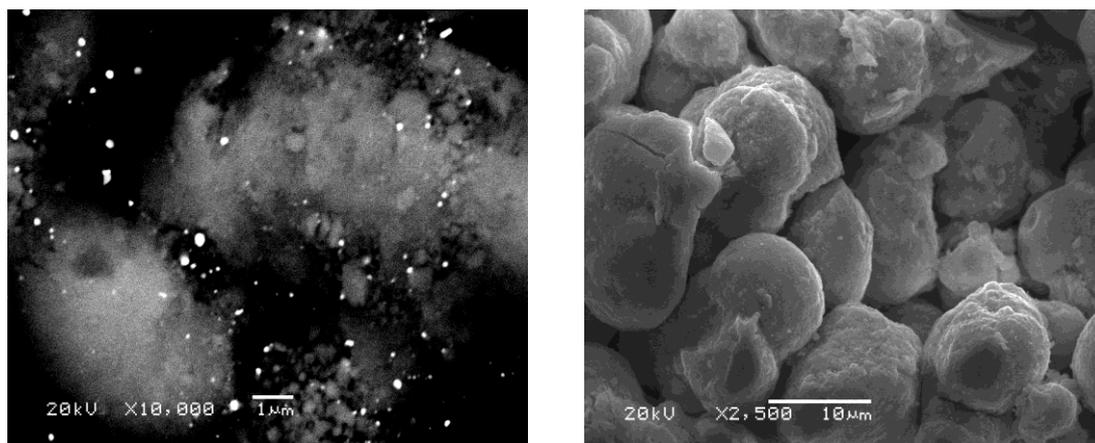
(e)

Figura 4.9.1. Espectro de XPS dos níveis: (a) Au 4f; (c) Pt; (c) Ce 3d; (c) Zr 3d e (d) O 1s.

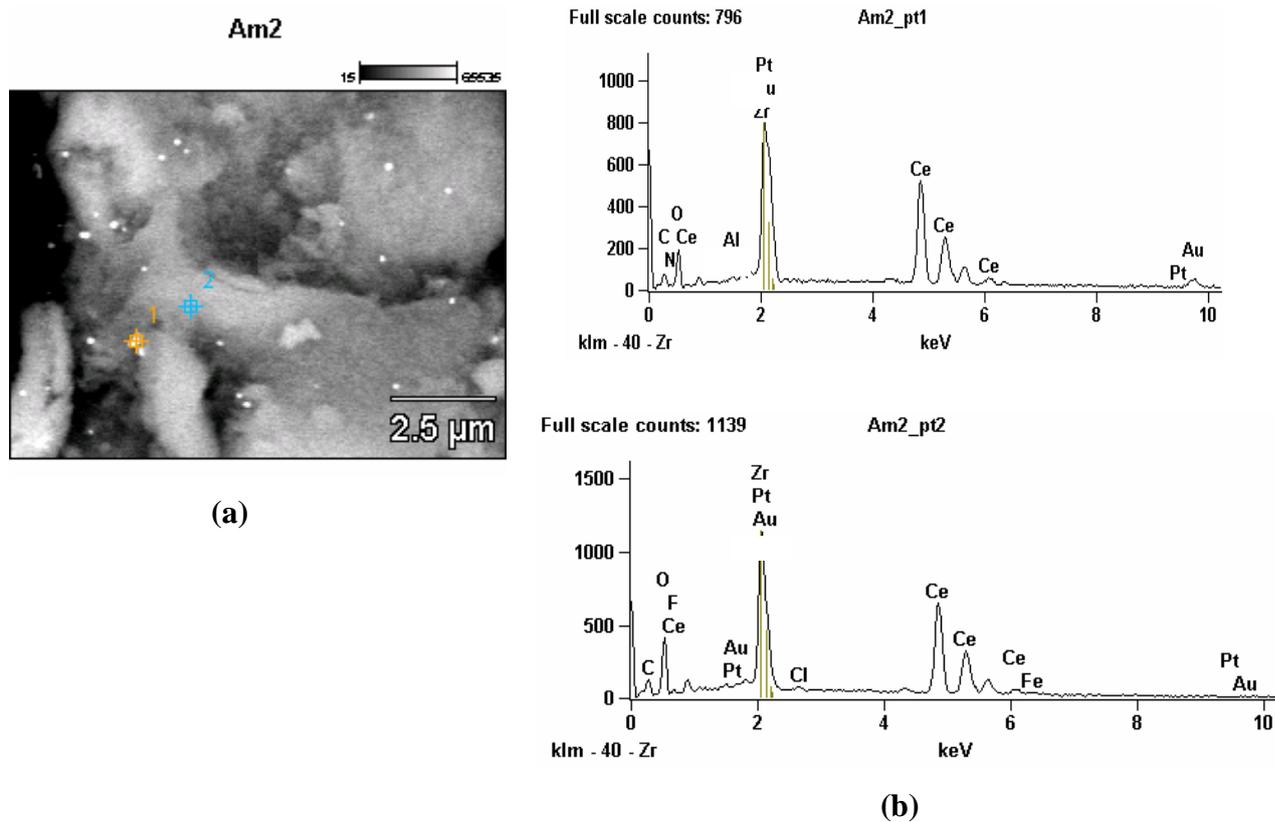
#### 4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.10.1 são apresentadas as micrografias de MEV na modalidade de elétrons retroespalhados (*BEI, backscattering electron image*) e elétrons secundários (*SEI, secondary electron image*), mostrando a distribuição e as morfologias das amostras baseadas em ouro. A microscopia eletrônica de varredura na modalidade de retroespalhamento é capaz de revelar um contraste inequívoco das partículas de ouro sobre o substrato de zircônio e cério. Essa evidência de contraste se dá devido à diferença de número atômico do ouro ( $Z = 79$ ) em relação ao zircônio ( $Z = 40$ ) e também ao cério ( $Z = 58$ ), tornando as partículas de ouro mais brilhantes na micrografia. Observa-se que as amostras apresentaram partículas com morfologia esférica, com bordas e formas largas e irregulares. Pode-se notar que os tamanhos das partículas de ouro variaram amplamente, na faixa de 10 a 100 nm. Isto indica que o método preparação das amostras favoreceu a obtenção de partículas com tamanhos heterogêneos e a formação de agregados de ouro (*clusters*) com tamanhos superiores ao esperado. A Figura 4.10.2 ilustra o mapa de energia dispersiva dos catalisadores de ouro sobre os suportes mistos. Observa-se a presença de ouro, zircônio e cério no ponto 1 e zircônio e cério no ponto 2, confirmando a presença desses elementos nas partículas identificadas.

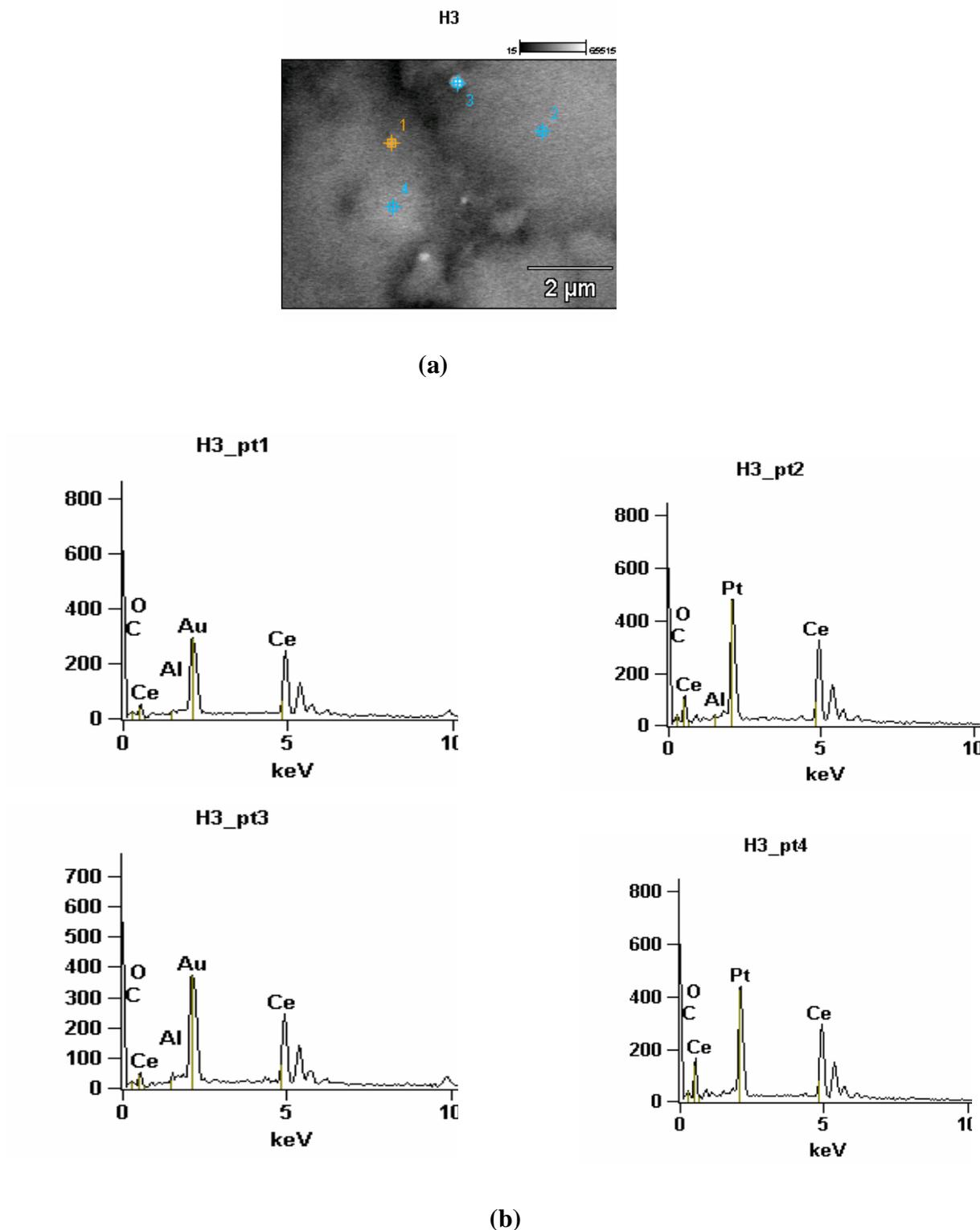
A Figura 4.10.3. ilustra o mapa de energia dispersiva das amostras baseadas em ouro e platina. Observa-se a presença de ouro, platina, zircônio e cério em todas as áreas investigadas. A presença de ouro na área representada pelo ponto 2 sugere a presença de pequenas partículas de ouro e de platina, não visíveis na microscopia, sugerindo que esses metais estão bem dispersos no suporte.



**Figura 4.10.1.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> nas modalidades: (a) elétrons retroespalhados (BEI) e (b) elétrons secundários (SEI).



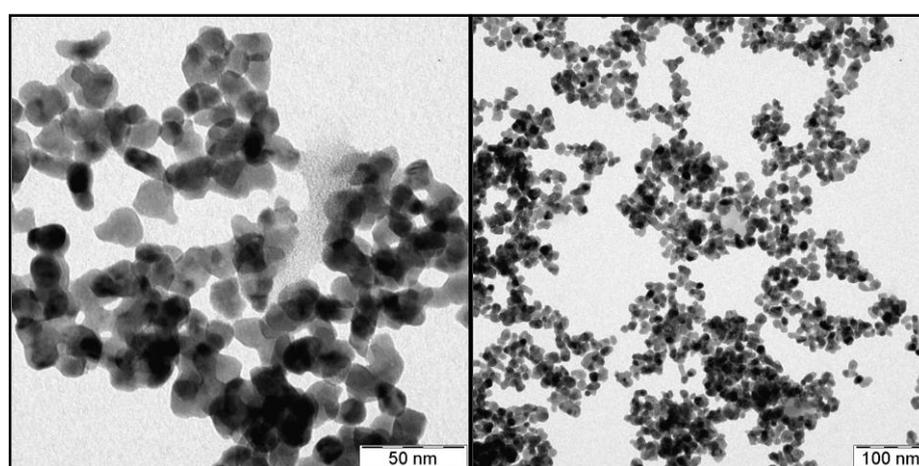
**Figura 4.10.2.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> nas modalidades: (a) elétrons retroespalhados (BEI) e (b) mapa de energia dispersiva (EDS).



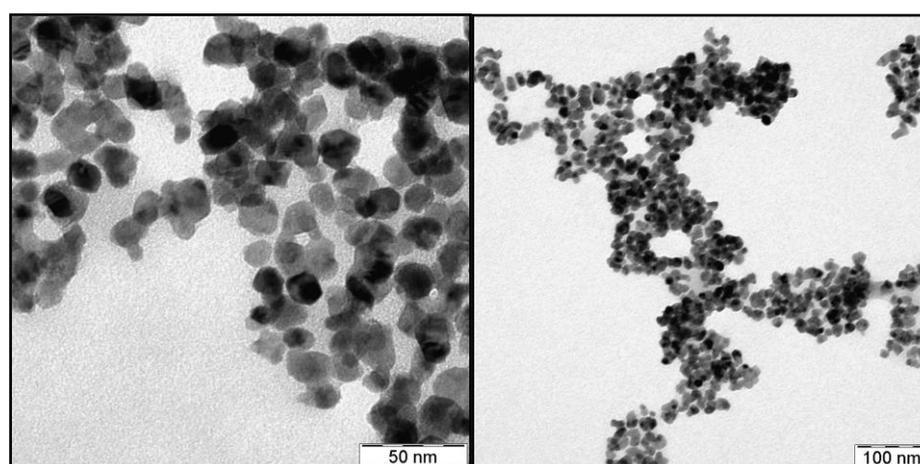
**Figura 4.10.3.** Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> (a) elétrons retroespalhados (BEI) e (b) mapa EDS.

#### 4.11. Microscopia Eletrônica de Trasmissão (TEM)

A Figura 4.11.1 mostra as microscopias eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) das amostras bimetálicas. Observa-se que as amostras possuem tamanho de partículas de 10 a 40 nm. Por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) não foi possível diferenciar entre as partículas de platina e ouro devido ao contraste similar e à pequena diferença no espaçamento  $d$  entre os planos (111) da platina, ouro e espécies bimetálicas de ouro e platina nos padrões de difração eletrônico.

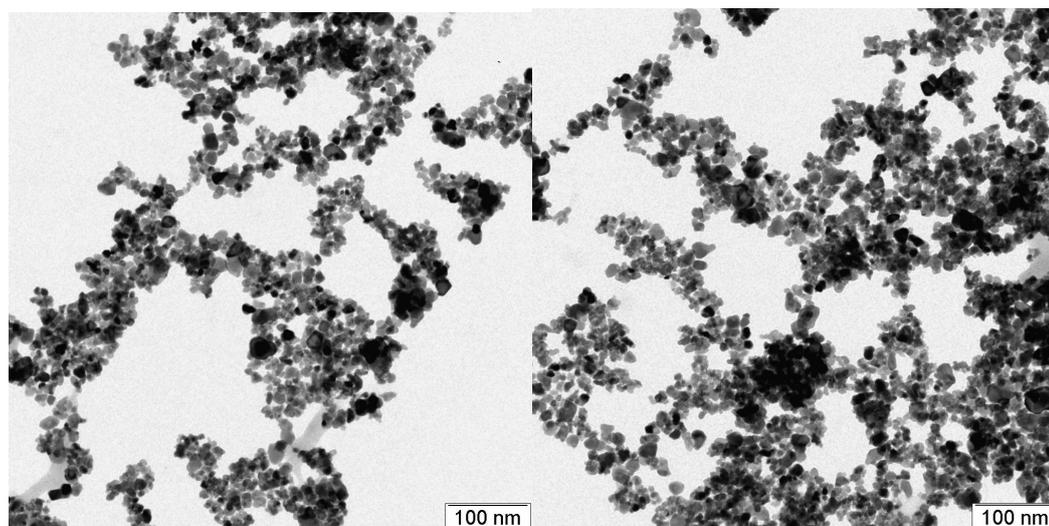


(a)



(b)

**Figura 4.11.1** Micrografias eletrônicas de transmissão. Amostras (a) AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e (b) AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 4.11.2.** Micrografias eletrônicas de transmissão da Amostra Au/CeO<sub>2</sub> após lavagem com cianeto de potássio.

## ***4. 12. Avaliação da Atividade Catalítica***

### ***4.12.1. Redução do Óxido Nítrico pelo Monóxido de Carbono***

Na Figura 4.12.1.1 (a) são mostradas as curvas de conversão do óxido nítrico em nitrogênio em função da temperatura, sobre os óxidos puros. Em temperaturas inferiores a 300°C todas os sólidos foram inativos. Entretanto, a partir dessa temperatura, a atividade aumentou com a temperatura, atingindo valores de 100 % de conversão a 700 °C, com exceção do óxido de zircônio sobre o qual atingiu-se uma conversão máxima de 25%. A céria foi a mais ativa em toda a faixa de temperatura estudada, enquanto a zircônia foi a menos ativa, mostrando atividade apenas em temperaturas superiores a 400 °C. As Amostras Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentaram valores de conversão próximos a 90% em 600 °C, que aumentou, ainda mais a 700 °C; nesses materiais, a atividade aumentou com a razão Ce/Zr.

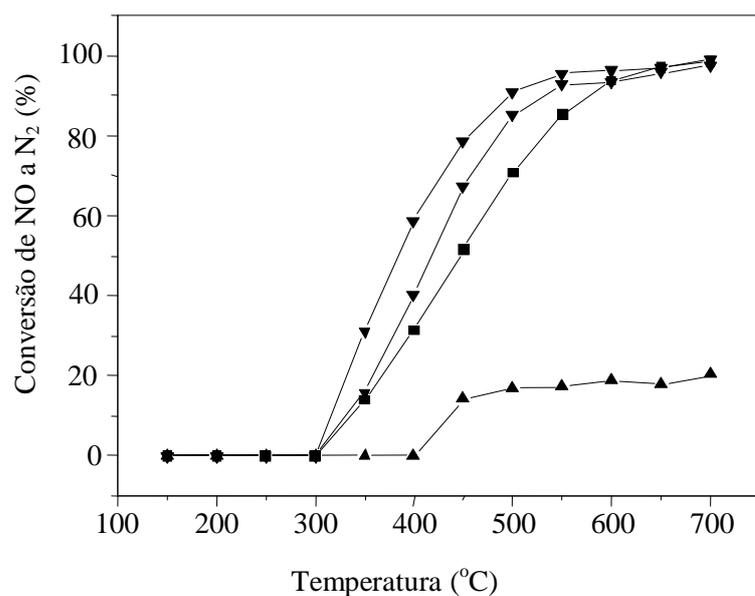
Na Figura 4.12.1.1 (b) são mostradas as curvas de conversão de monóxido de carbono em função da temperatura. Todos os suportes foram ativos nessa reação acima de 250 °C, conduzindo a valores de conversão próximos a 100% em 650 °C, com exceção do óxido de zircônio, que apresentou valores próximos a 25 %. A atividade aumentou com a temperatura atingindo valores próximos a 100 % de conversão a 500 °C e mantendo esse valor até 650 °C. Nota-se, ainda, uma diminuição da atividade catalítica de todas as amostras a 700 °C, sugerindo a sua desativação, em temperaturas elevadas. Os sistemas obtidos com o óxido misto  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (Amostras  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  e  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$ ) foram mais ativos que o óxido de zircônio e menos ativos que o óxido de cério, observando-se um aumento da atividade com o teor de cério nos sólidos, em concordância com resultados encontrados por outros autores [306].

Pode-se notar, que as Amostras  $CeO_2$  e  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$  apresentaram as atividades mais elevadas, tanto na redução do óxido nítrico como na conversão do monóxido de carbono. Isto sugere que espécies de  $Ce^{4+}$  e/ou  $Ce^{3+}$  são responsáveis pela elevada conversão de óxidos baseados em cério na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono, uma vez que essas amostras apresentaram áreas superficiais específicas semelhantes (Tabela 4.6.1).

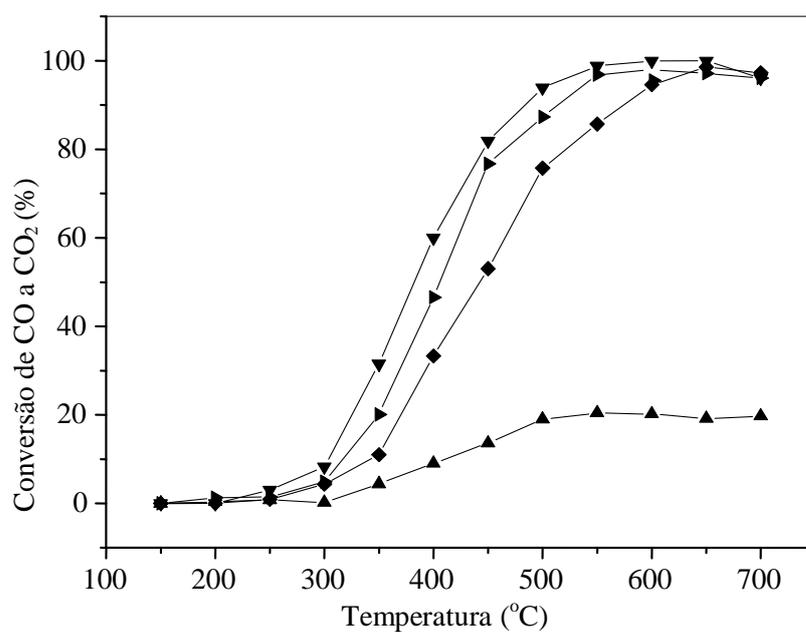
A atividade da céria na redução do óxido nítrico tem sido investigada por vários autores [306, 253]. Nesses estudos, tem sido proposto que o rápido ciclo redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , favorecido pela presença de oxigênio promove a adsorção de moléculas de óxido nítrico sobre os sítios  $Ce^{3+}$  na interface do suporte [114]. Dessa forma, a interação entre as espécies de cério deficientes de oxigênio e o oxigênio, da ligação N-O, favorece a ruptura da ligação N-O e conduz à formação de nitrogênio molecular. Em outros trabalhos [97, 243, 244], foi investigada a influência de vacâncias de oxigênio na atividade catalítica do óxido de cério e óxidos mistos de cério e zircônio, observando-se que as vacâncias de oxigênio na rede da céria promovem a estabilidade de sítios de adsorção do óxido nítrico e a formação de

nitrogênio molecular [104]. Assim, a existência de vacâncias de oxigênio, bem como a presença de íons  $Ce^{3+}$ , exercem um papel importante na elevada atividade catalítica de sistema contendo cério na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono. A formação de vacâncias de oxigênio nas amostras baseadas em óxidos mistos de cério e zircônio foi evidenciada pelos deslocamentos das temperaturas de redução nos perfis de TPR desses materiais, quando comparados ao óxido de cério. Por outro lado, a atividade mais baixa do óxido de zircônio, quando comparada às demais amostra, pode ser explicada com base na reatividade da superfície e nas propriedades redox de óxidos de metais de transição [103]. Por outro lado, o óxido de zircônio apresentou área superficial específica mais baixa (Tabela 3), além da ausência de pico de redução no perfil de TPR.

Ao se comparar à atividade das amostras em ambas as reações, nota-se, um deslocamento de 100 °C para temperaturas mais baixas, na conversão do monóxido de carbono. Essa diferença de temperatura aumenta com o conteúdo de cério na amostra; por exemplo, a 350 °C a Amostra  $Ce_{0,58}Zr_{0,42}O_2$  conduziu a 20% de conversão do monóxido de carbono, enquanto a Amostra  $Ce_{0,70}Zr_{0,30}O_2$  nessa mesma temperatura, converte somente 10% do monóxido de carbono a dióxido de carbono. Por outro lado, nessa mesma temperatura, ambas as amostras conduziram a 15 % de conversão do óxido nítrico a nitrogênio. A conversão do monóxido a dióxido de carbono sobre óxido de cério e óxidos mistos de cério e zircônio pode ser explicada com base em vários fatores [114, 253, 307]. Krevelen [307] atribuíram a atividade desses catalisadores na oxidação do monóxido de carbono em ausência de oxigênio, à habilidade intrínseca do óxido de cério em estocar e liberar oxigênio, sendo dependente da difusão e da migração de oxigênio no interior do sólido e da reatividade de oxigênio estocado na superfície do óxido de cério e óxidos mistos de cério e zircônio. Dessa forma, a conversão do monóxido a dióxido de carbono pode ser considerada uma medida da capacidade do catalisador em doar oxigênio durante a reação [10, 103].



(a)

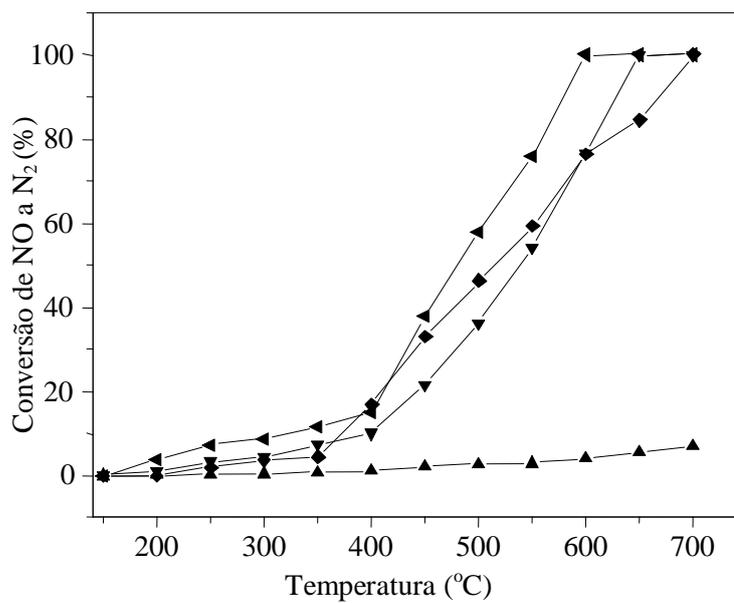


(b)

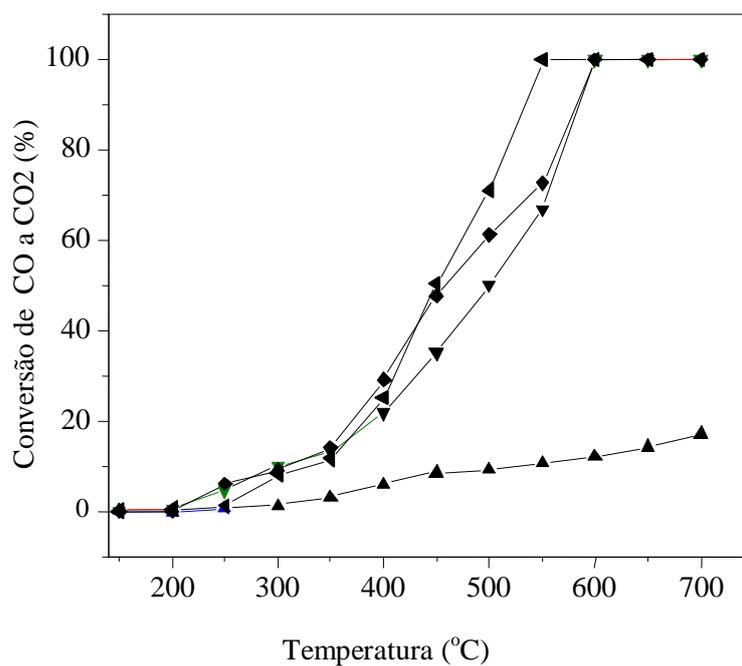
**Figura 4.12.1.1** (a) Conversão do óxido nítrico a nitrogênio (b) conversão do monóxido de carbono em função da temperatura. ZrO<sub>2</sub>(▲); CeO<sub>2</sub>(▼); Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆); Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶).

Na Figura 4.12.1.2 (a) são mostrados os resultados de conversão do óxido nítrico a nitrogênio em função da temperatura, sobre os catalisadores baseados em ouro. Nota-se, em todos os casos, um aumento nos valores de conversão do óxido nítrico a nitrogênio com a temperatura. Os catalisadores exibiram valores máximos de conversão em torno de 100 % na faixa de temperatura de 600 a 700 °C. Entretanto, a Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> foi praticamente inativa nessa reação.

A Figura 4.12.1.2 (b) apresenta os resultados de conversão do monóxido de carbono em função da temperatura sobre os catalisadores baseados em ouro. Esses sólidos conduziram a conversões mais elevadas do monóxido de carbono na região de 550 a 700 °C, com exceção da amostra de ouro suportada em óxido de zircônio puro. Os sólidos baseados em óxidos mistos (Amostras Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>) apresentaram atividades mais elevadas que aqueles baseados em óxido de cério (Amostra Au/CeO<sub>2</sub>) e óxido de zircônio (Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>) em toda a faixa de temperatura, sendo a Amostra AuCe<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> a que mostrou valores mais elevados, quando comparada as demais, numa ampla faixa de temperatura (450-600 °C), além disso, este catalisador apresentou 100 % conversão na faixa de 600-700 °C. Por outro lado, na faixa de 250 a 350 °C eles apresentaram valores de conversão próximos a 10-20 %. Nota-se, também que, enquanto a Amostra Au/CeO<sub>2</sub> exibiu atividade acima de 200 °C, a Amostra Au/ZrO<sub>2</sub> apresentou apenas uma baixa atividade acima de 350 °C.



(a)



(b)

**Figura 4.12.1.2.** (a) conversão do óxido nítrico a nitrogênio (b) conversão do monóxido de carbono em função da temperatura. Catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub>(▲), Au/CeO<sub>2</sub>(▼), Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> (◆) e Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> (▶).

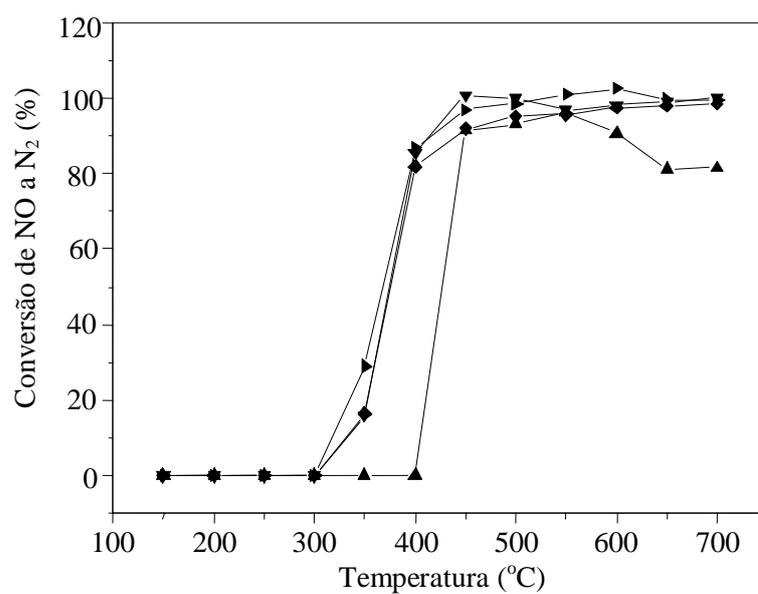
Comparando-se os resultados de atividade encontrados, tanto na conversão do monóxido de carbono como na redução do óxido nítrico, observa-se que a incorporação do ouro ao suporte com teor de cério mais elevado, conduziu a um aumento da atividade catalítica, que aumentou ainda mais com a razão Ce/Zr. Esses, materiais foram ativos em temperatura mais baixas na redução do óxido nítrico do que na conversão do monóxido de carbono. A diferença de temperatura entre as duas reações foi maior com o aumento da razão Ce/Zr. Observa-se que o catalisador Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>, com área superficial específica (61 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), mais baixa apresentou conversão de óxido nítrico pelo monóxido de carbono mais elevada que o catalisador Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> com área superficial específica (86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) mais elevada. Isto mostra que a atividade catalítica não é somente determinada por esse parâmetro, mas também por outros tais como número de sítios ativos na superfície e redutibilidade do suporte, espécies de ouro presente, tamanho de partícula e interação metal suporte [104, 106, 108]. De acordo com os resultados de XPS, o catalisador Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> possui maior número de cátions cério na superfície, em relação ao outro sólido baseado em cério e zircônio e, portanto, maior número de sítios disponíveis para a reação. Uma vez que a adsorção de óxido nítrico, e posterior formação de nitrogênio, envolvem a reoxidação de cério pelo oxigênio do óxido nítrico, a disponibilidade de sítios Ce<sup>3+</sup> na superfície, que são mais efetivos para promover é diminuída [114]. Isto explica o fato do catalisador Au/ZrO<sub>2</sub> não apresentar atividade na redução do óxido nítrico e exibir baixa atividade na conversão do monóxido de carbono. Nota-se ainda, através dos resultados de PA, que o catalisador Au/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> possui maior absorção na região do azul indicando que o menor tamanho de partícula favoreceu o aumento de atividade catalítica.

Por outro lado, observou-se, com base nos resultados de FTIR do monóxido de carbono adsorvido que, no sólido baseado em cério, estão presentes espécies Au<sup>0</sup> na superfície, enquanto naquele baseado em zircônio observa-se a predominância de espécies

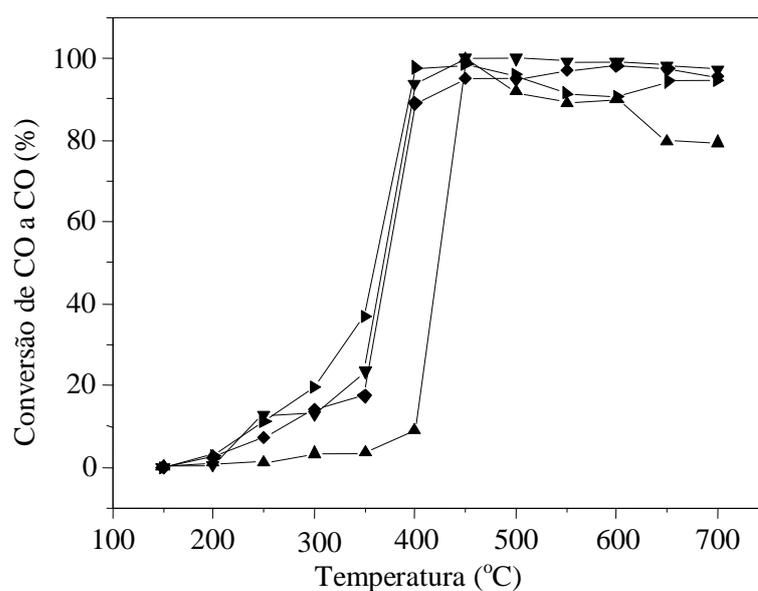
$\text{Au}^+$ . Em trabalho anterior [308] foi observado que a espécie  $\text{Au}^+$  não é ativa nessa reação. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores [139, 179, 309] em que se investigou o efeito do suporte na distribuição de sítios de adsorção do monóxido de carbono, indicando que a sua natureza afeta a distribuição de sítios metálicos disponíveis para a reação. Outros autores [107, 108] observaram que a presença de vacâncias de oxigênio exerce um papel importante e relaciona a elevada atividade de sistema contendo cério na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono a uma maior quantidade de defeitos na estrutura, incluindo vacâncias de oxigênio. O aumento de vacâncias de oxigênio pode ser relacionado à diminuição da temperatura de redução, como observada com o catalisador  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  em relação ao suporte óxido de cério. Por outro lado, o material baseado em óxido de zircônio exibe apenas um pequeno pico de redução abaixo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . (relacionar com a discussão do suporte)

A conversão do óxido nítrico a nitrogênio em função da temperatura sobre os catalisadores de platina é mostrada na Figura 4.12.1.3 (a). Nota-se que, abaixo de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , os catalisadores foram inativos exibindo um aumento de atividade com a temperatura. As amostras apresentaram diferentes valores de atividade em função da temperatura e de sua composição; entretanto, as diferenças no comportamento catalítico diminuíram com o aumento da temperatura, tendendo para um mesmo valor de conversão independente da natureza da amostra, a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . O catalisador  $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  apresentou atividade mais elevada em toda faixa de temperatura estudada, enquanto a Amostra  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  tornou-se ativa acima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo a que conduziu aos mais baixos valores de conversão.

A conversão do monóxido de carbono em função da temperatura sobre os sólidos baseados em platina é mostrada na Figura 4.12.1.3 (b). Os sólidos exibiram diferentes comportamentos nessa reação, observando-se que aqueles contendo cério foram ativos acima



(a)



(b)

**Figura 4.12.1.3** (a) Conversão do óxido nítrico a nitrogênio e (b) Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função da temperatura. Catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub>(▲), Pt/CeO<sub>2</sub>(▼), Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆) e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶).

de 200 °C, enquanto o catalisador baseado em zircônio exibiu atividade somente acima de 400°C, atingindo 100 % de conversão em 450 °C; a partir dessa temperatura, ele sofreu desativação, alcançando 80 % de conversão a 700 °C. Esse catalisador também apresentou atividade mais baixa em toda a faixa de temperatura estudada. Nota-se que o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> foi o mais ativo na região de 500 a 700 °C sendo também mais estável nesta reação, por apresentar menor desativação quando comparada às demais amostras. Observou-se que a Amostra Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> foi mais ativa na região de 200 a 400 °C, enquanto a Amostra Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> foi mais ativa na região 500 a 700 °C. Isto indica que o catalisador com maior teor de zircônio apresenta maior estabilidade e maior resistência à desativação em temperatura mais elevada.

Comparando a atividade desses catalisadores com aquelas dos suportes (Figura 4.12.1.1), observa-se que a presença do metal favoreceu o aumento da atividade catalítica em temperaturas mais baixas, na região de 200 a 300 °C e os suportes, exibiram atividade significativa somente acima de 350 °C. Estes resultados indicam que a presença do metal promove a atividade catalítica tanto na redução do óxido nítrico como na conversão do monóxido de carbono [108].

Trovarelli e col. [114] atribuíram a elevada atividade catalítica de sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> na reação do óxido nítrico pelo monóxido de carbono à forte interação metal-suporte favorecida por atmosfera redutora. Outros autores propuseram um mecanismo em que a céria após a redução, interage com a platina, promovendo novos sítios ativos na conversão do monóxido de carbono. Muitos estudos [78, 108, 228, 260, 265] indicaram que os sítios Ce<sup>3+</sup> formados na interface metal-cério após redução de catalisadores de platina promovem a ativação das moléculas de monóxido de carbono devido à transferência de oxigênio do suporte. Assim a adsorção do monóxido de nitrogênio e posterior formação de nitrogênio são promovidas pela reoxidação da céria através do oxigênio do

monóxido de nitrogênio [10, 114]. Dessa forma, é esperada uma diminuição da temperatura de reação com a adição da platina aos óxidos de cérios e óxidos mistos.

Nota-se que o efeito promotor da platina foi mais pronunciado no catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub>. Enquanto na ausência desse metal o óxido de zircônio exibiu uma conversão em torno de 13% na região de 450 °C, a presença de platina conduziu a um valor de 100%, nessa mesma faixa de temperatura. Entretanto, a partir dessa temperatura, a atividade diminuiu indicando que o catalisador sofre desativação com o aumento da temperatura. O desempenho dessa amostra pode ser relacionado com os valores de área superficial específica e, por consequência, ao tamanho de partícula. Assim, é esperada um aumento de atividade com a área superficial específica dos catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> (de 37 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> (118 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) comparada a área superficial específicas dos suportes (51 e 125 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Comparando-se o desempenho catalítico de todos os catalisadores baseados em platina, tanto na conversão do monóxido de carbono como na redução do monóxido de nitrogênio, observa-se que de forma geral eles exibiram elevada atividade atingindo valores máximos de conversão em 450 °C. Entretanto, a estabilidade em temperatura mais elevada foi maior na redução do monóxido de nitrogênio que na conversão do monóxido de carbono. Os catalisadores Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentaram menor tendência à desativação na redução do monóxido de nitrogênio. Enquanto o catalisador Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho na redução do monóxido de nitrogênio a nitrogênio, o catalisador Pt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub> foi mais ativo na conversão do monóxido a dióxido de carbono. A atividade mais elevada, exibida pelos catalisadores Pt/CeO<sub>2</sub> e Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono, pode ser explicada com base na maior facilidade da redução dos sítios cério na superfície pelo monóxido de carbono formando sítios ativos para a redução do óxido nítrico [103, 137]. De acordo com Zhu e col. [103], sítios Ce<sup>δ+</sup> na superfície desses catalisadores são reduzidos mais facilmente pelo monóxido de carbono que pelo óxido nítrico

e a redução do óxido nítrico ocorre sobre sítios reduzidos. A adsorção do monóxido de nitrogênio e posterior formação de nitrogênio promovem a reoxidação da céria pelo oxigênio do monóxido de nitrogênio. Os estudos de espectroscopia FTIR de monóxido de carbono e óxido nítrico adsorvido, sobre catalisadores contendo platina, indicam que o monóxido de carbono adsorve preferencialmente sobre sítios oxidados de platina. Por outro lado, o monóxido de nitrogênio adsorve preferencialmente sobre sítios reduzidos de platina [275]. Dessa forma, a atividade mais elevada da Amostra Pt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> pode ser associada á sua área superficial especifica mais alta, bem como, à presença de um maior número sítios reduzidos de platina na superfície como evidenciado pelos resultados de FTIR do monóxido de carbono adsorvido (Item 4.2.1).

A Figura 4.12.1.4 (a) mostra a conversão do óxido nítrico a nitrogênio em função da temperatura sobre as amostras baseadas em ouro e platina. Os catalisadores não apresentaram atividade nessa reação abaixo de 350 °C. Porém, a partir dessa temperatura a atividade aumentou até atingir 100 % de conversão em 600 °C, com exceção do catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> foi o que apresentou atividade mais elevada na região de 350-500 °C; entretanto, a partir de 500 °C ocorreu uma perda de aproximadamente 30 % na conversão de óxido nítrico sobre essa amostra.

A conversão do monóxido de carbono em função da temperatura sobre os catalisadores baseados em ouro e platina é mostrada na Figura 4.12.1.4 (b). Diferente do comportamento observado com a conversão do óxido nítrico, nessa reação os catalisadores apresentaram atividade na região de 200 a 350 °C. Comparado aos demais sólidos, o catalisador AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub> foi o mais ativo nessa faixa de temperatura. Nota-se que, a partir de 350 °C, a conversão sobre todos os catalisadores, exceto a Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub>, aumentou atingindo valores próximos a 100 %, a 600 °C. De forma semelhante ao observado

---

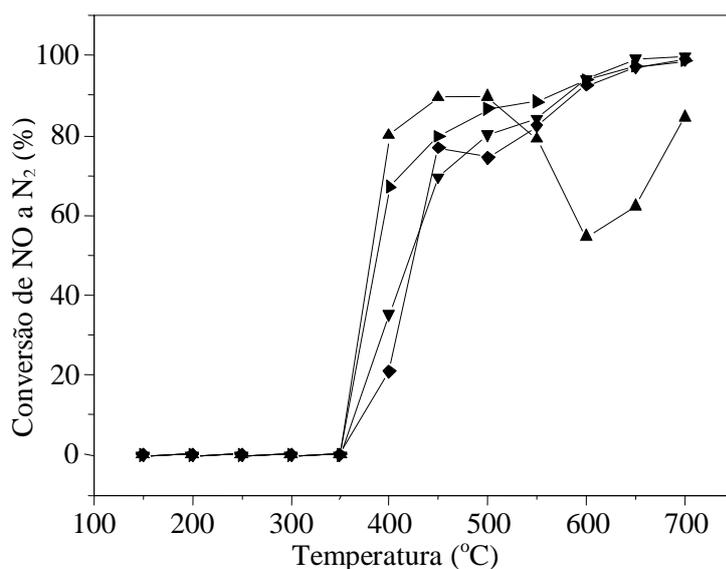
---

na conversão do óxido nítrico, o catalisador AuPt/ZrO<sub>2</sub> apresenta uma diminuição nos valores de conversão em 550 °C e, então, sofre desativação.

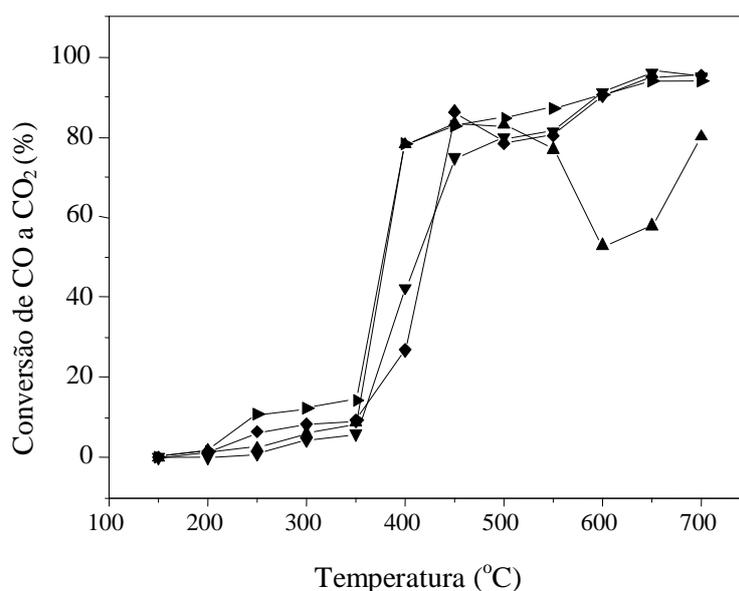
Na conversão do óxido nítrico, todos os catalisadores baseados em zircônio não apresentaram atividade abaixo de 400 °C, exceto a Amostra AuPt/ZrO<sub>2</sub> que apresentou 80% de conversão em 350 °C. O óxido de zircônio puro (Amostra ZrO<sub>2</sub>) foi inativo em toda faixa de temperatura estudada. Observa-se que após a incorporação do ouro (Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>), ocorreu um aumento de 20 % no valor da conversão. No caso do catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub>, a atividade foi mais alta que a dos outros catalisadores na região de 400-700 °C, atingindo 100 % de conversão 550 °C. A partir dessa temperatura, ocorreu uma diminuição da conversão, alcançando-se 80% do valor inicial, em concordância com resultados encontrados por Pérez-Hernández e col. [19]. Estes autores atribuíram a atividade de catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> ao aumento da acidez da zircônia promovida pela platina. Os estudos de espectroscopia FTIR de monóxido de carbono e óxidos nítrico adsorvidos, sobre catalisadores contendo platina, indicam que o monóxido de carbono adsorve preferencialmente sobre sítios oxidados de platina, enquanto, o monóxido de nitrogênio adsorve preferencialmente sobre sítios reduzidos de platina [12]. Os resultados de FTIR de monóxido de carbono adsorvido indicaram a presença Pt<sup>0</sup> nessa amostra. Por outro lado, essa amostra também apresentou uma maior área superficial específica exibida. Assim, é esperada uma atividade mais elevada dessa amostra na conversão do óxido nítrico quando comparado aos outros catalisadores as demais.

Comparando-se o desempenho catalítico de todos os catalisadores tanto na conversão do monóxido de carbono como na redução do monóxido de nitrogênio, observa-se que a presença do ouro melhora o desempenho catalítico da zircônia em ambas as reações. Entretanto, a atividade mais elevada foi observada na conversão do monóxido de carbono em detrimento a conversão do óxido nítrico. Estes resultados sugerem que a atividade nessa reação não é somente determinada pelo valor de área superficial específica, mas pelo número

---



(a)



(b)

**Figura 4.12.1.4** (a) Conversão de óxido nítrico a nitrogênio e (b) Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função da temperatura. Amostras AuPt/ZrO<sub>2</sub>(▲); AuPt/CeO<sub>2</sub>(▼); AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(◆) e AuPt/Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▶).

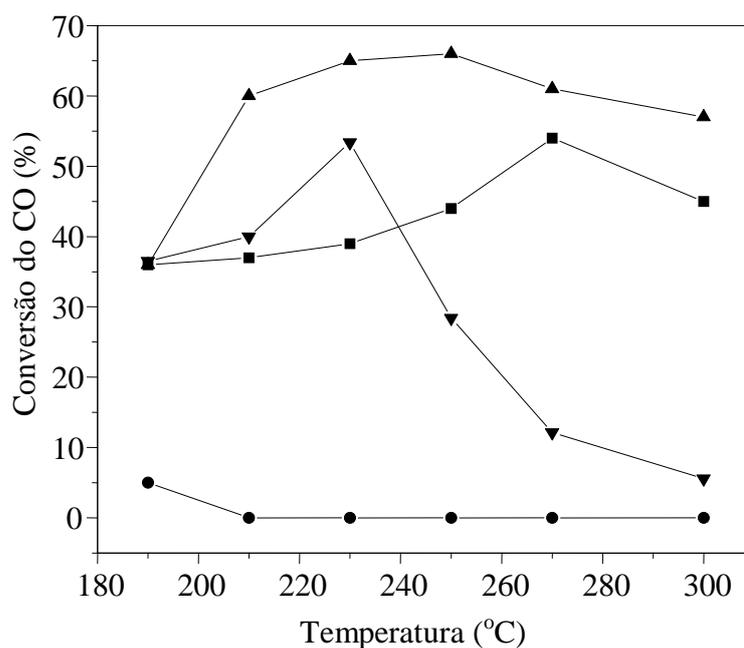
e natureza de sítios ativos bem como, redutibilidade do suporte, em concordância com outros autores [103]. A Amostra AuPtZ, apresentou um comportamento peculiar em ambas as reações. Observou-se uma diminuição de 30 % da atividade em 600 °C e a partir dessa

temperatura ocorre um aumento na conversão atingindo o mesmo valor inicial. Isto sugere que a desativação de parte das espécies responsáveis pela atividade, provavelmente  $\text{Au}^{\delta+}$  e a ativação de outros sítios metálicos.

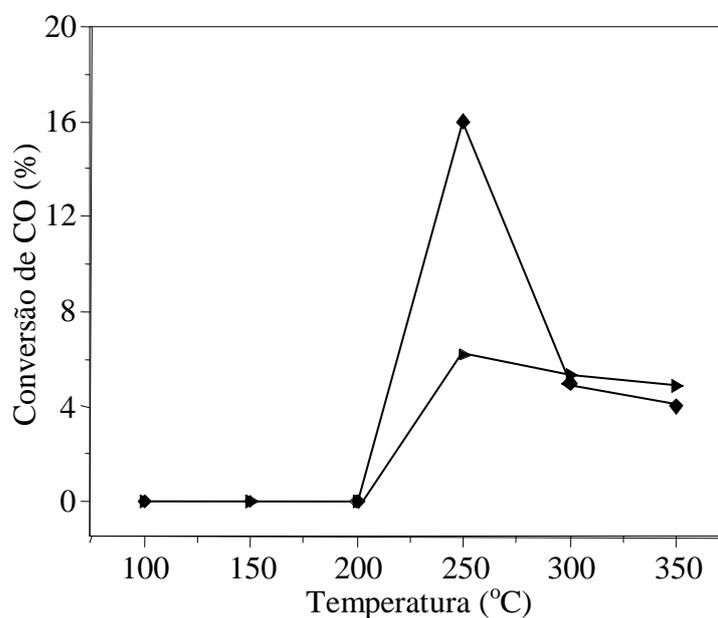
#### ***4.12.2 Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono com Vapor d'água (WGSR)***

Os resultados de conversão do monóxido de carbono em presença do vapor d'água, medida na faixa de 190-300 °C estão apresentados na Figura 4.12.2. Todos os catalisadores foram ativos nessa reação acima de 190 °C, exceto o catalisador  $\text{Au/ZrO}_2$ , que foi inativa em toda a faixa de temperatura estudada. Nota-se que o catalisador  $\text{Au/CeO}_2$  exibiu 55% de conversão a 270 °C, mas, a partir dessa temperatura a conversão diminuiu. Enquanto, o catalisador  $\text{Au/C}_{0,58}\text{Z}_{0,42}\text{O}_2$  exibiu conversão do monóxido de carbono mais elevada atingindo 65% de conversão a 250 °C, a partir dessa temperatura, sofreu desativação até atingir 57% de conversão a 300 °C. Por outro lado, o catalisador  $\text{Au/C}_{0,70}\text{Z}_{0,30}\text{O}_2$  exibiu 55% de conversão a 230 °C e, a partir dessa temperatura, sofreu desativação até atingir 6% de conversão, a 300 °C.

Somente os materiais contendo ouro foram ativos na reação de WGS. Os suportes foram inativos nessa reação em toda extensão de temperatura estudada, indicando que espécies de ouro ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{1+}$  ou  $\text{Au}^{3+}$ ) são a fase ativa nessa reação, em concordância com resultados encontrados por outros autores [160]. De acordo, com Fu e col. [128, 260] tanto o ouro metálico ( $\text{Au}^0$ ) quanto espécies catiônicas ( $\text{Au}^+$ ) são responsáveis pela elevada atividade de catalisadores contendo ouro suportado em cério. Em trabalhos anteriores [126, 129, 130], foi mostrado que a atividade de catalisadores de ouro suportados na reação WGS está relacionada com o tamanho das partículas de ouro e, com o teor de ouro no catalisador, bem como, com a natureza do suporte óxido. Em outro trabalho, Jacobs e col. [228] investigaram o



**Figura 4.12.2.1** Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em função da temperatura. Au/ZrO<sub>2</sub>(●); Au/CeO<sub>2</sub>(■); Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>(▲) e Au/C<sub>0,70</sub>Z<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub>(▼).



**Figura 4.12.2.2** Conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono em diferentes temperaturas sobre o catalisador Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>. (▶) razão vapor/gás = 0,4; (◆) razão vapor/gás = 0,6.

mecanismo de reação WGS. Estes autores propuseram que o mecanismo dessa reação envolve a formação de complexos na superfície, tal como, formiatos e carbonatos/carboxilatos. Estes resultados foram comprovados por estudos de FTIR, sugerindo que a formação de formiatos na superfície constitui a etapa sob elevada razão vapor/gás uma vez que a cinética de reação é de primeira ordem em relação ao monóxido de carbono [164]. Isto pode influenciar a atividade dessas amostras na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR), uma vez que, vários estudos indicam que o mecanismo da reação WGS envolve a formação de formiatos intermediários na superfície de óxidos de cério e zircônio [130, 254].

É conhecido que tanto o mecanismo de reação redox, quanto o mecanismo do formiato, pode ser empregado para explicar o aumento de atividade na reação de WGS com a redutibilidade de catalisadores baseados em metais suportados em ceria. De acordo com o mecanismo redox, os cátions  $Ce^{4+}$  são reduzidos a  $Ce^{3+}$ , pelo monóxido de carbono adsorvido sobre o metal para produzir dióxido de carbono, enquanto as vacâncias de oxigênio são restauradas pela água para produzir hidrogênio. Por outro lado, no mecanismo do formiato, a redução da ceria resulta na formação de grupos hidroxila ligados a sítios de  $Ce^{3+}$  defeituosos ativos na reação de WGS [265].

As amostras lavadas com cianeto de potássio (KCN) e calcinadas em ar a 400 °C foram avaliadas na reação de WGS na faixa de temperatura de 190-300 °C. Os testes foram realizados nas razões vapor/gás=0,4 e 0,6. Todas as amostras foram inativas na faixa de temperatura investigada, indicando que as partículas de ouro, na faixa de 13 a 30 nm, provavelmente removidas durante a lavagem, são as ativas na reação [128, 130, 176]. Kim e Thomson [310] encontraram que catalisadores Au/CeO<sub>2</sub> lavados com cianeto de sódio que continham somente espécies catiônicas de ouro dispersas no suporte, exibiram atividade catalítica mais baixa na reação de WGS que as amostras não lavadas.

---

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

**6.1.** A calcinação do hidróxido de zircônio e hidróxido de cério, obtidos por precipitação, a 600 °C conduz à formação de sólidos com baixa área superficial específica ( $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), no caso do óxido de zircônio e com elevados valores ( $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), no caso do cério. Por outro lado, suportes mistos comerciais (MERCK) de cério e zircônio após calcinação produzem materiais com áreas superficiais específicas que aumentam com o teor de cério nos sólidos. As amostras baseadas em cério, após calcinação, apresentam estrutura cristalina na fase cúbica independente da presença e do teor de zircônio no sólido. O óxido de zircônio exhibe, apresentou uma mistura das fases monoclinica e tetragonal.

**6.2.** A impregnação (1% de Au) de suportes baseados em zircônio e/ou cério com ácido hexafluoroáurico, seguida de calcinação a 600 °C, conduz à formação de sólidos com diferentes áreas superficiais específicas e com diferentes teores de ouro. Adição de ouro aos suportes mistos ( $\text{Ce}_{0,58}\text{Zr}_{0,42}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$ ) produz materiais com áreas superficiais específicas mais elevadas, enquanto a impregnação do óxido de zircônio conduz a formação de sólidos com valores mais baixos, em relação aos suportes. De modo geral, a presença de cátions  $\text{Ce}^{4+}$  no sólido favorece a

adsorção de ouro no suporte. A presença desse metal, na fase cristalina cúbica de face centrada, não altera a natureza das fases cristalinas dos óxidos formados.

**6.3.** A impregnação de catalisadores baseados em ouro suportado em cério e/ou zircônio com platina (0,1 %) seguida de, calcinação a 600 °C, leva a uma diminuição das áreas superficiais específicas dos sólidos. Entretanto, isto não altera a natureza das fases formadas.

**6.4.** Óxido de zircônio, preparado por precipitação seguida de calcinação a 600 °C, não é redutível, nas condições dos experimentos de redução termoprogramada, mas o óxido de cério e os óxidos mistos de zircônio e cério, preparados nas mesmas condições, sofrem redução relacionada aos cátions de cério. A incorporação de ouro nos sólidos promove a redução do óxido de zircônio, devido à formação de defeitos na estrutura do sólido. Nos sólidos baseados em cério, a adição do ouro facilita a redução desses óxidos. A presença de ouro nos sólidos também altera a natureza dos sítios de adsorção na superfície do sólido, pela presença de espécies  $\text{Au}^{\delta+}$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Pt}^{\delta+}$  e  $\text{Pt}^0$ , devido à natureza da interação metal-suporte.

**6.5.** Amostras de ouro suportado em óxido de zircônio e/ou cério apresentam modo de ressonância de plasmon superficial do ouro de nanopartículas de ouro com morfologia esférica, resultante da presença de espécies ( $\text{Au}^{1+}$  e  $\text{Au}^0$ ), com tamanho de partícula em escala nanométrica. A adição de 0,1% de platina a esses materiais afeta a absorção de luz das nanopartículas de ouro, devido à ocorrência de transições intrínsecas no sólido, mas não altera os estados de oxidação das espécies  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , além disso, favorece a retenção do ouro e aumenta o teor de oxigênio na superfície do sólido.

**6.6.** A incorporação de ouro aos óxidos de cério e/ou zircônio confere atividade a esses suportes na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), na faixa de 190-350 °C, indicando que o ouro forma os sítios ativos do catalisador. Por outro lado, a adição de 0,1% de platina a esses sistemas, torna-os cataliticamente inativos.

**6.7.** A adição de platina (0,1%) ao óxido de cério, contendo ou não zircônio, aumenta a atividade catalítica desse material, na conversão do monóxido a dióxido de carbono na faixa de 200-300 °C, em presença de óxido nítrico. No caso do óxido de zircônio, isto ocorre na faixa de 400-700 °C, tanto na conversão do óxido nítrico como na conversão do monóxido de carbono. Isto é associado ao efeito promotor da platina na redutibilidade do óxido de zircônio e à presença de espécies de platina metálica considerada as espécies ativas em reações de oxidação do monóxido de carbono.

**6.8.** Catalisadores de ouro e/ou platina suportados em óxido de zircônio são menos ativos na redução do óxido nítrico pelo monóxido de carbono que aquelas suportadas em óxidos de cério. Isto indica que a existência de uma interação particular entre as espécies do ouro e/ou platina com o óxido de zircônio, que não favorece a adsorção de óxido nítrico e posterior formação de nitrogênio molecular.

**6.9.** Catalisadores de ouro e/ou platina suportados em óxidos de cério, contendo ou não zircônio, são mais ativos na conversão do monóxido de carbono que na conversão do óxido nítrico em temperaturas inferiores a 300 °C. O desempenho mais baixo dos catalisadores suportados em óxido de zircônio, quando comparado aos demais, é associado à forte interação entre as espécies de ouro e/ou platina com o óxido de zircônio.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✧ Preparar e caracterizar catalisadores monometálicos à base de ouro empregando diferentes métodos de preparação e diferentes concentrações do precursor de ouro.
  
- ✧ Preparar e caracterizar catalisadores bimetálicos à base de ouro e platina empregando diferentes métodos de preparação. Avaliar o efeito do método de preparação nas propriedades texturais e estruturais dos materiais obtidos.
  
- ✧ Estudar o efeito do tamanho e da morfologia das partículas de ouro, bem como, da interação metal-suporte empregando suportes diferentes dos empregados nesse trabalho.
  
- ✧ Avaliar o desempenho de catalisadores monometálicos e bimetálicos preparados pelas condições descritas nesse trabalho na redução do monóxido de nitrogênio pelo monóxido de carbono na presença de oxigênio.
  
- ✧ Realizar medidas que envolvem a investigação da capacidade de oxigênio em óxidos de cério e óxidos misto cério-zircônio e relacionar essa propriedade com o desempenho catalítico em reações que envolvem a oxidação do monóxido de carbono.

- 
- ✧ Estudar o comportamento dos catalisadores na reação de redução de NO pelo CO em função do tempo de reação variando-se a velocidade espacial da mistura gasosa usada na reação.
  
  - ✧ Investigar a influência dos teores de ouro versus teor de um segundo metal (Pd, Pt) sobre a performance dos catalisadores à base de ouro em reações de abatimento do monóxido de carbono.
  
  - ✧ Desenvolver um estudo otimizado das condições de preparação envolvendo a técnica de impregnação, visando obter catalisadores com menor tamanho de partícula, suporte mais apropriado, maior concentração do metal (Pt, Au ou Pd) visando o emprego na reação de WGS.

## REFERÊNCIAS

- [1] MANOHARAN, M. Research on the frontiers of materials science: the impact of nanotechnology on new material development. **Technology in Society**, v. 30, p.401-404, 2008.
- [2] MICHELSON, E. S. Globalization at the nano frontier: The future of nanotechnology policy in the United States, China, and India. **Technology in Society**, v.30, p.405-410, 2008.
- [3] TOMA, H. E. Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: da química à nanotecnologia. **Química Nova**, v. 28, S48-S51, 2005, Suplemento.
- [4] PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks? **Nanotoday**, v.36, p. 36-42, 2003.
- [5] GAI, P. L.; ROPER, R.; WHITE, M.G. Recent advances in nanocatalysis research. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.6, p.401-406, 2002.
- [6] KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v.97, p.219-224, 2004.
- [7] HARUTA, Masatake. Gold rush. **Nature**, v. 437, p.1098-1099, 2000.
- [8] SCIRE, S.; CRISAFULLI, C.; MINICO, S.; CONDORELLI, G. G.; DI MAURO, A. Selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream over gold/iron oxide: An insight on the effect of catalyst pretreatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.284, p. 24-32, 2008.
- [9] LIOTTA, L.F.; DI CARLO, G.; LONGO, A.; PANTALEO, G.; VENEZIA, A.M. Support effect on the catalytic performance of Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and CH<sub>4</sub> oxidation. **Catalysis Today**, v.139, p.174-179, 2008.
- [10] ILIEVA, L.; PANTALEO, G.; IVANOV, I.; NEDYALKOVA, R.; VENEZIA, A. M.; ANDREEVA, D. NO reduction by CO over gold based on ceria, doped by rare earth metals. **Catalysis Today**, v.139, p.168-173, 2008.
- [11] ANDREEVA, D.; IDAKIEV, V.; TABAKOVA, T.; ILIEVA, L.; FALARAS, P.; BOURLINOS, A.; TRAVLOS, A. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v.72, p.51-57, 2002.
- [12] ZACH, M.; HAGGLUND, C.; CHAKAROV, D.; KASEMO, B. Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.10, p.132-143, 2006.
- [13] GALEMBECK, F.; RIPPEL, M. M. Nanocompósitos poliméricos e nanofármacos: fatos, oportunidades e estratégias. In: Parcerias estratégicas, **CGEE**, Brasília, n.18, p.41-60, 2004.

**Referências**

- 
- [14] JAIN, K. K. Nanotechnology in clinical laboratory diagnostics. **Clinica Chimica Acta**, v. 358, p. 37-54, 2005.
- [15] WALSH, S.; BALBUS, J. M.; DENISON, R.; FLORINI, K. Nanotechnology: getting it right the first time. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p.1018-1020, 2008.
- [16] SCHMIDBAUER, H.; CRONJE, S.; DJORDJEVIC, B.; SCHUSTER, O. Understanding gold chemistry through relativity. **Chemical Physics**, v.311, p.151-161, 2005.
- [17] HVOLBÆK, B.; JANSSENS, T. V. W.; CLAUSEN, B. S.; FALSIG, H.; CHRISTENSEN, C. H.; NØRSKOV, J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nanotoday**, v. 2, n.4, p.14-18, 2007.
- [18] SCHULZ, P. A. B. Nanociência e Nanotecnologia. **Física na Escola**, v. 6, n.1, p.58-62, 2005.
- [19] ALVES, O. L. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. In: Parcerias estratégicas, **CGEE**, Brasília, n.18, p.23-40, 2004.
- [20] TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: Oficina de textos, 2004.
- [21] FORTUNATO, E.; BATISTA, P. **Nanotecnologia na saúde: uma nanopartícula num tubo de ensaio**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, p.1-10. Disponível em: <<http://divulgacao.dcm.fct.unl.pt/Nanonasaude.pdf>>. Acessado em: 09 jul 2009.
- [22] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. Bluckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- [23] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- [24] BARTH, J. V.; COSTANTINI, G.; KERN, K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. **Nature**, v. 437, p.671-679, 2005.
- [25] NANOTECNOLOGIA na Puc-RJ. Disponível em: <<http://www.nanotech.ica.ele.puc-rio.br>>. Acessado em: 10 jul 2009.
- [26] HELLAND, A.; KASRWVHOLZ, H. Development of nanotechnology in light of sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 885-888, 2008.
- [27] NANOCLUSTER physics laboratory. (Citação adaptada da referência). Disponível em: <<http://www.physics.usc.edu/~kresin/>>. Acessado em: 15 jul de 2009.
- [28] TOMA, H. E.; ARAKI, K. Nanociência e nanotecnologia. **Ciência Hoje**, v.37, n.217, p. 24-31, 2005.

**Referências**

- 
- [29] KAMAT, P. V.; MEISEL, Dan. Nanoparticles in advanced oxidation processes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.7, p. 282-287, 2002.
- [30] BAUER, C.; ABID, J.-P.; GIRAULT, H. H. Size dependence investigations of hot electron cooling dynamics in metal/adsorbates nanoparticles. **Chemical Physics**, v. 319, p. 409–421, 2005.
- [31] CHEN, P.; XU, W.; ZHOU, X.; PANDA, D.; KALININSKIY, A. Single-nanoparticle catalysis at single-turnover resolution. **Chemical Physics Letters**, v. 470, p. 151–157, 2009.
- [32] VAN HOVE, M.A. Atomic-scale structure: From surfaces to nanomaterials. **Surface Science**, v.603, p.1301–1305, 2009.
- [33] ZHOU, J.; RALSTON, J.; SEDEV, R.; BEATTIE, D. A. Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, p.251–262, 2009.
- [34] TANSIL, N. C.; GAO, Z. Nanoparticles in biomolecular detection. **Nanotoday**, v.1. n.1, p. 28-37, 2006.
- [35] MIRJALILI, M.; VAHDATI-KHAKI, J. Prediction of nanoparticles size-dependent melting temperature using mean coordination number concept. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2116– 2123, 2008.
- [36] HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. **Letters to Nature**, n. 376, p. 238-240, 1995.
- [37] SHAM, T.K.; KIM, P.-S.G.; ZHANG, P. Electronic structure of molecular-capped gold nanoparticles from X-ray spectroscopy studies: Implications for coulomb blockade, luminescence and non-Fermi behavior. **Solid State Communications**, v.138, p. 553–557, 2006.
- [38] NAWATE, M.; TANAKA, H.; HONDA, S. Surface magnetism of Au nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.310, p. 2372–2374, 2007.
- [39] ENERGIA de Fermi. Disponível em:  
<[http://www.wikipedia.org/wiki/Energia\\_de\\_Fermi](http://www.wikipedia.org/wiki/Energia_de_Fermi)>. Acessado em: 08 out 2009.
- [40] MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v.181, p.52-58, 2007.
- [41] THOMPSON, D. T. Using gold nanoparticles for catalysis. **Nanotoday**, v.2, n.4, p.40-43, 2007.
- [42] AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.145, p.1–44, 1999.

*Referências*

- 
- [43] LO, S. H.Y.; WANG, Y.-Y.; WAN, C.-C. Long-term stability of Cu/Pd nanoparticles and their feasibility for electroless copper deposition. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 727–732, 2008.
- [44] WEIHER, N. et. Al. Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions. **Journal of Catalysis**, v.240, p.100–107, 2006.
- [45] UNDERSTAND more about the unique chemical and physical properties of gold that enable it to be utilized in a diverse range of practical applications. Disponível em: <[http://www.utilisegold.com/uses\\_applications/properties\\_of\\_gold/](http://www.utilisegold.com/uses_applications/properties_of_gold/)>. Acessado em: 12 jun 2009.
- [46] BOND, G.C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. **Catalysis by gold**. London: Imperial College Press, 2006.
- [47] OKUMURA, M.; KITAGAWA, Y.; HARUTA, M.; YAMAGUCHI, K. The interaction of neutral and charged Au clusters with O<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.37–44, 2005.
- [48] MAVRIKAKIS, M.; STOLZE, P.; NORSKOV, J.K. Making gold less noble. **Catalysis Letters**, v. 64, p.101-106, 2000.
- [49] GOODMAN, D. W. Catalysis by supported gold nanoclusters. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, p.611-620, 2004.
- [50] LECŒUR, J.; ROUSSE, S.; REPAIN, V. Comportement electrochimique des faces vicinales de Au(111) ; surfaces a marches {111}. **C. R. Chimie**, v.11, p. 741-751, 2008.
- [51] IKEDA, K.; FUJIMOTO, N.; UEHARA, H.; UOSAKI, K. Raman scattering of aryl isocyanide monolayers on atomically flat Au(111) single crystal surfaces enhanced by gap-mode plasmon excitation. **Chemical Physics Letters**, v. 460, p.205-208, 2008.
- [52] HEIZ, U.; SANCHEZ, A.; ABBET, S.; SCHNEIDER, W.-D. Catalytic oxidation of carbon monoxide on monodispersed platinum clusters: each atom counts. **Journal Am. Chem. Soc.**, v.121, p.3214 -3217, 1999.
- [53] REN, L.; MENG, L.; LU, Q.; FEI, Z.; DYSON, P. J. Fabrication of gold nano- and microstructures in ionic liquids—a remarkable anion effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.323, p. 260–266, 2008.
- [54] SOMORJAI, G. The flexible surface. correlation between reactivity and restructuring ability. **Langmuir**, v.7, p. 3176-3182, 1991.
- [55] FERRERO, S.; PIEDNOIR, A.; HENRY, C. R. Atomic scale imaging by UHV-AFM of nanosized gold particles on mica. **Nano Letters**, v.1, n.5, p.227-230, 2001.
- [56] CUMBERLAND, S. L.; STROUSE, G. F. Analysis of the nature of oxyanion adsorption on gold nanomaterial surfaces. **Langmuir**, v.18, p. 269-276, 2002.

*Referências*

- 
- [57] CAMERON, D.; HOLLIDAY, R.; THOMPSON, D. Gold's future role in fuel cell systems. **Journal of Power Sources**, v.118, p. 298–303, 2003.
- [58] GUCZI, L.; HORVÁTH, D.; PÁSZTI, Z.; PETŐ, G. Effect of treatments on gold nanoparticles relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation. **Catalysis Today**, v.72, p. 101–105, 2002.
- [59] HARUTA, M.; DATÉ, M. Advances in the of Au nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v.222, p. 427–437, 2001.
- [60] HUTCHINGS, G. J.; HARUTA, M. A golden age of catalysis: A perspective. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p. 2–5, 2005.
- [61] THOMPSON, D.T. Perspective on industrial and scientific aspects of gold catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p.201–205, 2003.
- [62] BOND, G.C. Relativistic effects in coordination, chemisorptions and catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.156, p.1-20, 2000.
- [63] SOBCZAK, I.; KUSIOR, A.; GRAMS, J.; ZIOLEK, M. Al. Novel AuNbMCM-41 catalyst for methanol oxidation. **Journal Catalysis**, v.245, p.259-266, 2007.
- [64] YIN, D.; QIN, L.; LIU, J.; LI, C. JIN, Y. Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: effects of the surface basicity of the supports. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.240, p.40–48, 2005.
- [65] SHEN, Y.; YANG, X.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHU, H.; GAO, L.; JIA, M. The states of gold species in CeO<sub>2</sub> supported goldcatalyst for formaldehyde oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.79, p.142–148, 2008.
- [66] ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B-Q. Comparative study of Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation. **Catalysis Today**, v.122, p.330–337, 2007.
- [67] WANG, Y.; ZHU, A. M.; ZHANG, Y.Z.; AU, C. T.; YANG, X. F.; SHI, C. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O<sub>2</sub> reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.81, p.141-149, 2008.
- [68] SHENG, P. Y.; BOWMAKER, G.A.; IDRIS, H. The Reactions of Ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v.261, p.171–181, 2004.
- [69] STEYN, J.; PATTRICK, G.; SCURRELL, M. S.; HILDEBRANDT, D.; RAPHULU, M. C.; VAN DER LINGEN, E. On-line deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> for CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas streams. **Catalysis Today**, v.122, p.254–259, 2007.
- [70] BION, N.; EPRON, F.; MORENO, M.; MARÍÑO, F.; DUPREZ, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks. **Top Catal**, v.51, p.76–88, 2008.

*Referências*

- [71] KIM, W. B.; RIVERA, G. J. R.; EVANS, S.T.; VOITL, T.; EINSPAHR, J. J.; VOYLES, P. M.; DUMESIC, J.A. Catalytic Oxidation of CO by Aqueous Polyoxometalates on Carbon-supported Gold Nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v.235, p. 327, 2005.
- [72] THOMPSON, D. T. Status of catalysis by gold following an AURICAT Workshop. **Applied Catalysis A: General**, v.302, p.1-4, 2006.
- [73] HUTCHINGS, G. J. Catalysis by gold. **Catalysis Today**, v.100, p.55–61, 2005.
- [74] NAKNAMA, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; WONGKASEMJIT, S.; OSUWAN, S. Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts. **Journal of Power Sources**, v.165, p.353–358, 2007.
- [75] CAMPO, B.; VOLPE, M.; IVANOVA, S.; TOUROUDE, R. Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Au/HSA-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.242, p.162–171, 2006.
- [76] PAWELEC, B.; LA PAROLA, V.; THOMAS, S.B.; FIERRO, J.L.G. Enhancement of naphthalene hydrogenation over PtPd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified by gold. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.253, p.30-43, 2006.
- [77] ROY, S.; MARIMUTHUM, A.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. High rates of CO and hydrocarbon oxidation and NO reduction by CO over Ti<sub>0.99</sub>Pd<sub>0.01</sub>O<sub>1.99</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p.300-310, 2007.
- [78] ROY, S.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement: a review. **Appl. Energy**, v.86, p.2283-2297, 2009.
- [79] HECK, R. M; FARRAUTO, J. Automobile exhaust catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.221, p.443-457, 2001.
- [80] FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. Catalytic converters: state of the art and perspectives. **Catalysis Today**, v.51, p.351-360, 1999.
- [81] TWIGG, M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, p.2-15, 2007.
- [82] GOLUNSKI, E.; HATCHER, H. A.; RAJARAM, R. R.; TRUEX, T. J. Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.5, p.367-376, 1995.
- [83] GUO, Y.; LU, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; QI, Y.; LIU, Y. Preparation of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.75, 0.62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. **Catalysis Today**, v.126, p.296-302, 2007.
- [84] MURAKI, H.; ZHANG, G. Design of advanced automotive exhaust catalysts. **Catalysis Today**, v.63, p.337-345, 2000.

*Referências*

- 
- [85] KONSOLAKIS, M.; YENTEKAKIS, I.V. NO reduction by propene or CO over alkali-promoted Pd/YSZ catalysts. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.619-624, 2007.
- [86] DEDECEK, J.; CAPEK, L.; WICHTERLOVA, B. Nature of active sites in decane-SCR-NO<sub>x</sub> and NO decomposition over Cu-ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v.307, p.156-164, 2006.
- [87] HERNÁNDEZ, A. M; FUENTES, G. A. Redistribution of cobalt species in Co-ZSM5 during operation under wet conditions in the reduction of NO<sub>x</sub> by propane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.57, p.167-174, 2005.
- [88] BETHKE, K.A.; KUNG, M.C.; YANG, B.; SHAH, M.; ALT, D.; LI, C.; KUNG, H.H. Metal oxide catalysts for lean NO<sub>x</sub> reduction. **Catalysis Today**, v.26, p.169-183, 1995.
- [89] BENNICI, S.; GERVASINI, A.; LAZZARIN, M.; RAGAINI, V. CuO based catalysts on modified acidic silica supports tested in the de-NO<sub>x</sub> reduction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.12, p.307-312, 2005.
- [90] FRITZ, A.; PITCHON, V. The current state lean of research on automotive NO catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.13, p.1-25, 1997.
- [91] CENTI, G.; FORNASARI, G.; GOBBI, C.; LIVI, M.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts based on hydrotalcite. Effect of Cu in promoting resistance to deactivation. **Catalysis Today**, v.73, p.287-296, 2002.
- [92] TAKAMI, A.; TAKEMOTO, T.; IWAKUNI, H.; YAMADA, K.; SHIGETSU, M.; KOMATSU, K. Zeolite-supported precious metal catalysts for NO<sub>x</sub> reduction in lean burn engine exhaust. **Catalysis Today**, v.35, p.75-81, 1997.
- [93] PERSSON, K.; ERSSON, A.; COLUSSI, S.; TROVARELLI, A.; JARAS, S.G. Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd-Pt catalysts: the influence of support materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.66, p.175-185, 2006.
- [94] VILLEGAS, L.; GUILHAUME, N.; PROVENDIER, H.; DANIEL, C.; MASSET, F.; MIRODATOS, C. A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane. **Applied Catalysis A: General**, v.281, p.75-83, 2005.
- [95] LAMBROU, P.S.; COSTA, C.N.; CHRISTOU, S.Y.; EFSTATHIOU, A.M. Dynamics of oxygen storage and release on commercial aged Pd-Rh three-way catalysts and their characterization by transient experiments. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.54, p.237-250, 2004.
- [96] OGURA, M.; HAYASHI, M.; KIKUCHI, E. Role of zeolite structure on reduction of NO<sub>x</sub> with methane over In- and Pd-based catalysts. **Catalysis Today**, v.45, p.139-145, 1998.
- [97] PASTOR, G. G.; ESCLAPEZ, S. P.; LOPEZ, A. B.; GOMEZ, M.J. I.; LECEA, C. S.-M. Power-bench demonstration of the Pt-catalysed C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in a diesel exhaust. **Applied Catalysis A: General**, v.354, p.63-71, 2009.

- 
- [98] LI, S.; XU, T.; SUN, P.; ZHOU, Q.; TAN, H.; HUI, S. NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion. **Fuel**, v.87, p.723-731, 2008.
- [99] ARIAS, A. M.; GARCIA, M. F.; JUEZ, A. I.; HUNGRIA, A.B.; ANDERSON, J.A.; CONESA, J.C.; SORIA, J. New Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalysts prepared by microemulsion Part 2. In situ analysis of CO oxidation and NO reduction under stoichiometric CO+ NO+ CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.31, p.51-60, 2001.
- [100] ROBERT, J. F.; RONALD, M. H. Catalytic converters: state of the art and perspectives. **Catalysis Today**, v.51, p.351-360, 1999.
- [101] NIAKOLAS, D.; ANDRONIKOU, Ch.; PAPADOPOULOU, Ch.; MATRALIS, H. Influence of metal oxides on the catalytic behavior of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons. **Catalysis Today**, v.112, p.184-187, 2006.
- [102] COSTAS, N. C.; SAVVA, P. G.; FIERRO, J. L., EFSTATHIOU, A. M. Industrial H<sub>2</sub>-SCR of NO on a novel Pt/MgO–CeO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.75, p.147-156, 2007.
- [103] ZHU, H.O.; KIM, J.-R.; IHM, S.-K. Characteristics of Pt/WO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for catalytic reduction of NO by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.86, p.87-92, 2009.
- [104] HERNANDES, R. P.; AGUILAR, F.; CORTE, A.G.; DIAZ, G. NO reduction with CH<sub>4</sub> or CO on Pt/ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v.107-108, p.175-180, 2005.
- [105] DULAURENT, O.; BIANCHI, D. Adsorption model and heats of adsorption for linear CO species adsorbed on ZrO<sub>2</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub> using FTIR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v.207, p.211-219, 2001.
- [106] WANG, X.; WANG, A.; WANG, X.; YANG, X.; ZHANG, T. Selective catalytic reduction of NO with propene over Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Gold Bulletin**, v.40, p.52-58, 2007.
- [107] GLUHOI, A. C.; LIN, S.D.; NIEUWENHUYTS, B. E. The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement. **Catalysis Today**, v.90, p.175-181, 2004.
- [108] ILIEVA, L.; PANTALEO, G.; SOBCZAK, J.W.; IVANOV, I.; VENEZIA, A.M.; ANDREEVA, D. NO reduction by CO in the presence of water over gold supported catalysts on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed support prepared by mechanochemical activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.76, p.107-114, 2007.
- [109] IVANOVA, S.; PITCHON, V.; PETIT, C. Application of the direct exchange method in the preparation of gold catalysts supported on different oxide materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.256, p.278-283, 2006.

*Referências*

- [110] BOARO, M.; LEITENGURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The Dynamics of Oxygen Storage in Ceria–Zirconia Model Catalysts Measured by CO Oxidation under Stationary and Cycling Feedstream Compositions. **Journal of Catalysis**, v.193, p.338-347, 2000.
- [111] GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; MARC, J.-L.; MARCOS-GONZÁLES, M. P.; BLANCHARD, G. Selectivity of high surface area  $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.32}\text{O}_2$  for the new generation of TWC under environments with different redox character. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.33, p.303-314, 2001.
- [112] JENA, H.-W.; GRAHAMA, G.W.; CHUNA, W.; McCABEA, R.W.; CUIF, J.-P.; DEUTSCH, S.E.; TOURET, O. Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports. **Catalysis Today**, v.50, p.309-328, 1999.
- [113] MELLOR, J.R.; PALAZOV, A.N.; GRIGOROVA, B.S.; GREYLING, J.F.; REDDY, K.; LETSOALO, M.P.; MARSH, J.H. The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement. **Catalysis Today**, v.72, p.145-156, 2002.
- [114] TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and  $\text{CeO}_2$ -containing materials. **Catalysis Reviews**, v.38, p.439-520, 1996.
- [115] FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J.M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Modification of the oxygen storage capacity of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  mixed oxides after redox cycling aging. **Catalysis Today**, v.59, p.373-386, 2000.
- [116] TROVARELLI, A.; ZAMAR, F.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; KISSZ, J. T. Nanophase Fluorite-Structured  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling Analysis of Low-Temperature Redox Activity and Oxygen Storage Capacity. **Journal of Catalysis**, v.169, p.490-502, 1997.
- [117] NOLAN, M.; VERDUGO, V. S.; METIU, H. Vacancy formation and CO adsorption on gold-doped ceria surfaces. **Surface Science**, v.602, p.2734-2742, 2008.
- [118] UEDA, A.; OSHIMA, T.; HARUTA, M. Reduction of nitrogen monoxide with the presence of oxygen and moisture supported on metal oxides propene in over gold. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.12, p.81-93, 1997.
- [119] COSTA, J. L. R.; MARCHETTI, G. S.; RANGEL, M. A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction. **Catalysis Today**, v.77, p.205-213, 2002.
- [120] LI, J.; CHEN, J.; SONG, W.; LIU, J.; SHEN, W. Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ $\text{ZrO}_2$  catalysts for low-temperature water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.334, p.321-329, 2008.
- [121] CHOUG, S. Y.; FERRANDON, M.; KRAUSE, T. Pt-Re bimetallic supported on  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  mixed oxides as water–gas shift catalysts. **Catalysis Today**, v.99, p.257-262, 2005.

- 
- [122] WUA, J.; YUANA, X. Z.; MARTINA, J. M.; WANGA, H.; ZHANGA, J.; SHENA, J.; WUA, S.; MERIDA, W. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v.184, p.104-119, 2008.
- [123] DENG, W.; JESUS, J. D.; SALTSBURG, H. Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.126-135, 2005.
- [124] LUENGNARUEMITCHAI, A.; OSUWAN, S.; GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v.4, p.215-221, 2003.
- [125] JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; WILLIAMS, L.; CHENU, E.; SPARKS, D.; THOMAS, G.; DAVIS, B. H. Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. **Applied Catalysis A: General**, v.262, p.177-187, 2004.
- [126] SAKURAI, H.; AKITA, T.; TSUBOTA, S.; KIUCHI, M.; HARUTA, M. Low-temperature activity of Au/CeO<sub>2</sub> for water gas shift reaction and characterization by ADF-STEM, temperature-programmed reaction, and pulse reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.179-187, 2005.
- [127] MEUNIER, F.C.; TIBILETTI, D.; GOGUET, A.; SHEKHTMAN, S.; HARDACRE, C.; BURCH, R. On the complexity of the water-gas shift reaction mechanism over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst: Effect of the temperature on the reactivity of formate surface species studied by operando DRIFT during isotopic transient at chemical steady-state. **Catalysis Today**, v.126, p.143-147, 2007.
- [128] FU, Q.; DENG, W.; SALTSBURG, H. Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.56, p.57-68, 2005.
- [129] YUAN, Z.Y.; IDAKIEV, V.; VANTOMME, A.; TABAKOVA, T.; REN, T.-Z.; SU, B.-L. Mesoporous and nanostructured CeO<sub>2</sub> as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, v.131, p.203-210, 2008.
- [130] FU, Q.; KUDRIAVTSEVA, S.; SALTSBURG, H.; STEPHANOPOULOS, M. F. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Chemical Engineering Journal**, v.93, p.41-53, 2003.
- [131] CHEN, Y.; HU, P.; LEE, M.-H.; WANG, H. Au on (111) and (110) surfaces of CeO<sub>2</sub>: A density-functional theory study. **Surface Science**, v.602, p.1736-1741, 2008.
- [132] TABAKOVA, T.; BOCCUZZI, F.; MANZOLI, M.; SOB CZAK, J.W.; IDAKIEV, V.; ANDREEVA, D. A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.298, p.127-143, 2006.

**Referências**

- [133] YOON, B.; HÄKKINSEN, H.; LANDMAN, U.; WÖRZ, A.S.; ANTONIETTI, J.-M.; ABBET, S.; JUDAI, K.; HEIZ, U. Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au<sub>8</sub> Clusters on MgO. **Science**, v.307, n.5708, p.403-407, 2005.
- [134] FERREIRA, H, S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova** [on line], v.32, n.7, 2009, p.1860-1870.
- [135] HARUTA, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v.36, p.153-166, 1997.
- [136] OKAZAKI, K.; ICHIKAWA, S.; MAEDA, Y.; HARUTA, M.; KOHYAMA, M. Electronic structures of Au supported on TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.45-54, 2005.
- [137] KIM, Y. D.; FISCHER, M.; GANTEFOR, G. Origin of unusual catalytic activities of Au-based catalysts. **Chemical Physics Letters**, v.377, p.170-176, 2003.
- [138] LI, J.; CHEN, J.; SONG, W.; LIU, J.; SHEN, W. Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.334, p.321-329, 2008.
- [139] OLEA, M.; IWASAWA, Y. Transient studies on carbon monoxide oxidation over supported gold catalysts: support effects. **Applied Catalysis A: General**, v. 75, p.35-42, 2004.
- [140] IVANOVA, S.; PETIT, C.; PITCHON, V. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support. **Applied Catalysis A: General**, v.267, p.191-201, 2004.
- [141] ANDREESCU, D.; SAL, T. K.; GOIA, D. V. Stabilizer-free nanosized gold sols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.298, p.742-751, 2006.
- [142] AKOLEKAR, D. B.; BHARGAVA, S. K.; FPRAM, G.; TAKAHASHI, M. Studies on gold nanoparticles supported on iron, cobalt, manganese, and cerium oxide catalytic materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.238, p.78-87, 2005.
- [143] BAI, Y.; ZHAO, S.; ZHANG, K.; SUN, C. Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.281, p.105-112, 2006.
- [144] RAJ, C.R.; ABDELRAHMAN, A. I.; OHSAKA, T. Gold nanoparticle-assisted electroreduction of oxygen. **Electrochemistry Communications**, v.7, p.888-893, 2005.
- [145] ZHOU, J.; RALSTON, J.; SEDEV, R.; BEATTIE, D. A. Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.331, p.251-262, 2009.
- [146] CAMPAS, M. ; KATAKIS, I. Characterisation and determination of stability and functionality of biofunctionalised colloidal gold nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v.556, p.306-312, 2006.

- 
- [147] WANGOO, N.; BHASIN, K.K.; MEHTA, S.K.; SURI, C. R. Synthesis and capping of water-dispersed gold nanoparticles by an amino acid: Bioconjugation and binding studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.323, p.247-254, 2008.
- [148] LONGO, A.; CALANDRA, P.; CASALETTO, M.P.; GIORDANO, C.; VENEZIA, A.M.; LIVERI, V. T. Synthesis and physico-chemical characterization of gold nanoparticles softly coated by AOT. **Materials Chemistry and Physics**, v.96, p.660-72, 2006.
- [149] PLATERO, E. E.; MENTRUIT, M. P.; AREAN, C. O.; ZECCHINA, A. FTIR Studies on the Acidity of Sulfated Zirconia Prepared by Thermolysis of Zirconium Sulfate. **Journal of Catalysis**, v.162, p.268-276, 1996.
- [150] PANIGRAHI, S.; KUNDU, S.; GHOSH, S. K.; NATH, S.; PAL, T. Sugar assisted evolution of mono- and bimetallic nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.264, p.133-138, 2005.
- [151] PORTA, F.; ROSSI, M. Gold nanostructured materials for the selective liquid phase catalytic oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.204-205, p.553-559, 2003.
- [152] ZHAO, S.; ZHANG, K.; SUN, Y.; SUN, C. Hemoglobin/colloidal silver nanoparticles immobilized in titania sol-gel film on glassy carbon electrode: Direct electrochemistry and electrocatalysis. **Bioelectrochemistry**, v.69, p.10-15, 2006.
- [153] YUANA, Y.; ASAKURA, K.; KOZLOVA, A. P.; WANB, H.; TSAI, K.; IWASAWA, Y. Supported gold catalysis derived from the interaction of a Au-phosphine complex with as-precipitated titanium hydroxide and titanium oxide. **Catalysis Today**, v.44, p.333-342, 1998.
- [154] TOSHIMA, N.; ITO, R., MATSUSHITA, T.; SHIRAISHI, Y. Trimetallic nanoparticles having a Au-core structure. **Catalysis Today**, v.122, p.239-244, 2007.
- [155] SOUZA, K. R.; LIMA, A. F.F.; SOUSA, F. F.; APPEL, L. G. Preparing Au/ZnO by precipitation-deposition technique. **Applied Catalysis A: General**, v.340, p.133-139, 2008.
- [157] SOARES, J. M.C.; BOWKER, M. Low temperature CO oxidation on supported and unsupported gold compounds. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.136-144, 2005.
- [158] WANG, S.P.; ZHANG, T.-Y.; WANG, X.-Y.; ZHANG, S.-M.; WANG, S.-R.; HUANG, W.-P.; WU, S.-H. Synthesis, characterization and catalytic activity of Au/Ce<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>O<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.272, p.45-52, 2007.
- [159] MOREAU, F.; BOND, G. C. Influence of the surface area of the support on the activity of gold catalysts for CO oxidation. **Catalysis Today**, v.122, p.215-221, 2007.

- [160] LI, W.-C.; COMOTTI, M.; SCHÜTH, F. Highly reproducible syntheses of active Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation by deposition–precipitation or impregnation. **Journal of Catalysis**, v.237, p.190-196, 2006.
- [161] AKITA, T.; TANAKA, K.; KOHYAMA, M.; HARUTA, M. Analytical TEM study on structural changes of Au particles on cerium oxide using a heating holder. **Catalysis Today**, v.122, p.233-238, 2007.
- [162] TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; ANDREEVA, D.; MITOV, I. Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for the WGS reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.202, p.91-97, 2000.
- [163] VENUGOPA, A.; SCURRELL, M.S. Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water–gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.258, p.241-249, 2004.
- [164] KHOUDIAKOV, M.; GUPTA, M. C.; DEEVI, S. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition–precipitation and coprecipitation techniques. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.151-161, 2005.
- [165] YAMASHITA, M.; OHASHI, H.; KOBAYASHI, Y.; OKAUE, Y.; KURISAKI, T.; WAKITA, H.; YOKOYAMA, T. Coprecipitation of gold(III) complex ions with manganese(II) hydroxide and their stoichiometric reduction to atomic gold (Au(0)): Analysis by Mössbauer spectroscopy and XPS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.319, p.25-29, 2008.
- [166] WANG, L.C.; HUANG, X.-S.; LIU, Q.; LIU, Y.-M.; CAO, Y.; HE, H.-Y.; FAN, K.-N.; ZHUANG, J.-H. Gold nanoparticles deposited on manganese(III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v.259, p.66-74, 2008.
- [167] QIAO, B.; ZHANG, J.; LIU, L.; DENG, Y. Low-temperature prepared highly effective ferric hydroxide supported gold catalysts for carbon monoxide selective oxidation in the presence of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v.340, p.220-228, 2008.
- [168] HU, X.; ZHAO, Q.; JIANG, X.; ZHU, C.; QIU, J. Space-selective co-precipitation of silver and gold nanoparticles in femtosecond laser pulses irradiated Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup> co-doped silicate glass. **Solid State Communications**, v.138, p.43-46, 2006.
- [169] CAPPELLETTI, G.; BIANCHI, C. L.; ARDIZZONE, S. XPS study of the surfactant film adsorbed onto growing titania nanoparticles. **Applied Surface Science**, v.253, p.519-524, 2006.
- [170] HURTADO-JUAN, M.A.; YEUNG, C. M.Y.; TSANG, S. C. A study of co-precipitated bimetallic gold catalysts for water–gas shift reaction. **Catalysis Communications**, v.9, p.1551-1557, 2008.
- [171] JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; WILLIAMS, L.; CHENU, E.; SPARKS, D.; THOMAS, G.; DAVIS, B. H. Water-gas shift: in situ spectroscopic studies of noble

- metal promoted ceria catalysts for CO removal in fuel cell reformers and mechanistic implications. **Applied Catalysis A: General**, v 262, p.177-187, 2004.
- [172] GOERKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors. **Applied Catalysis A: General**, v.263, p.11-18, 2004.
- [173] KIM, J.-K.; BOO, S.-I.; AHN, H.-G. Preparation and characterization of the bimetallic Pt–Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of Pt–Au molar ratio on the catalytic activity for toluene oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.15, p.92-97, 2009.
- [174] MONYANON, S.; PONGSTABODEE, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt, Au monometallic catalyst, and Pt–Au bimetallic catalyst supported on ceria in hydrogen-rich reformat. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v.38, p.435-441, 2007.
- [175] ROSSIGNOL, C.; ARRIL, S.; MORFIN, F.; PICCOLO, L.; CAPS, V.; ROUSSET, J.-L. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v.230, p.476-483, 2005.
- [176] GÓMEZ-D, I.; RYNKOWSKI, I. K. J. M. Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as effective catalysts for low-temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.83, p.240-255, 2008.
- [177] SOBCZAK, I.; KUSIOR, A.; GRAMS, J.; ZIOLEK, M. The role of chlorine in the generation of catalytic active species located in Au-containing MCM-41 materials. **Journal of Catalysis**, v.245, p.259-266, 2007.
- [178] ZHANG, A.; FRANG, Y.; SHAO, H. Studies of quenching and enhancement of fluorescence of methyl orange adsorbed on silver colloid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 769-772, 2006.
- [179] ARENA, F.; FAMULARI, P.; INTERDONATO, N.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; SPADARO, L. Physico-chemical properties and reactivity of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts in total and selective oxidation of CO. **Catalysis Today**, v.116, p.384-390, 2006.
- [180] NAVINSEK, B.; PANJAN, P.; MILOSEV, I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. **Surface and Coatings Technology**, v.116, n.119, p.476-487, 1999.
- [181] KAJIKAWA, Y. Roughness evolution during chemical vapor deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v.112, p.311-318, 2008.
- [182] PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; COLLIN, J. G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.209-219, 2008.
- [183] JACOBS, G.; RICOTE, S.; PATTERSON, P. M.; GRAHAM, U. M.; DOZIER, A. KHALID, S.; RHODUS, E.; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift:

*Referências*

- Examining the efficiency of Au as a promoter for ceria-based catalysts prepared by CVD of a Au precursor. **Applied Catalysis A: General**, v.292, p.229-243, 2005.
- [184] HASHISHIN, T.; TAMAKI, J. Au–Pd catalyzed growth of carbon nanofibers mat. **Materials Chemistry and Physics**, v.111, p.54-58, 2008.
- [185] DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chem Rev.**, v.104, p.293-346, 2004.
- [186] KOZLOVA, A. P.; KOZLOV, A.I.; SUGIYAMA, S.; ASAKURAZ, Y. M. K.; IWASAWA, Y. Study of Gold Species in Iron-Oxide-Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>) and As-Precipitated Wet Fe(OH)<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v 181, p.37-48, 1999.
- [187] KOZLOVA, A. P.; SUGIYAMA, S.; KOZLOV, A. I; ASAKURA, K.; IWASAWA, Y. Iron-Oxide Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>): State and Structure of the Support. **Journal of Catalysis**, v.176, p.426-438, 1998.
- [188] YUAN, Y.; ASAKURA, K.; KOZLOVA, A. P.; WAN, H.; TSAI, K.; IWASAWA, Y. Supported gold catalysis derived from the interaction of a Au-phosphine complex with as-precipitated titanium hydroxide and titanium oxide. **Catalysis Today**, v.44, p.333-342, 1998.
- [189] MURUGADOSS, A.; KAR, M.; CHATTOPADHYAY, A. Acetanilide mediated reversible assembly and disassembly of Au nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.324, p.230-235, 2008.
- [190] KORKOSZ, R. J.; KORKOSZ, J. GILBERTSON, J. D.; PRASIFKA, K. S.; CHANDLER, B. D. Dendrimer templates for supported Au catalysts. **Catalysis Today**, v.122, p.370-377, 2007.
- [191] LEBEDEVA, O. V.; KIM, B.-S.; GROHN, F.; VINOGRADOVA, O. I. Dendrimer-encapsulated gold nanoparticles as building blocks for multilayer microshells. **Polymer**, v.48, p.5024-5029, 2007.
- [192] LUO, Y. Size-controlled preparation of dendrimer-protected gold nanoparticles: a sunlight irradiation-based strategy. **Materials Letters**, v.62, p.3770-3772, 2008.
- [193] PEREZ, G. P.; CROOKS, R. M. Selectively permeable dendrimers as molecular gates. **The Electrochemical Society Interface Fall**, p.34-38, 2001.
- [194] QIAN, L.; YANG, X. Dendrimer films as matrices for electrochemical fabrication of novel gold/palladium bimetallic nanostructures. **Talanta**, v.74, p.1649-1653, 2008.
- [195] ENDO, T.; FUKUNAGA, T.; YOSHIMURA, T.; ESUMI, K. Scavenging DPPH radicals catalyzed by binary noble metal–dendrimer nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.302, p.516-521, 2006.

**Referências**

- 
- [196] PHAM, T. T. H.; CAO, C.; SIM, S. J. Application of citrate-stabilized gold-coated ferric oxide composite nanoparticles for biological separations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.320, p.2049-2055, 2008.
- [197] CHILI, M.M.; REVAPRASADU, N. Synthesis of anisotropic gold nanoparticles in a water-soluble polymer. **Materials Letters**, v.62, p.3896-3899, 2008.
- [198] MALLICK, K.; SCURRELL, M. S. CO oxidation over gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZnO: catalytic activity effects due to surface modification of TiO<sub>2</sub> with ZnO. **Applied Catalysis A: General**, v.253, p.527-536, 2003.
- [199] CIMINELLI, V. S. T. Tecnologia de Extração de ouro: desenvolvimentos e desafios. **Brasil Mineral**, v.12, n. 135, p.32-42, 1995.
- [200] CIMINELLI, V. S. T.; GOMES, A. D. Princípios da cianetação. In: **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. Cap.3, p.59-94;322.
- [201] SERVANTON, G.; PANTEL, R.; JUHEL, M.; BERTIN, F. Two-dimensional quantitative mapping of arsenic in nanometer-scale silicon devices using STEM EELS-EDX spectroscopy. **Micron**, v.40, p.543-551, 2009.
- [202] EMOTO, T.; SATO, Y.; KONISHI, Y.; DING, X.; TSUJI, K. Development and applications of grazing exit micro X-ray fluorescence instrument using a polycapillary X-ray lens. **Spectrochimica Acta Part B**, v.59, p.1291-1294, 2004.
- [203] BAIKER, A. Experimental methods for the characterization of Catalysts. I. Gas adsorption methods, pycnometry and porosimetry. **International Chemical Engineering**, v.25, n.1, p.16-29, 1985.
- [204] WUNDERLICH, B. Temperature-modulated calorimetry in the 21st century. **Thermochimica Acta**, v.355, p.43-57, 2000.
- [205] ENDOH, K.; SUGA, H. Phase diagram of salt-water system determined by TG-DTA. **Thermochimica Acta**, v.327, p.133-137, 1999.
- [206] SKOOG, D.A. **Principles of instrumental analysis**. 3.ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1985.
- [207] RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, v.68, p.263-381, 2001.
- [208] SAURE, R.; WAGNER, G.R.; SCHLTINDER, E.-U. Drying of solvent-borne polymeric coatings: II. experimental results using FTIR spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v.99, p.257-265, 1998.
- [209] RUPPRECHTER, G.; WEILACH, C. Mind the gap! Spectroscopy of catalytically active phases. **Nanotoday**, v.2, p.20-29, 2007.

- 
- [210] HEIDEBRECHT, P.; GALVITA, V.; SUNDMACHER, K. An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data. **Chemical Engineering Science**, v.63, p.4776-4788, 2008.
- [211] SHENGA, C. K.; YUNUS, W. M. M.; YUNUS, W. M. Z. W.; TALIBA, Z. A.; KASSIM, A. Characterization of thermal, optical and carrier transport properties of porous silicon using the photoacoustic technique. **Physical B**, v.403, p.2634-2638, 2008.
- [212] KIMA, S.-J.; BYUN, I.-S.; HAN, H.-Y.; JU, H.-L.; LEE, S. H.; CHOI, J.-G. Photoacoustic measurements of water-gas shift reaction on ferric oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p.35-44, 2002.
- [213] RYCZKOWSKI, J. Application of infrared photoacoustic spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, v.124, p.11-20, 2007.
- [214] NOVAK, M.; KOVER, L.; EGRI, S.; CSERNY, I.; TOTH, J.; DRUBE, D. W. A simple statistical model for quantitative analysis of plasmon structures in XPS and Auger spectra of free-electron-like materials. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.163, p.7-14, 2008.
- [215] ROMANO, E. J.; SCHULZ, K. H. A XPS investigation of SO<sub>2</sub> adsorption on ceria-zirconia mixed-metal oxides. **Applied Surface Science**, v.246, p.262-270, 2005.
- [216] GALTAYRIES, A.; SPORKEN, R.; RIGA, J.; BLANCHARD, G.; CAUDANO, R. XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterization. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.88-91, p.951-956, 1998.
- [217] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New York : Editora Wiley-Interscience, 1976.
- [218] ZAWADZKI, M. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, v.454, p.347-351, 2008.
- [219] RANE, N.; ZOU, H.; BUELNA, G.; LIN, J. Y. S. Sol-gel synthesis and properties of unsupported and supported mesoporous ceria membranes. **Journal of Membrane Science**, v.256, p.89-97, 2005.
- [220] DEVEILA, M.A.; COVILLE, N. J.; SCURRELL, M.S.; HEARNE, G.R. DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on Au-TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v.72, p.79-87, 2002.
- [221] FINOCCHIO, E.; DATURIA, M.; BINETA, C.; LAVALLEY, J.C.; BLANCHARD, G. Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>xO<sub>2</sub> solid solution samples: a FT-IR study. **Catalysis Today**, v.52, p.53-63, 1999.

- [222] SANTOS, M.L.; LIMA, R.C.; RICCARDI, C.S.; TRANQUILIN, R.L.; BUENO, P.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. **Materials Letters**, v.62, p.4509-4511, 2008.
- [223] DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M.V. M.; FIERRO, J.L.G. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Applied Catalysis A: General**, v.337, p.86-96, 2008.
- [224] COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 2.ed. London: Academic Press International, 1975.
- [225] DONG, W.-S.; LIN, F.-Q.; LIU, C.-L.; LI, M.-Y. Synthesis of ZrO nanowires by ionic-liquid route. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.333, p.734-740, 2009.
- [226] BENTLEY, F.; SMITHSON, L.D.; RZEK, A.L. **Infrared spectra and characteristic frequencies - 700-300 cm<sup>-1</sup>**: a collection of spectra, interpretation, and bibliography. New York: Interscience Publishers, 1968.
- [227] RAMA RAO, G.V.; RAMAKRISHNAN, K.N.; VENKADESAN, S.; MANNAN, S.L. Synthesis of partially stabilized zirconia by sol-gel process. **Materials Letters**, v.22, p.71-75, 1995.
- [228] JACOBS, G.; CHENU, E.; PATTERSON, P. M.; WILLIAMS, L.; SPARKS, D.; THOMAS, G.; DAVIS, B. H. Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal. **Applied Catalysis A: General**, v.258, p.203-214, 2004.
- [229] TERRIBILE, D.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; LEITENBURGA, C.; DOLCETTI, G. The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach. **Catalysis Today**, v.43, p.7-88, 1998.
- [230] PIGOS, J. M.; BROOKS, C. J.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Low temperature water-gas shift: The effect of alkali doping on the C-H bond of formate over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.328, p.14-26, 2007.
- [231] TAG, F.; HUANG, X.; WANG, L.; GUO, J. Infrared spectral studies of ammonium polyacrylate adsorbed on nano-zirconia power surfaces. **NanoStructured Materials**, v.11, p.861-866, 1999.
- [232] CHAVAN, S.V.; TYAGI, A.K. Nanocrystalline ceria from carbon free materials. **Ceramics International**, v31, p.731-735, 2005.
- [233] KUMARA, K. S.; MATHEWS, T. Sol-gel synthesis and microwave assisted sintering of zirconia-ceria solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v.391, p.177-180, 2005.
- [234] FERREIRA, H. S. **Desenvolvimento de catalisadores de óxido de ferro ou óxido de zircônio sulfatado para a redução de óxidos de nitrogênio com propano**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

*Referências*

- 
- [235] VELASCO, J. R. G.; ORTIZ, M. A. G.; MARC, J.-L.; BOTAS, J. A.; MARCOS, M. P. G.; BLANCHARD, G. Contribution of cerium/zirconium mixed oxides to the activity of a new generation of TWC. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.22, p.167-178, 1999.
- [236] KUMAR, K. S.; MATHEWS, T. Sol-gel synthesis and microwave assisted sintering of zirconia–ceria solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v.391, p.177-180, 2005.
- [237] TADOKORO, S.K.; MUCCILLO, E.N.S. Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia–ceria powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.1723-1728, 2002.
- [238] FU, Y.-P.; LIN, C.-H. Preparation of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  powders by microwave-induced combustion process. **Journal of Alloys and Compounds**, v.354, p.232–235, 2003.
- [239] DELL'AGLI, G.; FERONE, C.; MASCOLO, G.; PANSINI, M. Crystallization of monoclinic zirconia from metastable phases. **Solid State Ionics**, v.127, p.223-230, 2000.
- [240] YAN, L.; XING, X.; YU, R.; DENG, J.; CHEN, J.; LIU, G. Facile alcoholthermal synthesis of large-scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. **Physics B**, v.390, p.59-64, 2007.
- [241] SAKTHIVEL, R.; DAS, B.; SATPATI, B.; MISHRA, B.K. Gold supported iron oxide–hydroxide derived from iron ore tailings for CO oxidation. **Applied Surface Science**, v.255, p.6577-6581, 2009.
- [242] ZANE, F.; TREVISAN, V.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F. Investigation on gold dispersion of Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts and activity in the low-temperature WGS reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p.303-308, 2009.
- [243] SHAO, H.; LIANG, K.; PENG, F.; ZHOU, F.; HU, A. Production and properties of cordierite-based glass-ceramics from gold tailings. **Minerals Engineering**, v.18, p.635-637, 2005.
- [244] AYASTUY, J.L.; MARCOS- GONZALEZ, M.P.; RODRIGUEZ-GIL, A.; VELASCO, J.R. G.; ORTIZ, M. A. G. Selective CO oxidation over  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ -supported Pt catalysts. **Catalysis Today**, v.116, p.391-399, 2006.
- [245] QUERINO, P. S.; BISPO, J. R. C.; RANGEL, M. C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the WGS. **Catalysis Today**, v.107, n.108, p.920-925, 2005.
- [246] PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$  catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. **Catalysis Today**, v.101, p.23-30, 2005.

*Referências*

- [247] WU, X.; FAN, J.; RAN, R.; WENG, D. Effect of preparation methods on the structure and redox behavior of platinum–ceria–zirconia catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.109, p.133-139, 2005.
- [248] FINOCCHIO, E.; DATURIA, M.; BINETA, C.; LAVALLEY, J.C.; BLANCHARD, G. Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  solid solution samples: a FT-IR study. **Catalysis Today**, v.52, p.53-63, 1999.
- [249] BOARO, M.; GIORDANO, F.; RECCHIA, S.; SANTO, V. D.; GIONA, M.; TROVARELLI, A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.52, p.225-237, 2004.
- [250] LARRONDO, S.; VIDAL, M. A.; IRIGOYEN, B.; CRAIEVICH, A. F.; LAMAS, D. G.; FABREGAS, I. O.; LASCALEA, G.E.; RECA, N. E. W.; AMADEO, N. Preparation and characterization of Ce/Zr mixed oxides and their use as catalysts for the direct oxidation of dry  $CH_4$ . **Catalysis Today**, v107-108, p.53-59, 2005.
- [251] RICOTE, S.; JACOBS, G.; MILLING, M.; JI, Y.; PATTERSON, P. M.; DAVIS, B. H. Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt. **Applied Catalysis A: General**, v.303, p.35-47, 2006.
- [252] JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; DAVIS, B. H. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen. **Journal of Catalysis**, v.245, p.326-337, 2007.
- [253] MORTOLA, V. B.; RUIZ, J. A.C.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst-Effect of the thermal treatment of the support. **Catalysis Today**, v.133-135, p.906-912, 2008.
- [254] ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v.408-412, p.1096-1102, 2006.
- [255] HUTCHINGS, G.; HALL, M. S.; CARLEY, A. F.; LANDON, P.; SOLSONA, B. E.; KIELY, C. J.; HERZING, A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; OVERWEG, A.; GONZALEZ, J. C. F.; GUZMAN, J.; GATES, B. C. Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold. **Journal of Catalysis**, v.242, p.71-81, 2006.
- [256] DAMYANOMA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M.V. M.; FIERRO, J. L. G. The effect of CeO<sub>2</sub> on the surface and catalytic properties of Pt/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p.149-159, 2009.
- [257] KUNIMATSU, K.; SATO, T.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Role of terrace/step edge sites in CO adsorption/oxidation on a polycrystalline Pt electrode studied by in situ ATR-FTIR method. **Electrochimica Acta**, v.53, p.6104-6110, 2008.
- [258] BARRABES, N.; FOTTINGER, K.; DAFINOV, A.; MEDINA, F.; RUPPRECHTER, G.; LLORCA, J.; SUEIRAS, J. E. Study of Pt–CeO<sub>2</sub> interaction and the effect in the

**Referências**

- selective hydrodechlorination of trichloroethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.87, p.84-91, 2009.
- [259] WANG, K.-W.; YEH, C.-T. Temperature-programmed reduction study on carbon-supported platinum–gold alloy catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.25, p.203-206, 2008.
- [260] FU, Q.; DENG, W.; SALTSBURG, H. Activity nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. **Science**, v.301, p.935-938, 2003.
- [261] MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A.; VINDIGNI, F.; DENG, W.; STEPHANOPOULOS, M. F. Spectroscopic features and reactivity of CO adsorbed on different Au/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.245, p.308-315, 2007.
- [262] TABAKOVA, T.; BOCCUZZI, F.; MANZOLI, M.; ANDREEVA, D. FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.252, p.385-397, 2003.
- [263] MANZOLI, M.; AVGOUROPOULOS, G.; TABAKOVA, T.; PAPAVALIIOU, J.; IOANNIDES, T.; BOCCUZZI, F. Preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts. **Catalysis Today**, v.138, p.239-243, 2008.
- [264] PERRICHON, V.; RETAILLEAU, L.; BAZIN, P.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Metal dispersion of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> supported platinum catalysts measured by H<sub>2</sub> or CO chemisorption. **Applied Catalysis A: General**, v.260, p.1-8, 2004.
- [265] JACOBS, G.; RICOTE, S.; GRAHAM, U. M.; PATTERSON, P. M.; DAVIS, B. H. Low temperature water gas shift: Type and loading of metal impacts forward decomposition of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. **Catalysis Today**, v.106, p.259-264, 2005.
- [266] PENKOVA, A.; CHAKAROVA, K.; LAGUNA, O.H.; HADJIIVANOV, K.; SARRIA, F. R.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Redox chemistry of gold in a Au/FeO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> CO oxidation catalyst. **Catalysis Communications**, v.10, p.1196-1202, 2009.
- [267] BOLIS, V.; CERRATO, G.; MAGNACCA, G.; MORTERRA, C. Surface acidity of metal oxides. Combined microcalorimetric and IR-spectroscopic studies of variously dehydrated systems. **Thermochimica Acta**, v.312, p. 63-77, 1998.
- [268] CHIORINO, A.; MANZOLI, M.; MENEGAZZO, F.; SIGNORETTO, M.; VINDIGNI, F.; PINNA, F.; BOCCUZZI, F. New insight on the nature of catalytically active gold sites: Quantitative CO chemisorption data and analysis of FTIR spectra of adsorbed CO and of isotopic mixtures. **Journal of Catalysis**, v.262, p.169-176, 2009.
- [269] SARRIA, F. R.; PENKOVA, A.; MARTINEZ, L. M. T.; CENTENO, M. A.; HADJIIVANOV, K.; ODRIOZOLA, J. A. Role of water in the CO oxidation reaction on Au/CeO<sub>2</sub>: Modification of the surface properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.119-124, 2008.

**Referências**

- [270] DELANNOY, L.; WEIHER, N.; TSAPATSARIS, N.; BEESLEY, A. M.; NCHARI, L.; SCHOEDER, S. L.M.; LOUISA, C. Reducibility of supported gold (III) precursors: influence of the metal oxide support and consequences for CO oxidation activity. **Topics in Catalysis**, v.44, n.1-2, p.263-273, 2007.
- [271] AVGOUROPOULOS, G.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F.; TABAKOVA, T.; PAPAVALIIOU, J.; IOANNIDES, T.; IDAKIEV, V. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, v.256, p.237-247, 2008.
- [272] FU, Q.; KUDRIAVTSEVA, S.; SALTSBURG, H.; STEPHANOPOULOS, M. F. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. **Chemical Engineering Journal**, n.93, p.41-53, 2003.
- [273] SARRIA, F. R.; PENKOVA, A.; MARTINEZ, L. M. T.; CENTENO, M. A.; HADJIIVANOV, K.; ODRIOZOLA, J.A. Role of water in the CO oxidation reaction on Au/CeO<sub>2</sub>: Modification of the surface properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.119-124, 2008.
- [274] IVANOVA, E.; MIHAYLOV, M.; STARZYK, F. T.; DATURI, M.; HADJIIVANOV, K. FTIR spectroscopy study of CO and NO adsorption and co-adsorption on Pt/TiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.274, p.179-184, 2007.
- [275] MEUNIER, F.C.; REID, D.; GOGUET, A.; SHEKHTMAN, S.; HARDACRE, C.; BURCH, R.; DENG, W.; STEPHANOPOULOS, M. F. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by DRIFTS over a Au/Ce(La)O<sub>2</sub> water-gas shift catalyst: First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v.247, p.277-287, 2007.
- [276] FERNANDEZ, E.V. R.; SAMARANCH, B.; PISCINA, P. R.; HOMS, N.; FIERRO, J.L.G.; REINOSO, F. R.; ESCRIBANO, A. S. Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for vapour phase selective hydrogenation of crotonaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v.349, p.165-169, 2008.
- [277] KANADE, K.G.; BAEG, J.O.; APTE, S.K.; PRAKASH, T.L.; KALE, B.B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v.43, p.723-729, 2008.
- [278] ZHANG, H.T.; WU, G.; CHEN, X. H. Thermal stability and photoluminescence of Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process. **Materials Chemistry and Physics**, v.101, p.415-422, 2007.
- [279] CASTELLON, E. R.; LOPEZ, A. J.; TORRES, P. M.; JONES, D. J.; ROZIERE, J.; TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; LENARDA, M.; STORARO, L. Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-zirconia molecular sieves. **Journal of Solid State Chemistry**, v.175, p.159-169, 2003.
- [280] LIN, Q.; SHIMIZU, K. I; SATSUMA, A. Redox property of tungstated-zirconia analyzed by time resolved in situ UV-vis spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v.365, p.55-61, 2009.

- 
- [281] LUO, Y. One-step preparation of gold nanoparticles with different size distribution. **Materials Letters**, v.61, p.1039-1041, 2007.
- [282] SREERAM, K. J.; SRINIVASA, R.; DEVI, J. M.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. **Dyes and Pigments**, v.75, p.687-692, 2007.
- [283] BENSALÉM, A.; VERDURAZ, F. B.; DELAMAR, M.; BUGLI, G. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria. **Applied Catalysis A: General**, v.121, p.81-93, 1995.
- [284] BENSALÉM, A.; MULLER, J. C.; VERDURAZ, F. B. From Bulk CeO<sub>2</sub>, to Supported Cerium-Oxygen Clusters: a diffuse reflectance approach. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction**, v.88, p.153-154, 1992.
- [285] PICCOLO, L.; DALY, H.; VALCARCEL, A.; MEUNIER, F. C. Promotional effect of H<sub>2</sub> on CO oxidation over Au/TiO<sub>2</sub> studied by operand infrared spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.86, p.190-195, 2009.
- [286] TUZOVSKAYA, I.; BOGDANCHIKOVA, N.; SIMAKOV, A.; GURIN, V.; PESTRYAKOV, A.; AVALOS, M.; FARIAS, M. H. Structure and electronic states of gold species in mordenites. **Chemical Physics**, v.338, p.23-32, 2007.
- [287] CAI, W.; HOFMEISTER, H.; RAINER, T. Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of Ag and Au nanoparticles dispersed within mesoporous silica. **Physica E**, v.11, p.339-344, 2001.
- [288] PALOMBA, S.; NOVOTNY, L.; PALMER, R. E. Blue-shifted plasmon resonance of individual size-selected gold nanoparticles. **Optics Communications**, v.281, p.480-483, 2008.
- [289] TANAHASHI, I.; IWAGISHI, H.; CHANG, G. Localized surface plasmon resonance sensing properties of photocatalytically prepared Au/TiO<sub>2</sub> films. **Materials Letters**, v.62, p.2714-2716, 2008.
- [290] KAWAGUCHI, T.; SHANKARANA, D. R.; KIMA, S. J.; MATSUMOTO, K.; TOKOD, K.; MIURA, N. Surface plasmon resonance immunosensor using Au nanoparticle for detection of TNT. **Sensors and Actuators B**, v.133, p.467-472, 2008.
- [291] ANDO, M.; KOBAYASHI, T.; IJIMA, S.; HARUTA, M. Optical CO sensitivity of Au-CuO composite film by use of the plasmon absorption change. **Sensors and Actuators B**, v.96, p.589-595, 2003.
- [292] GULAY ERTAS, U.; DEMIROK, K.; SUZER, S. Enhanced peak separation in XPS with external biasing. **Applied Surface Science**, v.249, p.12-15, 2005.
- [293] CHEN, Z.; GAO, Q. Enhanced carbon monoxide oxidation activity over gold-ceria nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.790-796, 2008.

*Referências*

- [294] CASALETTO, M. P.; LONGO, A.; VENEZIA, A. M.; MARTORANA, A.; PRESTIANNI, A. Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.302, p.309-316, 2006.
- [295] LIGNIER, P.; COMOTTI, M.; SCHUTH, F.; ROUSSET, J. L.; CAPS, V. Effect of the titania morphology on the Au/TiO<sub>2</sub>-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene. **Catalysis Today**, v.141, p.355-360, 2009.
- [296] MAKHOVA, L.; MIKHLIN, Y.; ROMANCHENKO, A. A combined XPS, XANES and STM/STS study of gold and silver deposition on metal sulphides. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v.575, p.75-77, 2007.
- [297] REDDY, B. M.; SAIKIA, P.; BHARALI, P.; KATTA, L.; THRIMURTHULU, G. Highly dispersed ceria and ceria-zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications. **Catalysis Today**, v.141, p.109-114, 2009.
- [298] NELSON, A. E.; SCHULZ, K. H. Surface chemistry and microstructural analysis of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-y</sub> model catalyst surfaces. **Applied Surface Science**, v.210, p.206-221, 2003.
- [299] LIOTTA, L.F.; LONGO, A.; MACALUSO, A.; MARTORANA, A.; PANTALEO, G.; VENEZIA, A. M.; DEGANELLO, G. Influence of the SMSI effect on the catalytic activity of a Pt(1%)/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalyst: SAXS, XRD, XPS and TPR investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.48, p.133-149, 2004.
- [300] VICARIO, M.; LLORCA, J.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A. Redox behavior of gold supported on ceria and ceria-zirconia based catalysts. **Journal of Rare Earths**, v.27, n.2, p.196, 2009.
- [301] KIM, Y.J.; THEVUTHASAN, S.; SHUTTHANANADAN, V.; PERKINS, C.L.; McCREADY, D.E.; HERMAN, G.S.; GAO, Y.; TRAN, T.T.; CHAMBERS, S.A.; PEDEN, C.H.F. Growth and structure of epitaxial Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films on yttria-stabilized zirconia (111). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.126, p.177-190, 2002.
- [302] ZHENG, Y.F.; LIU, D.; LIU, X. L.; LI, L. Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Applied Surface Science**, v.255, p.512-514, 2008.
- [303] ROUSTILA, A.; CHENE, J.; SEVERAC, C. XPS study of hydrogen and oxygen interactions on the surface of zirconium. **Journal of Alloys and Compounds**, v.356-357, p.330-335, 2003.
- [304] NEOPHYTIDES, S. G.; ZAFEIRATOS, S.; KENNOU, S. XPS characterization of the electrochemically generated O species on a Au electrode evaporated on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (100). **Solid State Ionics**, v.136, p.801-806, 2000.
- [305] GALTAYRIES, A.; SPORKEN, R.; RIGA, J.; BLANCHARD, G.; CAUDANO, R. XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film

**Referências**

---

- characterization. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.88, p.951-956, 1998.
- [306] SILVEIRA, E.B.; PEREZ, C. A. C.; BALDANZA, M. A. S.; SCHMAL, M. Performance of the CeZrO<sub>2</sub> mixed oxide in the NO<sub>x</sub> decomposition. **Catalysis Today**, v.133-135, p.555-559, 2008.
- [307] CHEN, L.F.; GONZALEZ, G.; WANG, J. A.; NORENA, L. E.; TOLEDO, A.; CASTILLO, S.; PINED, M. M. Surfactant-controlled synthesis of Pd/Ce<sub>0.60</sub>Zr<sub>0.40</sub>O<sub>2</sub> catalyst for NO reduction by CO with excess oxygen. **Applied Surface Science**, v.243, p.319-328, 2005.
- [308] DEKKERS, M.A.P.; LIPPITS, M. J.; NIEUWENHUYTS, B. E. Supported gold/MO<sub>x</sub> catalysts for NO/H<sub>2</sub> and CO/O<sub>2</sub> reactions. **Catalysis Today**, v.54, p.381-390, 1999.
- [309] HUTCHINGS, G.; HALL, M. S.; CARLEY, A. F.; LANDON, P.; SOLSONA, B. E.; KIELY, C. J.; HERZING, A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; OVERWEG, A.; GONZALEZ, J. C. F.; GUZMAN, J.; GATES, B. C. Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold. **Journal of Catalysis**, v.242, p.71-81, 2006.
- [310] KIM, C. H.; THOMPSON, L.T. Desativation of Au/CeO<sub>x</sub> water gas shift catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 230, p.66-74, 2005.

## ANEXO 1

**Tabela 4.4.1.** Valores de  $2\theta$  dos picos mais intensos obtidos para os suportes.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>		
Ficha JCPDF n°	Ficha JCPDF n°	Ficha JCPDF n°
4-0593	13-307	17-0923
Céria (C)	Zircônia (M)	Zircônia (T)
0,3124	0,3157	0,367
0,2706	0,2834	0,269
0,1913	0,2617	0,251
0,1632	0,2598	0,183
0,1241	0,1845	0,169

**Tabela 4.4.2.** Distâncias interplanares (d) obtidas para os suportes.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Ce<sub>0,70</sub>Zr<sub>0,30</sub>O<sub>2</sub></b>
0,3162	0,3067	0,3052	0,3122
0,2841	0,2656	0,2643	0,2704
0,2614	0,1878	0,1867	0,1912
0,1814	0,1601	0,1593	0,1631

**Tabela 4.4.3.** Distâncias interplanares (d) obtidas para as amostras baseadas em ouro.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>AuZ</b>	<b>AuC</b>	<b>AuCZ58</b>	<b>AuCZ70</b>
0,3159	0,3059	0,3042	0,3128
0,2840	0,2650	0,2636	0,2710
0,2612	0,1876	0,1864	0,1915
0,1848	0,1600	0,1590	0,1633

**Tabela 4.4.4.** Distâncias interplanares (d) obtidas para as amostras baseadas em platina

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>PtZ</b>	<b>PtC</b>	<b>PtCZ58</b>	<b>PtCZ70</b>
0,3159	0,3059	0,3042	0,3128
0,2840	0,2650	0,2636	0,2710
0,2612	0,1876	0,1864	0,1915
0,1848	0,1600	0,1590	0,1633

**Tabela 4.4.5.** Distâncias interplanares ( $d$ ) obtidas para as amostras baseadas em ouro e platina.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>AuPtZ</b>	<b>AuPtC</b>	<b>AuPtCZ58</b>	<b>AuPtCZ70</b>
0,3166	0,3047	0,3064	0,3109
0,2844	0,2639	0,2654	0,2692
0,2616	0,1866	0,1876	0,1903
0,1849	0,1592	0,1601	0,1624

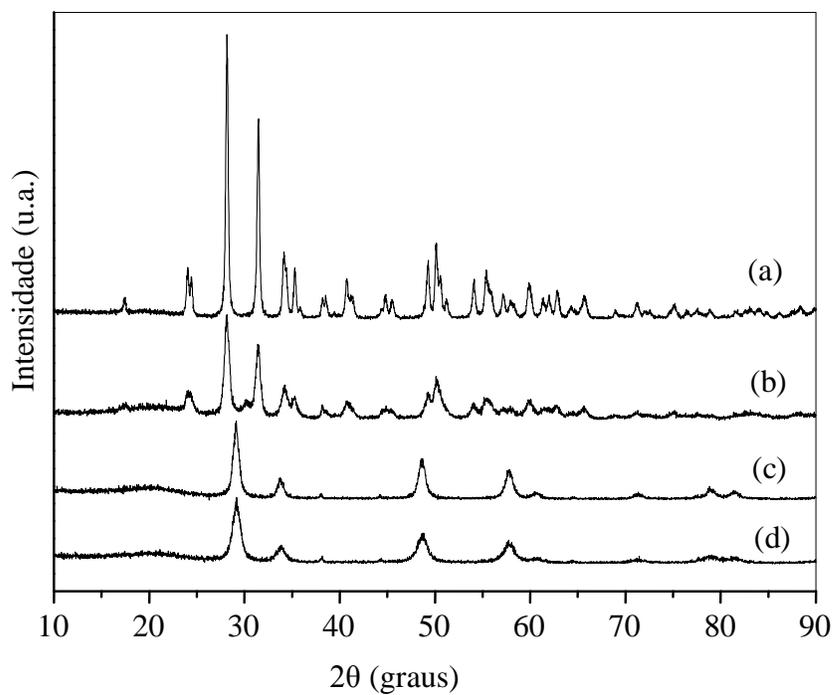
**Tabela 4.4.6.** Distâncias interplanares (d) obtidas para as amostras baseadas em ouro após lavagem com cianeto de potássio.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>AuZ</b>	<b>AuC</b>	<b>AuCZ58</b>	<b>AuCeZ70</b>
0,3159	0,3059	0,3042	0,3128
0,2840	0,2650	0,2636	0,2710
0,2612	0,1876	0,1864	0,1915
0,1848	0,1600	0,1590	0,1633

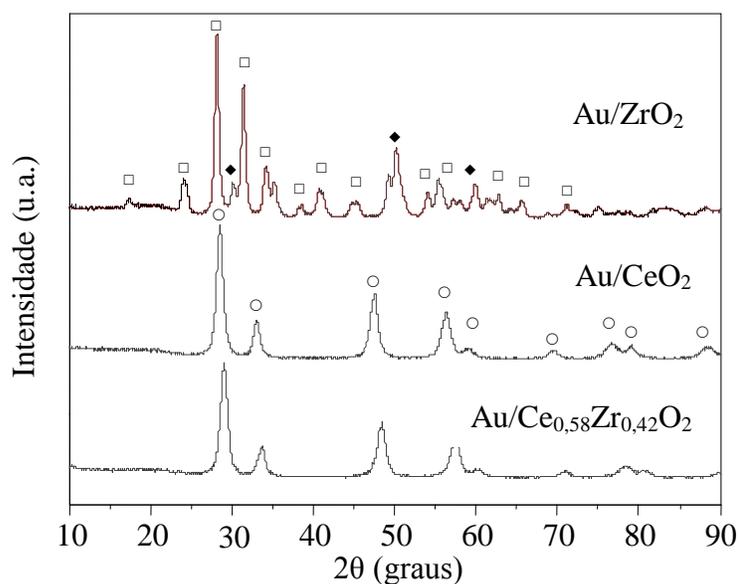
**Tabela 4.4.7.** Distâncias interplanares (d) obtidas para as amostras baseadas em amostras bimetálicas de ouro e platina após lavagem com cianeto de potássio.

<b>d (nm) (<math>\pm 0,05</math>)</b>			
<b>AuPtZ</b>	<b>AuPtC</b>	<b>AuPtCZ58</b>	<b>AuPtCeZ70</b>
0,3166	0,3047	0,3064	0,3109
0,2844	0,2639	0,2654	0,2692
0,2616	0,1866	0,1876	0,1903
0,1849	0,1592	0,1601	0,1624

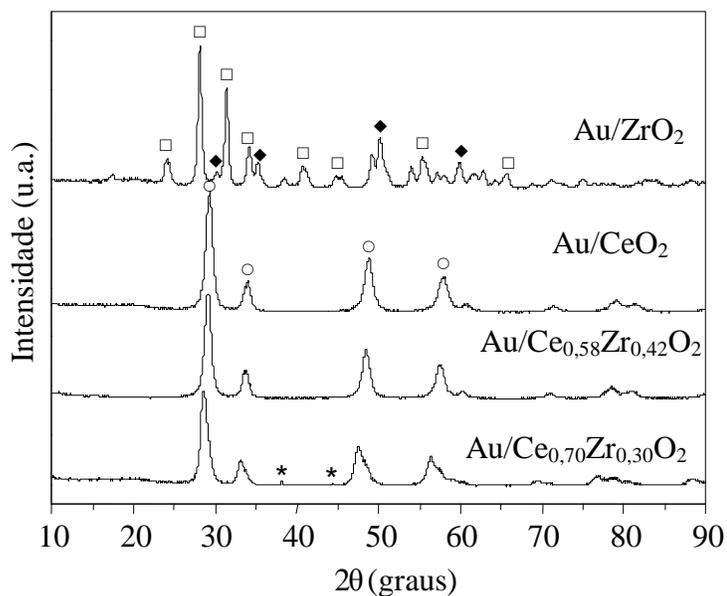
## ANEXO 4



**Figura 4.3.11.** Difratoograma de raios X dos catalisadores obtidos. (a) Amostra AuZ após redução à temperatura programada; (b) Amostra AuZ após teste catalítico; (c) Amostra AuC após teste catalítico teste e (d) Amostra AuPtCZ58 após teste catalítico teste.



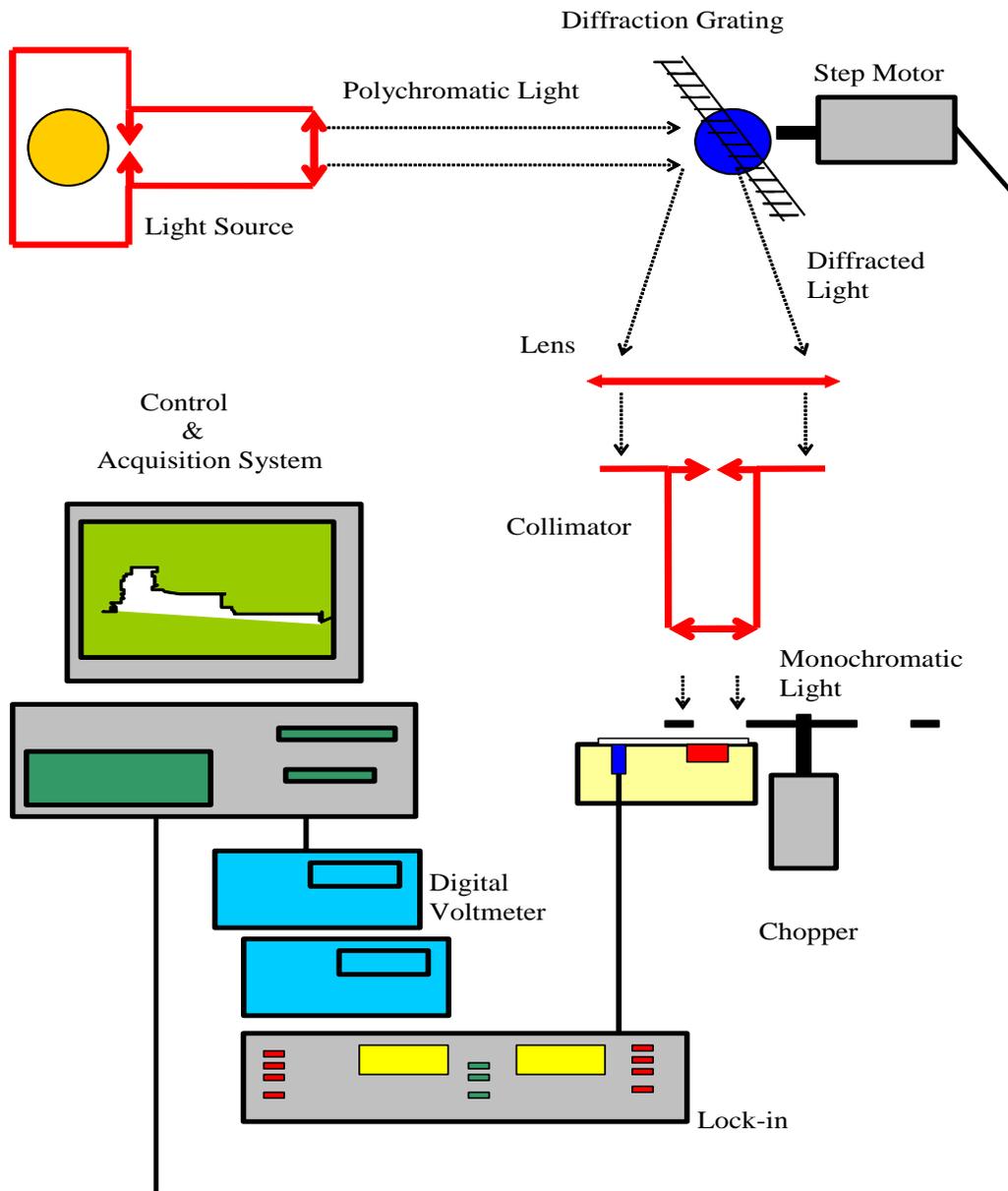
**Figura 4.4.5.** Difratogramas de raios X das amostras baseadas em ouro lavadas com cianeto de potássio. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○).



**Figura 4.4.6.** Difratogramas de raios X das amostras baseadas em ouro e platina lavadas com cianeto de potássio. Fases monoclinica (□) e tetragonal (◆) do óxido de zircônio; fase cúbica do óxido de cério (○); ouro (\*).

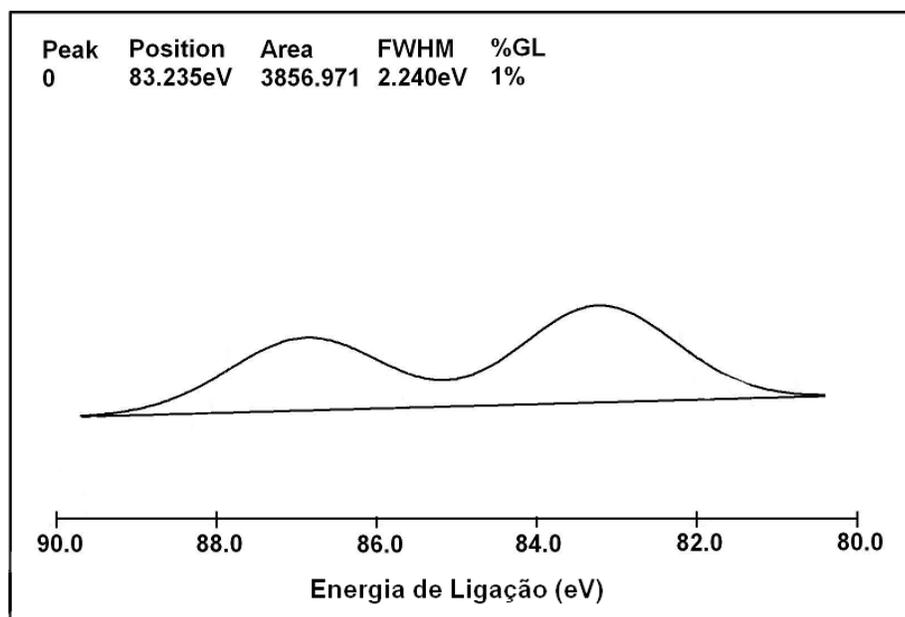
ANEXO 4

Diagrama Esquemático de um sistema de fotoacústica

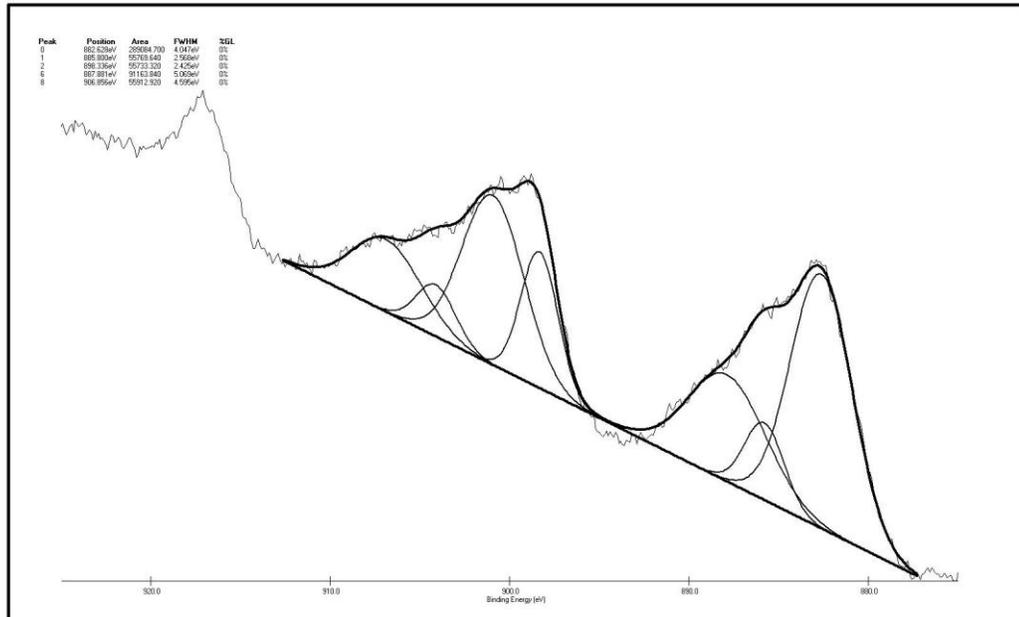


## ANEXO 5

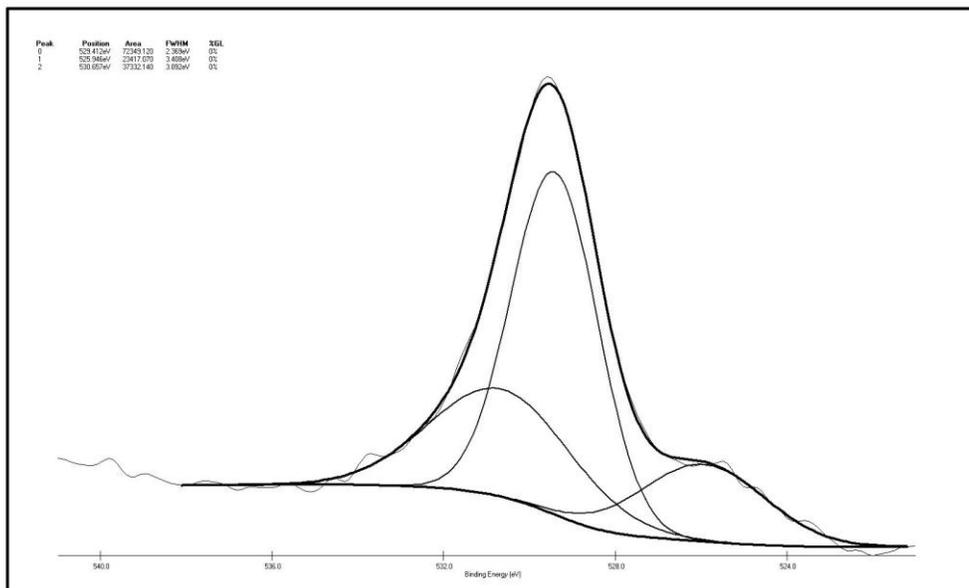
## ESPECTROS DE XPS



(a)

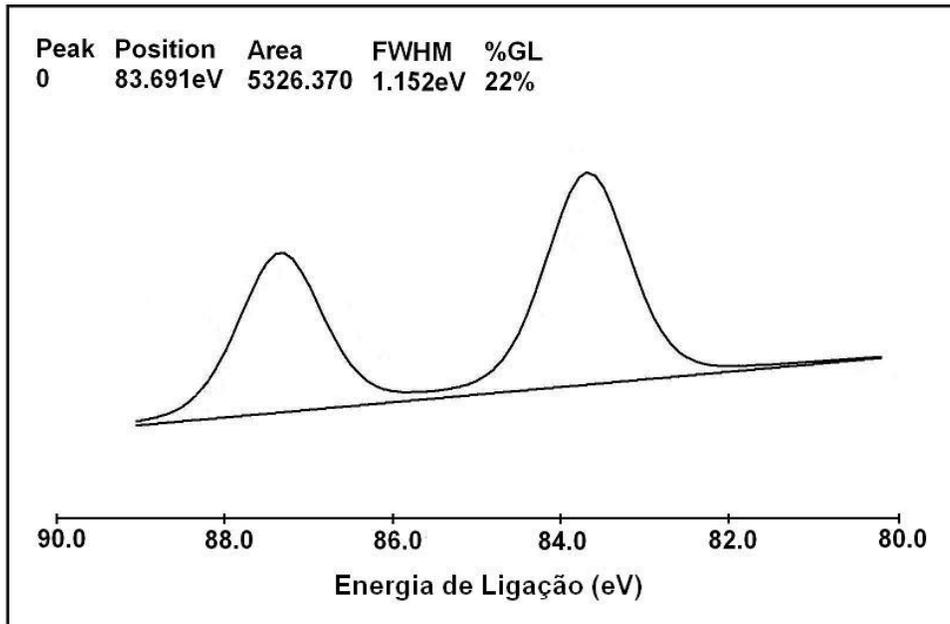


(b)

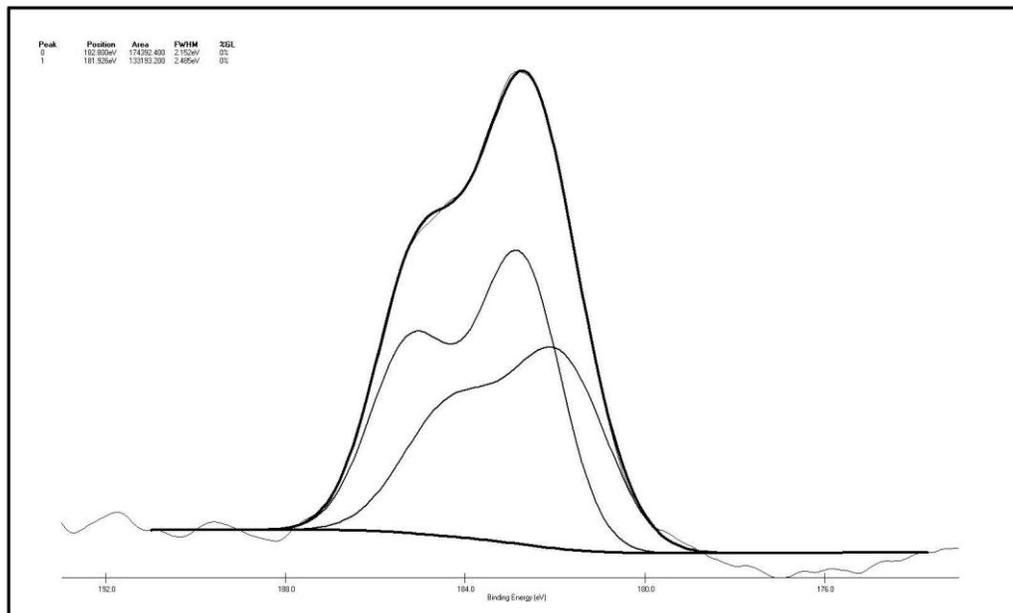


(c)

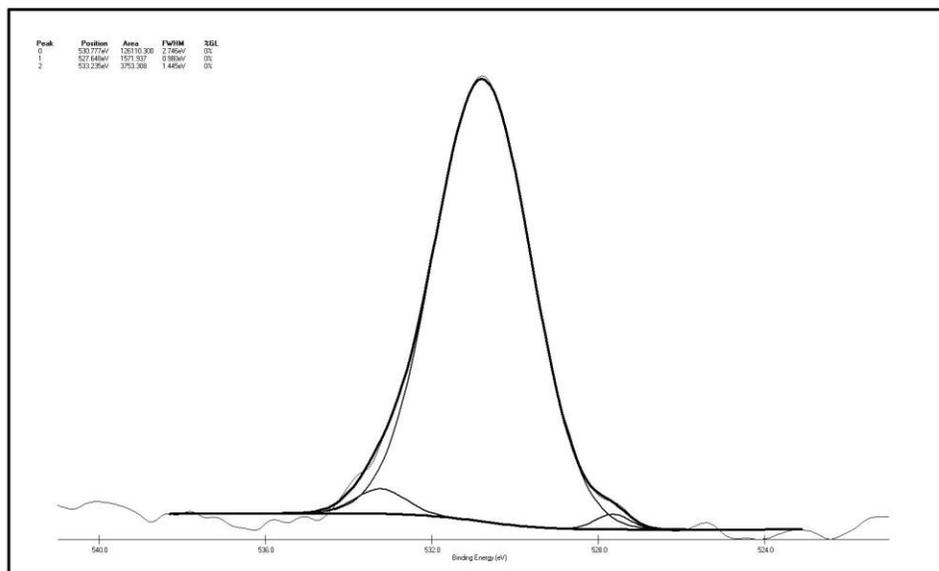
**Figura 4.3.11.** Espectro de XPS da Amostra Au/CeO<sub>2</sub>: (a) Au 4f, (b) Ce 3d, (c) O 1s.



(a)

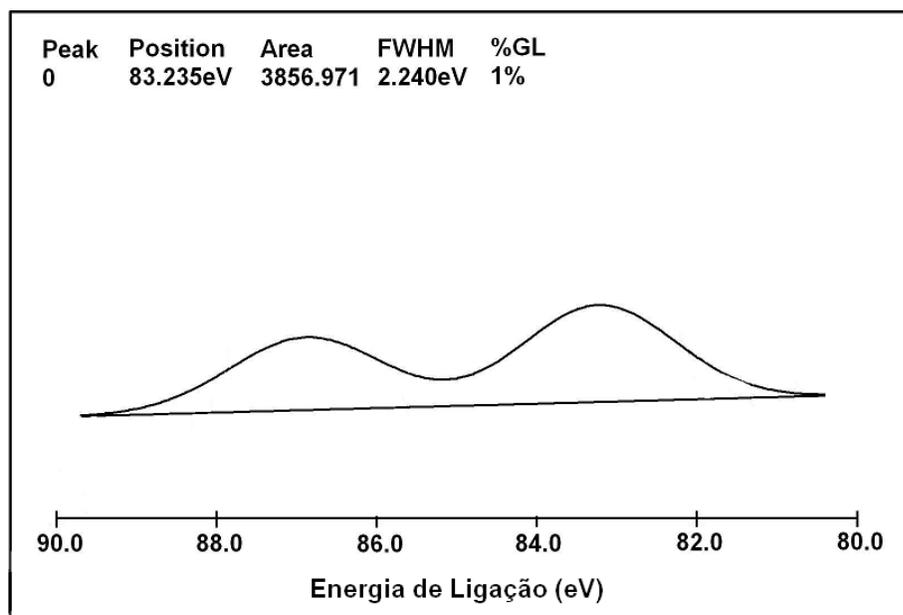


(b)

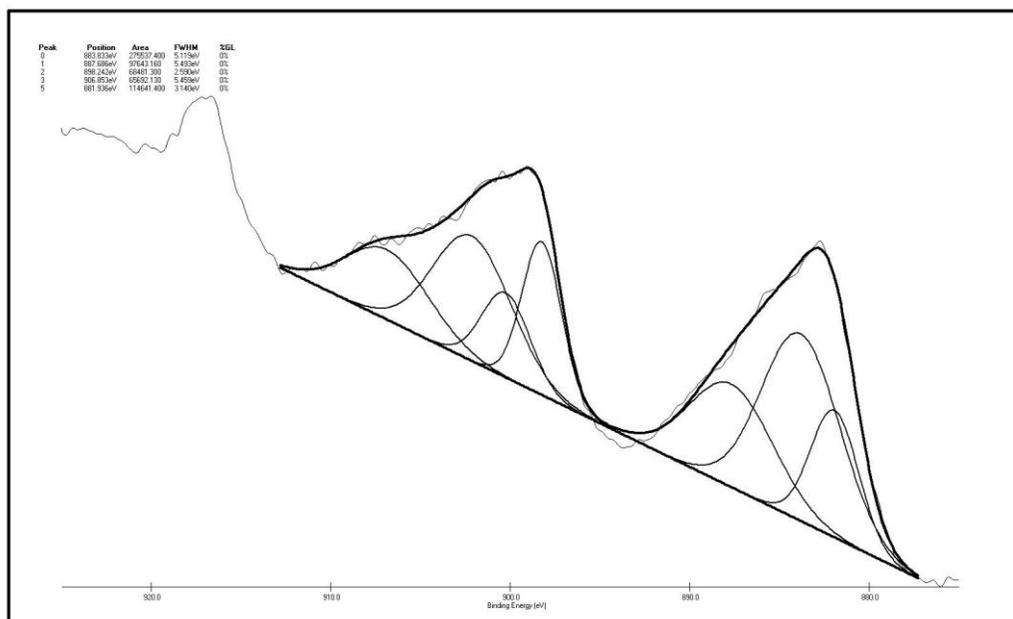


(c)

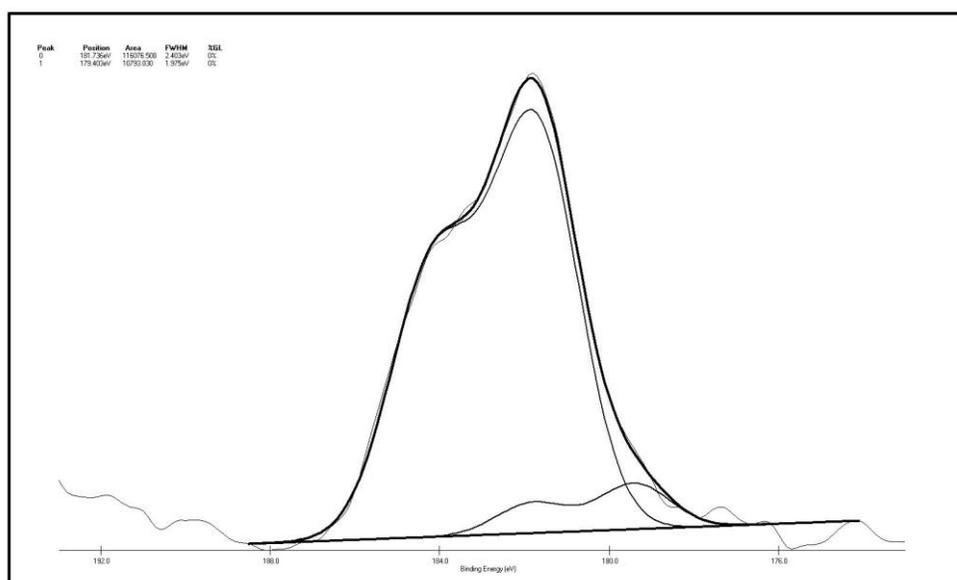
**Figura 4.3.12.** Espectro de XPS da Amostra Au/ZrO<sub>2</sub>: (a) Au 4f, (b) Zr 3d, (c) O 1s.



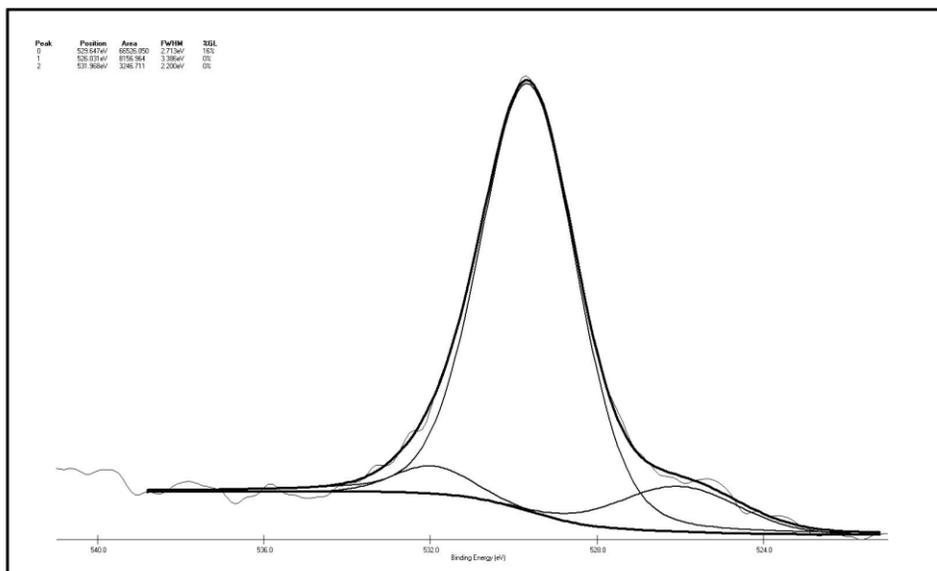
(a)



(b)

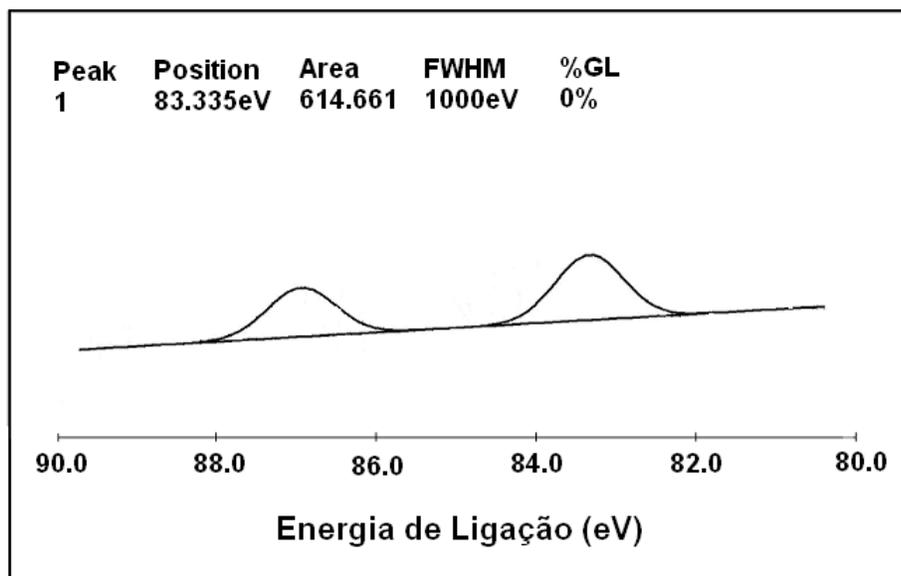


(c)

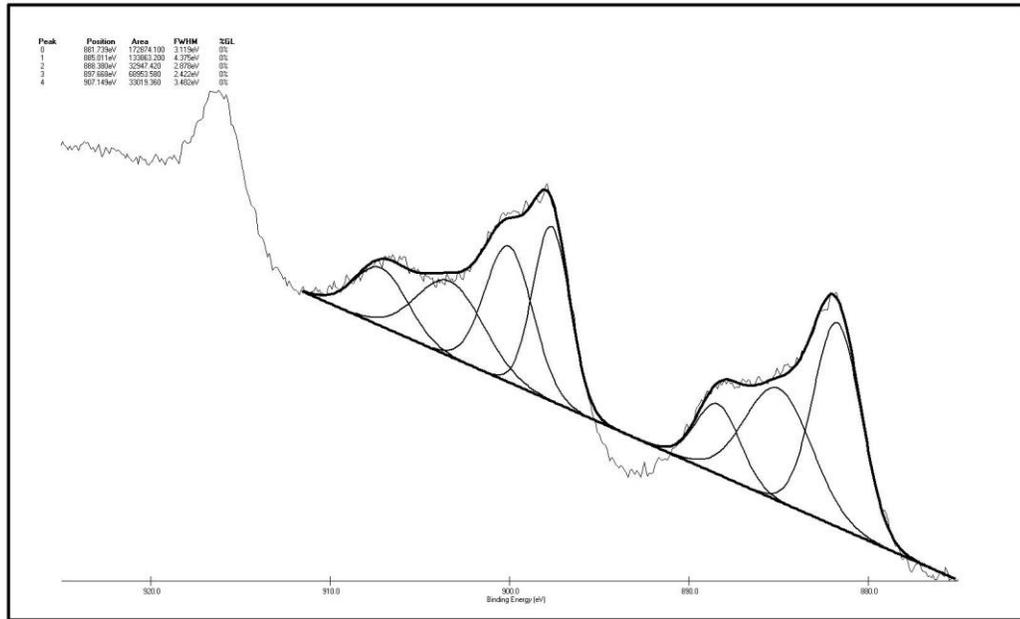


(d)

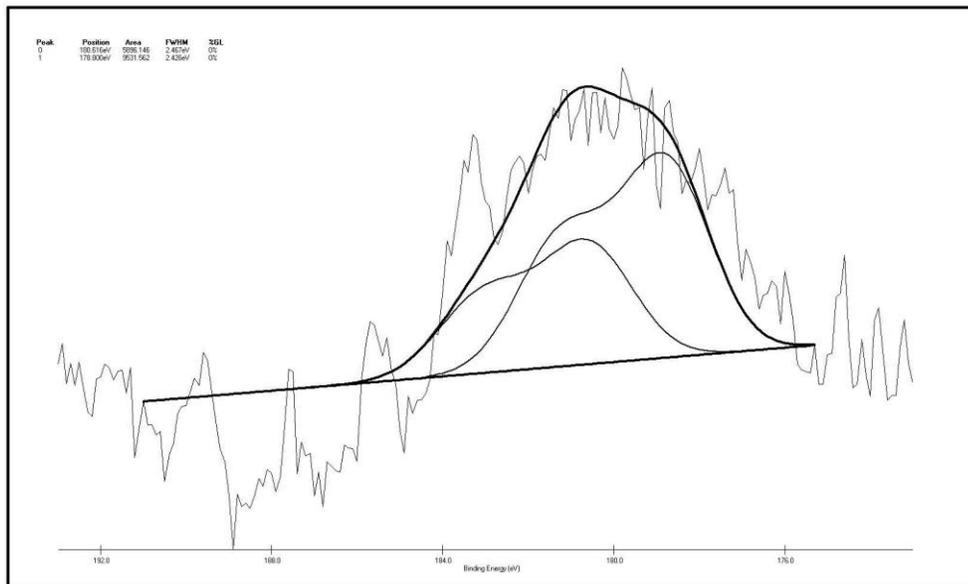
**Figura 4.3.13.** Espectro de XPS da Amostra Au/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>: (a) Au 4f, (b) Ce 3d, (c) Zr 3d, (d) O 1s.



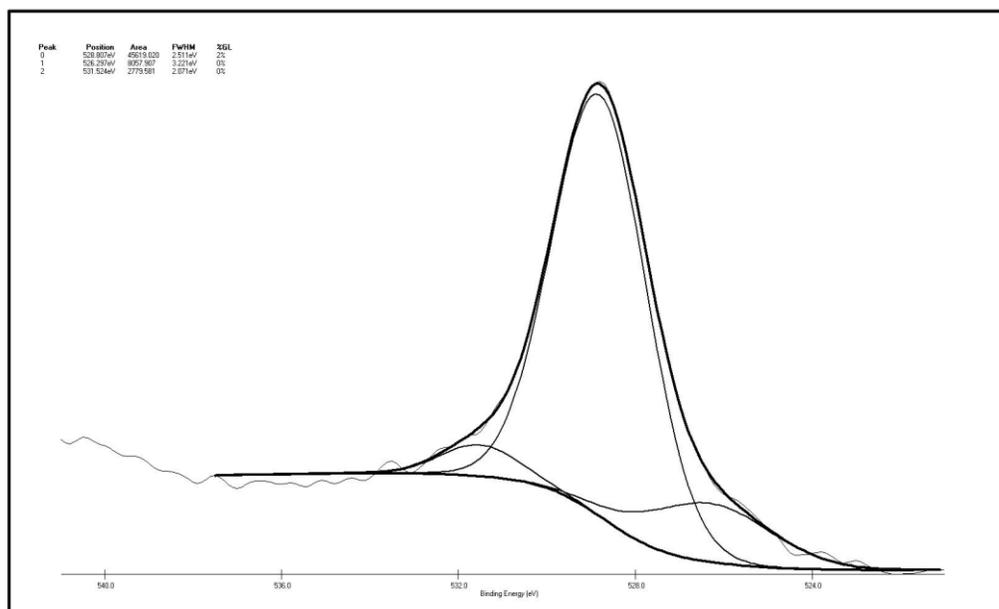
(a)



(b)

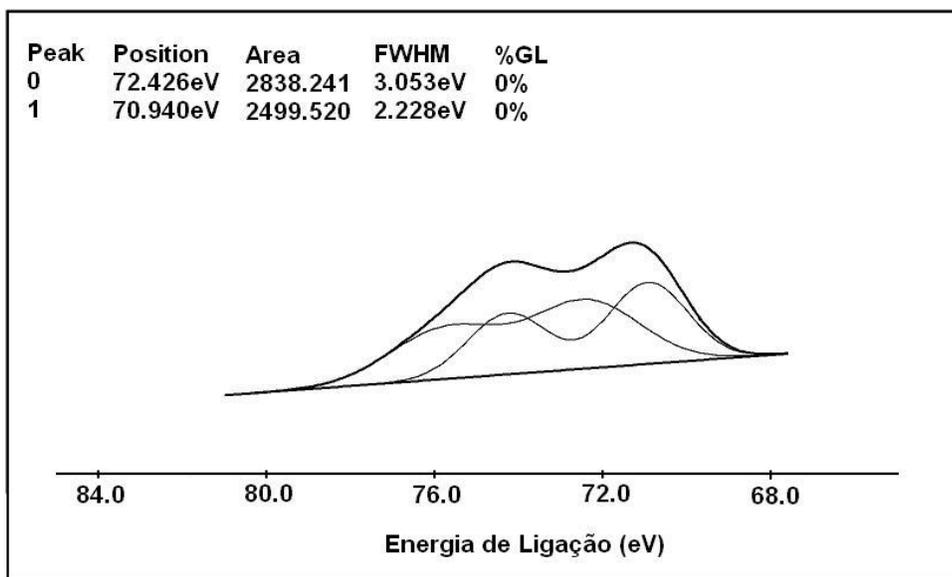


(c)

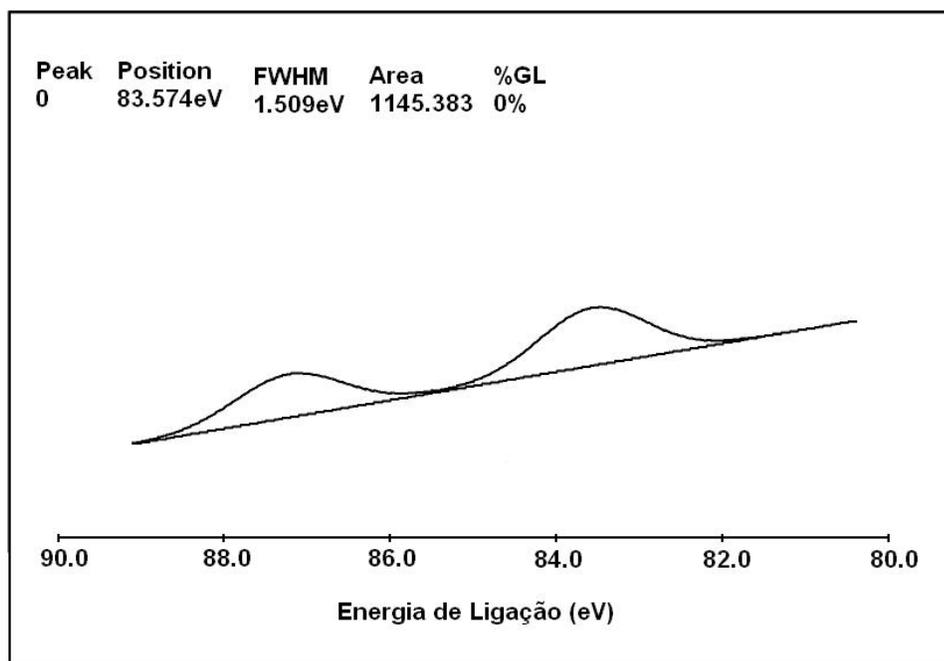


(d)

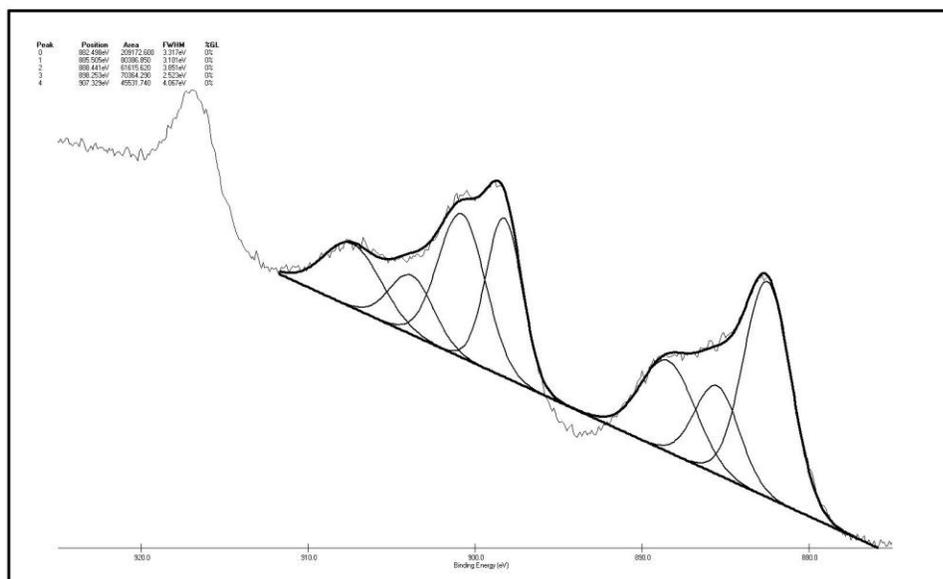
**Figura 4.3.14.** Espectro de XPS da amostra impregnadas baseadas em ouro. Amostra  $\text{AuCe}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}\text{O}_2$  (a) Au 4f, (b) Ce 3d, (c) Zr 3d, (d) O 1s.



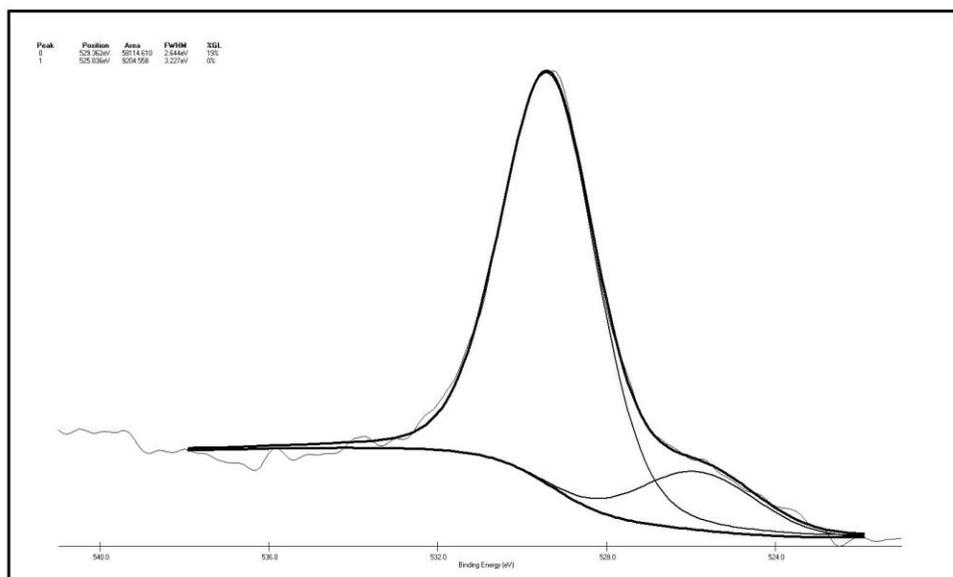
(a)



(b)



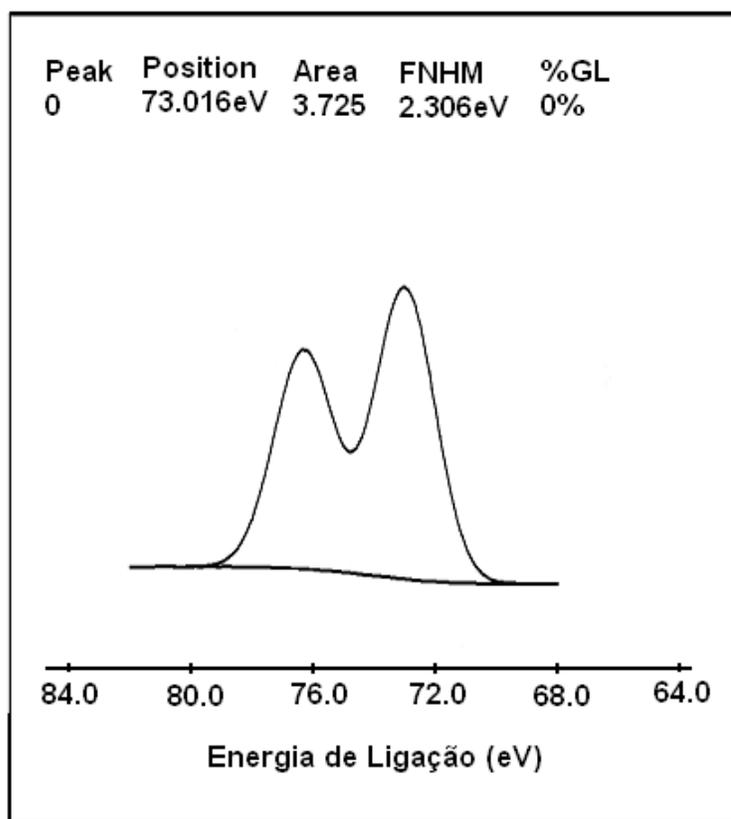
(c)



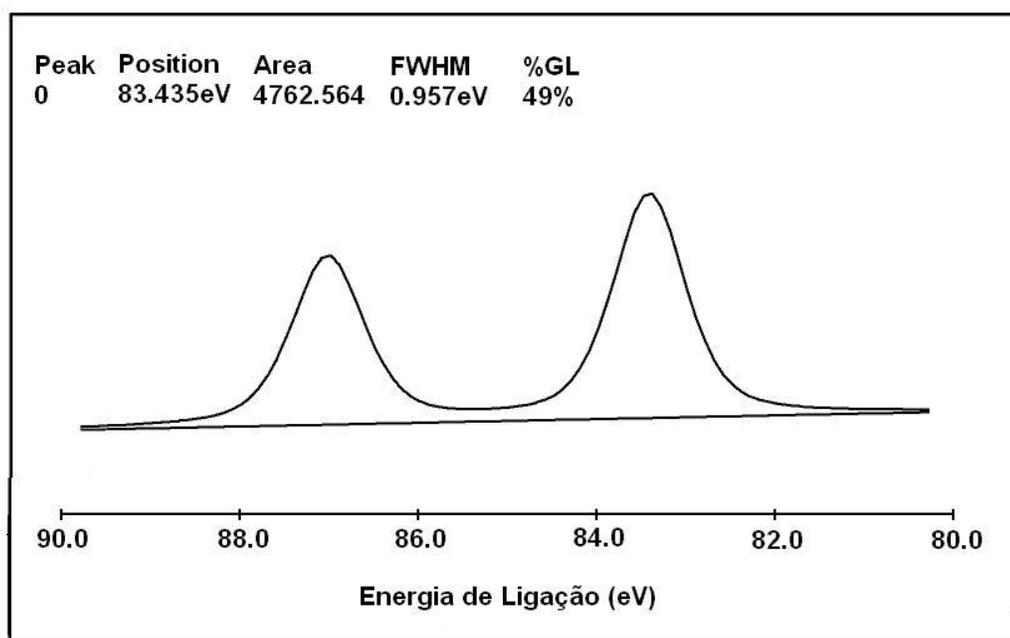
(d)

**Figura 4.3.14.** Espectro de XPS da amostra impregnadas com solução aquosa de 1% de ouro.

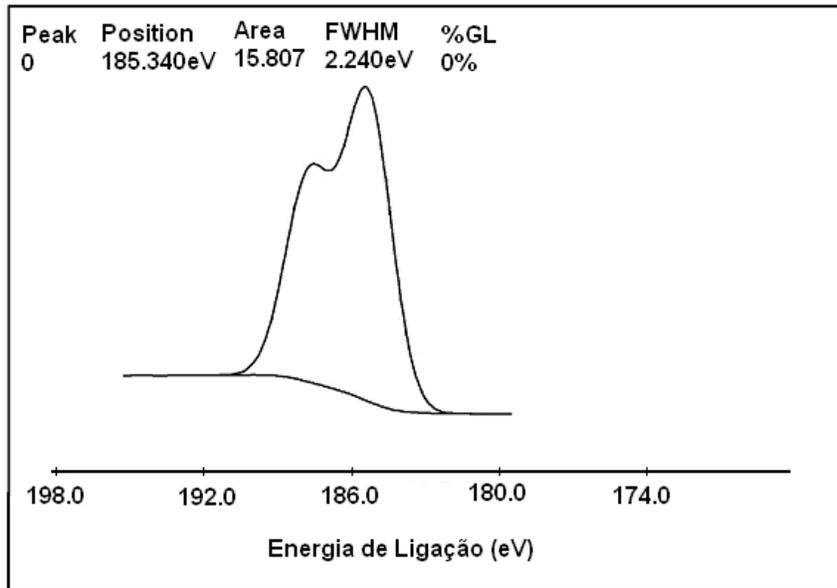
Amostra AuPt/CeO<sub>2</sub> .(a) Au 4f; (b) Pt 4f; (c) Ce 3d e (d) O 1s.



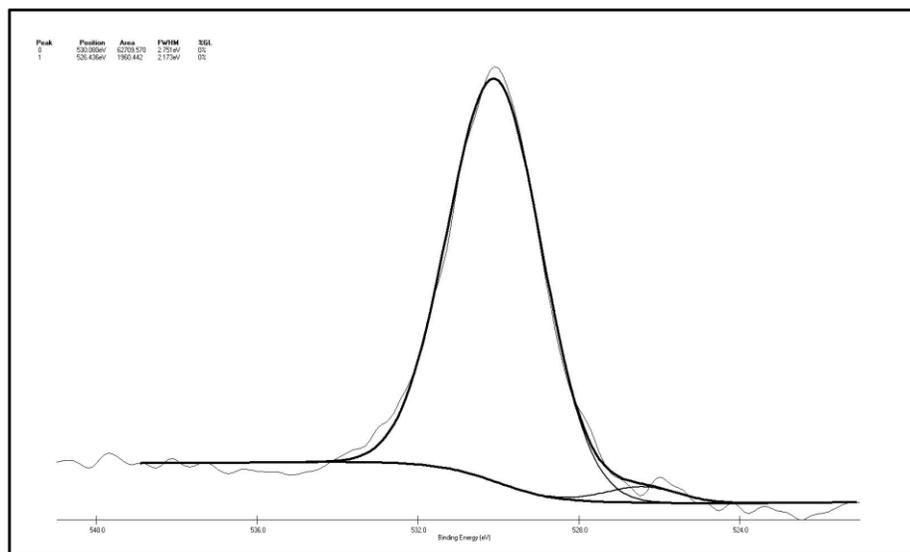
(a)



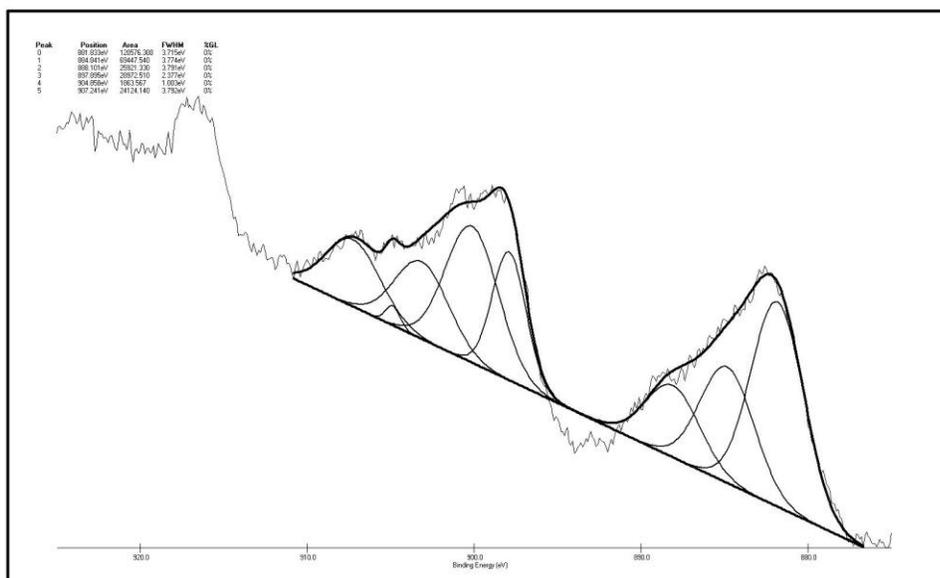
(b)



(c)



(d)



**Figura 4.10.** Espectro de XPS da amostra impregnadas baseadas em ouro e platina. Amostra AuPt/Ce<sub>0,58</sub>Zr<sub>0,42</sub>O<sub>2</sub>. (a) Au 4f; (b) Pt 4f; (c) Zr 3d; (d) Ce 3d e (e) O 1s

## ANEXO 6

## CÁLCULOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA

*1. Redução do Óxido Nítrico pelo Monóxido de Carbono.*

A atividade catalítica na reação de redução de óxido nítrico (NO) na presença de hidrocarbonetos em atmosfera oxidante foi expressa em função da conversão total de hidrocarboneto e da conversão de NO em N<sub>2</sub>.

Os cálculos utilizados estão representados nas seguintes equações:

$$\text{Conversão de HC} = \left[ \frac{[\text{HC}]_{\text{inicial}} - [\text{HC}]_{\text{final}}}{[\text{HC}]_{\text{inicial}}} \right] \times 100\%$$

$$\text{Conversão de NO a N}_2 = \left[ \frac{2 \times \overline{N}_2_{\text{produzido}}}{\overline{NO}} \right] \times 100\%$$

em que:

[NO] = concentração de NO na corrente de alimentação do reator;

[N<sub>2</sub>] = concentração de N<sub>2</sub> na corrente de saída do reator;

[HC] = concentração de hidrocarboneto na corrente gasosa.

No início dos testes catalíticos, a composição da mistura gasosa era analisada a 150°C e, os dados obtidos utilizados como referência (branco) nas cálculos realizados nas outras temperaturas.

## ***2. Reação de Deslocamento do Monóxido de Carbono pelo Vapor D'Água.***

A atividade catalítica na reação de deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d'água em presença do dióxido de carbono foi expressa em função da conversão total de monóxido de carbono.

Os cálculos utilizados estão representados nas seguintes equações:

$$\text{Conversão de HC} = \left[ \frac{[\text{CO}]_{\text{inicial}} - [\text{CO}]_{\text{final}}}{[\text{CO}]_{\text{inicial}}} \right] \times 100\%$$

[CO] = concentração de CO na corrente de alimentação do reator;

[CO] = concentração de CO na corrente de saída do reator;