

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Cu/CeO₂ NA REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO DE CO**

LÍVIA PUGENS MATTE

Porto Alegre, RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Cu/CeO₂ NA REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO DE CO**

Lívia Pugens Matte

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Bernardi

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte das exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Física

Porto Alegre

2017

AGRADECIMENTOS

A todos os professores que me inspiraram e incentivaram a aprender sempre mais. Em especial ao Prof. Fabiano Bernardi por ter aceitado me orientar, pela paciência, dedicação, amizade e ensinamentos.

Ao LNLS e seus funcionários por garantir a qualidade das medidas realizadas durante esse trabalho.

Ao CMM – UFRGS, pela dedicação e ajuda de seus funcionários.

Ao Sr. Otelo José Machado, pela qualidade das medidas realizadas.

À CAPES pelo período de estudo no exterior pelo Ciências sem Fronteiras, que contribuiu de forma única na minha educação.

Aos meus pais por sempre me incentivar a estudar e por ter me dado todo o apoio necessário para isso. E ao meu irmão por toda ajuda e por me ensinar o valor da paciência.

Aos meus amigos, em especial a Carol, Alef e Anderson, que tornaram meus dias mais alegres e esses cinco anos e meio de graduação mais leves.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática do diagrama de energia, indicando a energia de ativação para a reação de oxidação do CO. A região pontilhada se refere à reação sem a presença do catalisador e a linha contínua representa a reação em um catalisador de Pt. Adaptado de [7].	11
Figura 2.2: (a) representação esquemática de possíveis sítios ativos de um catalisador onde os átomos são representados por cubos. (b) Imagem de HRTEM de cristais de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, mostrando regiões de defeitos e possíveis sítios ativos [8].	12
Figura 2.3: Representação esquemática de um catalisador utilizado em automóveis [15].	14
Figura 2.4: Representação esquemática do mecanismo de oxidação do CO em metais do grupo da platina. Esse mecanismo ocorre pela adsorção do CO e O_2 em sítios ativos da superfície do metal, seguido pela dissociação do O_2 , reação e dessorção do CO_2 [16].	15
Figura 2.5 Mecanismo da reação de oxidação de CO em nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 . Adaptado de [29].	18
Figura 3.1: Comparação entre o microscópio óptico (à esquerda) e o microscópio eletrônico de transmissão (à direita). Adaptado de [40].	20
Figura 3.2: Exemplo de imagem de TEM no modo campo claro de nanopartículas de Au-Co com a parte interna contendo átomos de Au e a parte externa, átomos de Co [42].	22
Figura 3.3: Representação esquemática da difração de raios X em um material cristalino. Adaptado de [43].	23
Figura 3.4: Exemplo de difratogramas genéricos de um material cristalino e um material amorfo. Adaptado de [44].	23
Figura 3.5: Representação esquemática de um difratômetro de Raios X, adaptado de [44].	25
Figura 3.6: Representação esquemática de uma fonte de raios X, onde os elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio, sendo acelerados até o alvo do tubo, onde colidem com o material, gerando raios X. Adaptado de [43].	26
Figura 3.7: Espectro de raios X produzidos pela interação do elétron com o material do	

alvo de molibdênio, alterando-se a tensão de operação da fonte de raios X. Adaptado de [43].	27
Figura 3.8: Representação esquemática de um espectrômetro de massas. Adaptado de [46].	29
Figura 3.9: Representação esquemática das componentes importantes de uma fonte de luz síncrotron, onde estão representados a fonte de elétrons, acelerador linear, acelerador circular, anel de armazenamento, fonte de radiofrequência, ímãs e linha de luz. Adaptado de [47].	30
Figura 3.10: Espectro de XAS de uma amostra de Pt metálica medido na borda L_3 da Pt [48].	31
Figura 3.11: Comparação entre espectros de XANES medidos na borda K do Cu de diferentes compostos.	33
Figura 3.12 - Representação esquemática da linha de luz DXAS, LNLS, apresentando o sistema óptico para focalização do feixe, monocromador curvo de Si e a câmara CCD. Adaptado de [50].	34
Figura 4.1: Representação esquemática do tratamento sequencial aplicado nas amostras de nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 .	39
Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 para os casos de (a) padrão comercial (denominada Cu/ CeO_2 Padrão), (b) A30 (denominada Cu/A30), (c) B30 (denominada Cu/B30) e (d) B70 (denominada Cu/B70).	41
Figura 4.3: Imagem de TEM de nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 na amostra Cu/B70.	42
Figura 4.4: Difratoograma das amostras sintetizadas (Cu/ CeO_2 Padrão, Cu/B70, Cu/B30 e Cu/A30) utilizando radiação de Cu K- α .	43
Figura 4.5: Comparação entre as medidas de espectrometria de massas resolvida no tempo, coluna da esquerda, e XANES <i>in situ</i> resolvido no tempo na borda K do Cu, coluna à direita, para as amostras a) Cu/ CeO_2 Padrão, b) Cu/A30, c) Cu/B30 e d) Cu/B70 durante tratamento térmico em atmosferas gasosas. Nas faixas rosa e cinza foi utilizado um fluxo de 100 ml/min de 5% CO + 95% He. Já nas faixas azuis, foi acrescentado um fluxo de 50 ml/min de 5% O_2 + 95% He.	48
Figura 4.6: Comparação da reatividade para produção de CO_2 por amostra obtida por espectrometria de massas durante reação de oxidação de CO em 250 °C (pontos	

vermelhos) e 150 °C (pontos pretos). Os valores são normalizado pelos valores correspondentes às medidas de CO, O₂ e He..... 49

Figura 4.7: Espectro de XANES medido na borda K do Cu e o respectivo ajuste para a amostra Cu/CeO₂ como preparada. 50

Figura 4.8: Comparação entre a evolução das frações dos compostos obtida através do ajuste dos espectros de XANES *in situ* resolvido no tempo medido na borda K do Cu. É mostrada a evolução de a) CuCl₂.2H₂O, b) Cu(OH)₂ c) Cu⁰, d) Cu₂O e e) CuO nas amostras Cu/CeO₂ padrão, Cu/A30, Cu/B30 e Cu/B70, em função da temperatura e atmosfera utilizada..... 51

ÍNDICE

Resumo	7
Abstract.....	8
1. Introdução.....	9
2. Revisão Bibliográfica	10
3. Técnicas de análise	20
3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - <i>Transmission Electron Microscopy</i>).....	20
3.2. Difração de Raios X (XRD - <i>X-Ray Diffraction</i>).....	22
3.3 Espectrometria de Massas	28
3.4 Radiação Síncrotron	29
3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS - <i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>)	31
3.5.1 <i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i> (XANES).....	32
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Métodos experimentais.....	35
4.1.1. Síntese das amostras.....	35
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	37
4.1.3 Difração de Raios X	37
4.1.4 Espectrometria de Massas resolvido no tempo	38
4.1.5 XANES <i>in situ</i> resolvido no tempo.....	39
4.2. Resultados e Discussão.....	40
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	40
4.2.2 Difração de Raios X (XRD)	42
4.2.3 Espectrometria de Massas e XANES <i>in situ</i> resolvidos no tempo.....	46
5. Conclusão	55
Bibliografia.....	57

RESUMO

O monóxido de carbono é um gás poluente, tóxico, inodoro e incolor, formado pela combustão incompleta de combustíveis fósseis e vegetação. Uma maneira eficiente de remover este gás da atmosfera é através da reação de oxidação. A utilização de catalisadores aumenta a velocidade dessa reação. Assim, o objetivo deste trabalho é identificar como as características eletrônicas e estruturais do suporte alteram a reatividade do sistema composto de nanopartículas de Cu/CeO₂ para a reação de oxidação de CO. Para isso, o suporte de CeO₂ foi sintetizado alterando-se parâmetros da síntese. Com isso, foi possível controlar as propriedades eletrônicas e estruturais do CeO₂ como área de superfície específica e população de vacâncias de oxigênio. Após, foram suportadas nanopartículas de Cu sobre os diferentes suportes de CeO₂ sintetizados, as quais foram aplicadas para a reação de oxidação de CO. As nanopartículas de Cu/CeO₂ foram caracterizadas a partir das técnicas de TEM (*Transmission Electron Microscopy*), XRD (*X-Ray Diffraction*), espectrometria de massas e XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) *in situ* resolvido no tempo na borda K do Cu, medido no modo transmissão. Com isso, foi estudada a dependência da reatividade das nanopartículas com os parâmetros estruturais e eletrônicos do suporte. Observa-se, em geral, um aumento da reatividade das nanopartículas de Cu/CeO₂ sintetizadas em relação ao uso de nanopartículas de Cu/CeO₂ com um padrão comercial de CeO₂.

ABSTRACT

Carbon monoxide is a polluting, poisoning, odor- and colorless gas, formed by incomplete combustion of fossil fuels and vegetation. An efficient way to remove this gas from the atmosphere is by using an oxidation reaction. The use of catalyst improves the speed of this reaction. The main goal of this work is to identify how the electronic and structural properties of the support influence on the reactivity of the system composed by Cu/CeO₂ nanoparticles in the CO oxidation reaction. For that, the CeO₂ support was synthesized by changing synthesis parameters. Then, it was possible to control the electronic and structural properties of the CeO₂ support, such as specific surface area and oxygen vacancy population. After this, Cu nanoparticles were supported over the different CeO₂ supports synthesized, then being applied to the CO oxidation reaction. The Cu/CeO₂ nanoparticles were studied with TEM (Transmission Electron Microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), mass spectrometry and *in situ* time-resolved XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) measurements at the Cu K edge, measured in the transmission mode. Then, the dependence of the nanoparticles reactivity with the structural and electronic parameters of the support was studied. In general, it is observed an improvement of the reactivity of the Cu/CeO₂ nanoparticles synthesized in comparison to the use of Cu/CeO₂ nanoparticles synthesized with a CeO₂ commercial standard.

1. INTRODUÇÃO

O monóxido de carbono (CO) é um gás poluente, inodoro e incolor proveniente principalmente da queima incompleta de combustíveis fósseis ou de vegetação [1, 2]. O CO é um gás tóxico que, ao ser respirado, se liga a hemoglobina no sangue dos animais e, inclusive, dos humanos. Os sintomas aparecem após algumas horas de exposição mesmo em baixas concentrações, como tontura e enjoo (~800 ppm, 0.08%) e dores de cabeça (~200 ppm, 0.02%). Em concentrações mais elevadas (~13 000 ppm, 1,3%), o CO pode causar a morte em menos de 3 minutos de exposição [3]. Entretanto, a grande preocupação atual referente às emissões de CO é com relação à poluição do ar. Atualmente, o gás CO é um dos principais poluentes da atmosfera. Dessa forma, faz-se necessário o uso de catalisadores na indústria para acelerar a reação de oxidação de CO, diminuindo as emissões de CO [4]. Porém, os catalisadores mais utilizados na indústria atualmente são constituídos principalmente de metais nobres, como Pd, Rh e Pt, o que os torna caros. Além disso, os catalisadores atualmente utilizados possuem uma eficiência relativamente baixa [5]. A utilização de metais mais baratos e/ou aumento da eficiência torna esse catalisador mais atraente para aplicação industrial.

O objetivo principal deste trabalho é estudar um novo catalisador para a reação de oxidação de CO, que seja economicamente mais acessível e que tenha uma reatividade elevada para a reação. Com isso, espera-se identificar os parâmetros estruturais e eletrônicos que influenciam diretamente na reatividade dos catalisadores. Assim, foram suportadas nanopartículas de Cu sobre diferentes suportes de CeO₂ sintetizados com diferentes propriedades eletrônicas e estruturais (área de superfície específica, volume de poro, tamanho e população de vacâncias de oxigênio).

As propriedades estruturais e eletrônicas das nanopartículas de Cu/CeO₂ foram estudadas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios X (XRD), espectrometria de massa e espectroscopia de absorção de raio X próxima à borda de absorção (XANES) *in situ* resolvida no tempo. O capítulo 2 consiste de uma revisão bibliográfica, onde está explicado resumidamente o mecanismo da reação de oxidação de CO e a função dos catalisadores. No capítulo 3, estão descritas as técnicas de análise utilizadas, com uma breve explicação sobre os princípios físicos associados, instrumentação e informações obtidas. O capítulo 4 discute a metodologia aplicada a cada técnica utilizada e os resultados obtidos, acompanhados da interpretação dos dados. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e perspectivas do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve explicação sobre catalisadores. Após, são apresentadas algumas causas e efeitos do CO na atmosfera, seguido por uma explicação sobre catalisadores utilizados atualmente na reação de oxidação de CO e informações encontradas na literatura sobre o sistema Cu/CeO₂ aplicado à reação de oxidação de CO.

2.1. Catalisadores

Catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de uma reação química. Esses materiais participam da reação sem serem consumidos durante o processo, pois não são reagentes. As moléculas dos reagentes são adsorvidas nos sítios cataliticamente ativos do catalisador, o qual fornece um caminho reacional alternativo com menor energia de ativação, que é a energia que precisa ser fornecida ao sistema para que a reação ocorra. A Figura 2.1 apresenta um exemplo de diagrama de energia da reação de oxidação de CO sem catalisador e da reação com um catalisador de Pt. Assim, é possível perceber que a energia de ativação necessária para que ocorra a reação em um sistema contendo o catalisador é muito menor do que em um sistema sem o catalisador. Por isso, em um mesmo período de tempo, um maior número de moléculas irá reagir no sistema contendo o catalisador. Ou seja, a utilização de catalisadores torna a reação mais rápida, aumentando a taxa de formação do produto. Apesar de alterar a taxa de reação, os catalisadores não alteram o estado de equilíbrio, isto é, os catalisadores não alteram a concentração máxima de produtos que será formada e não impedem a reação inversa. Conforme explicado anteriormente, os catalisadores não são consumidos durante a reação. Por isso, cada molécula do catalisador pode interagir com mais de uma molécula do reagente. Assim, é necessário uma pequena quantidade de catalisador se comparada com a quantidade de reagentes utilizada [6].

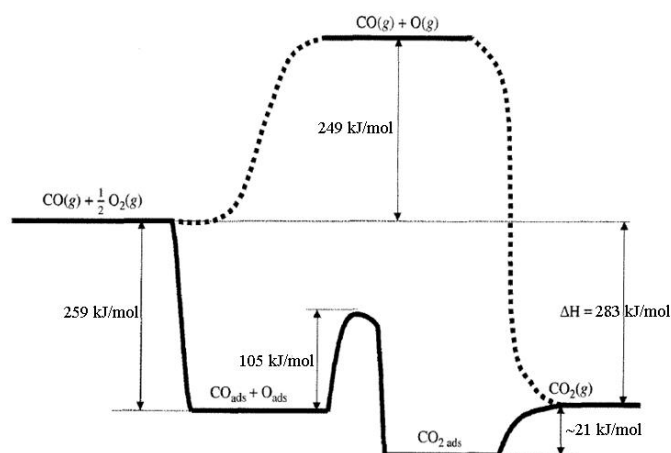


Figura 2.1: Representação esquemática do diagrama de energia, indicando a energia de ativação para a reação de oxidação do CO. A região pontilhada se refere à reação sem a presença do catalisador e a linha contínua representa a reação em um catalisador de Pt. Adaptado de [7].

Os catalisadores podem ser utilizados nos três estados físico (sólido, líquido ou gasoso). Catalisadores líquidos e gasosos são utilizados usualmente em catálise homogênea, onde os reagentes e os catalisadores estão no mesmo estado físico. Na catálise heterogênea, onde o catalisador e os reagentes estão em diferentes estados físicos, usualmente se utilizam catalisadores sólidos e reagentes gasosos, que são inseridos no reator onde está o catalisador. Algumas vantagens da catálise heterogênea são a facilidade de separar e remover o catalisador do meio onde os reagentes estão e a possibilidade de utilizar altas temperaturas e altas pressões dos reagentes, aumentando a eficiência da reação. Como os catalisadores são fáceis de remover do reator, geralmente estes podem ser utilizados novamente. No caso de catalisadores sólidos, o mecanismo de reação está fortemente relacionado aos sítios de adsorção existentes na superfície. Por isso, é fundamental estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e de superfície do catalisador. A reação em um catalisador sólido pode ocorrer a partir de dois mecanismos. Em um deles, ambos os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador, onde reagem e o produto é desorvido na forma de gás. No outro, apenas um dos reagentes é adsorvido na superfície do catalisador, onde reage com o outro reagente presente na atmosfera.

A eficiência dos catalisadores heterogêneos nas reações está diretamente relacionada à presença de sítios cataliticamente ativos (vacâncias de oxigênio, degraus, etc.), específicos para uma dada reação catalítica [6], os quais dependem de uma série de parâmetros estruturais tais como tamanho e formato das partículas catalisadoras. A Figura 2.2 ilustra esses sítios cataliticamente ativos em uma representação esquemática e em uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. O tamanho das partículas é inversamente proporcional ao percentual de átomos na superfície da partícula, quanto menor o tamanho das partículas, maior a razão entre a

área de superfície e o volume. Outra forma de aumentar a área de superfície é através da presença de poros na superfície da partícula. Conforme explicado anteriormente, a reação ocorre na superfície do catalisador, assim, uma maior área de superfície é desejada pois normalmente implica em um maior número de sítios ativos.

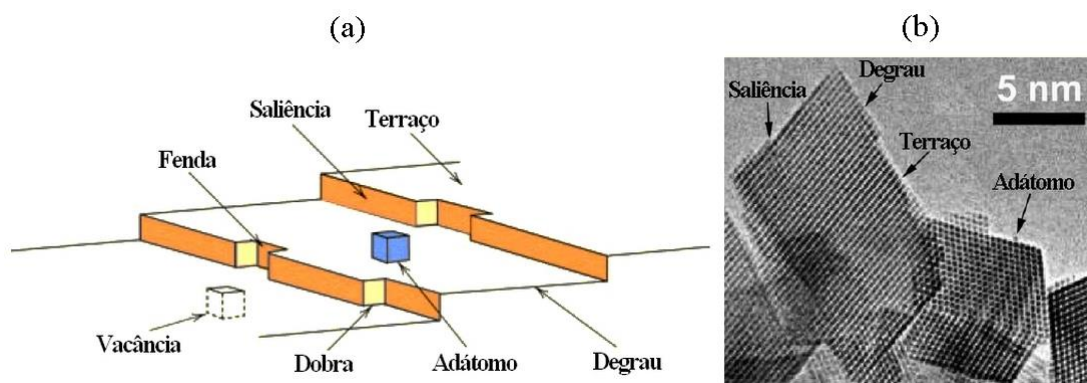


Figura 2.2: (a) representação esquemática de possíveis sítios ativos de um catalisador onde os átomos são representados por cubos. (b) Imagem de HRTEM de cristais de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, mostrando regiões de defeitos e possíveis sítios ativos [8].

Catalisadores com partículas pequenas possuem um grande número de sítios cataliticamente ativos, ou seja, apresentam uma maior eficiência. Assim, o uso de catalisadores contendo nanopartículas, partículas com diâmetros tipicamente entre 1 e 100 nm, apresentam uma maior eficiência do que catalisadores *bulk*. Entretanto, é importante ressaltar que para cada reação catalítica existe um tamanho ótimo de nanopartícula para aquela reação específica, ou seja, a diminuição do tamanho da nanopartícula não necessariamente irá melhorar a atividade catalítica.

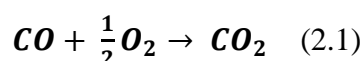
As nanopartículas são utilizadas em áreas como medicina, catálise e óptica. Por apresentarem um tamanho intermediário entre o material *bulk* e estruturas atômicas, as nanopartículas apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre esses dois casos. Por exemplo, nanopartículas de ouro apresentam cores avermelhadas, dependendo do seu diâmetro. Além disso, elas se liquefazem em temperaturas mais baixas do que o ouro na forma *bulk*.

Em catálise utilizam-se, tipicamente, nanopartículas suportadas sobre óxidos porosos, pois eles diminuem ou impedem a aglomeração das nanopartículas quando expostas a altas temperaturas. O suporte pode ser inerte ou participar ativamente da reação catalítica. Em sistemas utilizando suportes ativos, normalmente, há um aumento na eficiência do catalisador. O catalisador composto de nanopartículas metálicas suportadas sobre um óxido é aplicado em diversas reações catalíticas, dentre elas a oxidação de CO.

2.2 Reação de oxidação de CO

O monóxido de carbono é um gás proveniente principalmente da queima incompleta de combustíveis fósseis ou de vegetação que, ao atingir a atmosfera, reage principalmente com OH [1, 2] formando CO₂. Isso causa, indiretamente, um aumento na concentração de outros gases responsáveis pelo efeito estufa como metano e ozônio na camada da troposfera. Esta reação é relativamente rápida, o CO na troposfera tem tempo de vida médio de 2 meses e por isso permanece concentrado principalmente próximo às áreas urbanas, onde sua produção é maior [1]. O monóxido de carbono é um gás tóxico e pode causar vários problemas de saúde, como doenças respiratórias e cardiovasculares [9]. Por exemplo, uma população que trabalhou em túneis exposta a uma atmosfera de 50 ppm de CO apresentou um número de mortes por cardiopatia isquêmica (doença que causa estreitamento da artéria coronária que leva o sangue dos pulmões para o coração) 35% maior do que uma população equivalente de trabalhadores que não foi exposta à atmosfera de CO [9]. No caso de envenenamento direto por exposição a altas concentrações de monóxido de carbono, o CO se liga irreversivelmente à hemoglobina, tornando-a indisponível para as trocas gasosas de O₂ e CO₂ no organismo, podendo causar a morte [10]. Por isso, muitos países optaram por regulamentar a concentração [11, 12] e emissão de CO na atmosfera [13, 14]. Por exemplo, a União Europeia determinou que o valor máximo de emissão de monóxido de carbono por incineradoras é de 100 mg/m³ em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) por hora [14] e uma concentração máxima na atmosfera de 7 mg/m³, sendo que a média em 8 h não pode ultrapassar 70% desse valor [12]. No Brasil, a emissão de CO por veículos leves não deve ultrapassar 2,0 g/km, isto é, o automóvel pode emitir no máximo 2 gramas de CO para cada quilômetro percorrido desde 1997 [13] e a concentração no ar não deve exceder 9 ppm desde 1990 [11]. Além disso, o gás CO também tem efeito prejudicial em aplicações de células combustíveis por envenenar os catalisadores tipicamente empregados para esse propósito. Por isso, é necessário utilizar um catalisador na reação de oxidação de CO para evitar esse envenenamento.

Uma forma de eliminar o CO é através da reação de oxidação de CO. Essa oxidação pode ocorrer a partir da reação entre o CO e o O₂, que ocorre de acordo com:



Assim, catalisadores que aceleram a reação de oxidação do CO se tornaram muito importantes para processos industriais e controle das exaustões em automóveis, por exemplo, além de purificadores de ar para ambientes fechados [4].

2.2.1 Catalisadores utilizados na reação de oxidação de CO

Atualmente, os catalisadores comerciais utilizados na reação de oxidação de CO são constituídos de metais nobres dos grupos 9 e 10 da tabela periódica. Os catalisadores utilizados em carros, por exemplo, contém metais como Rh, Pt e Pd. Estes catalisadores são constituídos tipicamente de três estágios (ver Figura 2.3). No primeiro estágio ocorre a redução do NO para N_2 e O_2 , na superfície do Rh. No segundo estágio, é utilizada uma cerâmica, no formato colmeia, revestida por óxido de alumínio. Esta estrutura possui canais paralelos que apresentam uma grande área superficial, onde as partículas dos metais nobres, como Pd e Pt, estão localizadas. Neste estágio ocorre a oxidação de CO e hidrocarbonetos. No terceiro estágio ocorre o controle do fluxo de descarga do carro e entrada de O_2 . Os gases que entram no catalisador estão sujeitos à altas temperaturas, o que causa um aumento na temperatura do catalisador, favorecendo as reações que transformam os gases tóxicos provenientes da queima do combustível em gases inofensivos à saúde. Por utilizar metais nobres, os catalisadores utilizados atualmente são caros. Além disso, esses metais nobres são facilmente envenenados pelo CO, tornando-os inutilizáveis após um certo período. Assim, a utilização de metais mais baratos e/ou aumento da eficiência torna esse catalisador mais atraente para a indústria.

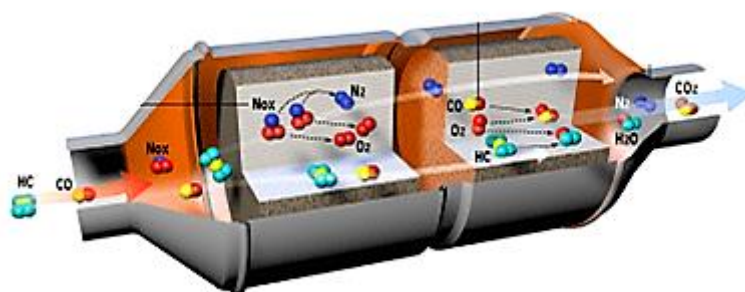


Figura 2.3: Representação esquemática de um catalisador utilizado em automóveis [15].

A reação de oxidação em partículas de metais nobres, como Pt, Pd, Au e Rh, ocorre a partir da adsorção das moléculas de CO em sítios metálicos desses materiais. A Figura 2.4 mostra o mecanismo de oxidação de CO em metais do grupo da platina, que ocorre em quatro etapas. Na primeira etapa ocorre a adsorção do CO e do O_2 presentes na atmosfera na superfície do metal. Após, a molécula de O_2 se dissocia e ocorre a reação entre a molécula de CO e o oxigênio adsorvido. Por último, o produto, ou seja, a molécula de CO_2 é desorvida na forma gasosa [16]. Além do envenenamento por CO, outros dois fatores diminuem a eficiência desses catalisadores. O primeiro motivo é a

adsorção de água na superfície da nanopartícula e o segundo motivo é a oxidação desses metais [17], a qual ocorre devido à exposição à atmosfera gasosa em altas temperaturas durante o processo catalítico. Uma forma de evitar alguns desses problemas é através da utilização de novos materiais constituintes do suporte e da nanopartícula.

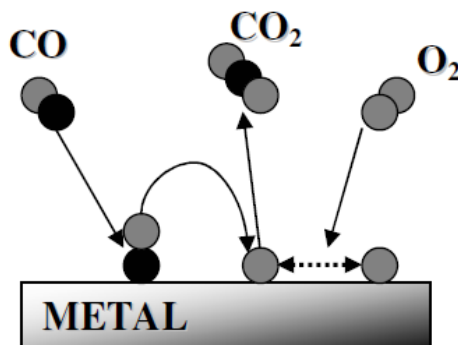
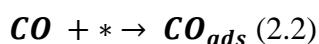


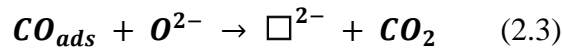
Figura 2.4: Representação esquemática do mecanismo de oxidação do CO em metais do grupo da platina. Esse mecanismo ocorre pela adsorção do CO e O₂ em sítios ativos da superfície do metal, seguido pela dissociação do O₂, reação e desorção do CO₂ [16].

2.2.2 Reação de oxidação de CO em nanopartículas de CeO₂

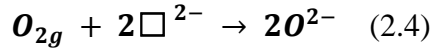
O ceria ou óxido de cério (CeO₂) é um material que tem sido bastante utilizado nos últimos anos em várias áreas do conhecimento científico tais como catálise [18], células combustíveis [19] e ótica [20]. A principal característica que o faz tão atrativo é sua facilidade em doar ou absorver oxigênio do meio. O óxido de cério pode alterar o estado de oxidação continuamente entre Ce(IV) e Ce(III), os quais são correspondentes ao caso totalmente oxidado (CeO₂) e totalmente reduzido (Ce₂O₃), respectivamente. No caso de catálise, quando nanopartículas de CeO₂ são utilizadas como suporte de nanopartículas metálicas pode ocorrer um aumento na atividade catalítica do sistema se comparado ao caso onde as nanopartículas metálicas estão suportadas sobre CeO₂ comercial [21]. Sabe-se ainda que o tamanho, o formato e a rugosidade das nanopartículas de CeO₂ afetam sua atividade catalítica [22]. Assim, o controle dessas propriedades é de extrema importância para maximizar a velocidade da reação catalítica [18].

A oxidação do monóxido de carbono utilizando CeO₂ ocorre pela adsorção da molécula de CO em íons de oxigênio da rede [23]. Após, a molécula de CO reage com o oxigênio, deixando uma vacância carregada no CeO₂ (□²⁻) ao ser desorvida. Essa reação de oxidação de CO em CeO₂ é descrita como





onde * representa íons de oxigênio e \square^{2-} , uma vacância carregada. As nanopartículas de CeO₂ podem ser reoxidadas na presença de oxigênio, seguindo a equação (2.3)



onde O_{2g} representa uma molécula do gás oxigênio [23]. Assim, quanto maior a população de vacâncias de oxigênio na superfície do CeO₂ tanto maior será a probabilidade de ocorrência dessa reação.

O processo de oxidação de CO em nanopartículas suportadas sobre CeO₂ é dependente das propriedades do suporte utilizado. Em especial, é necessária a presença de vacâncias de oxigênio na superfície do CeO₂ para a reação ter a possibilidade de ocorrer. Dessa forma, o controle da população de vacâncias de oxigênio na superfície do CeO₂ torna-se essencial para controlar a atividade catalítica na reação de oxidação de CO. Sayle e colaboradores [24] estudaram a influência da população de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de cério na atividade catalítica para a reação de oxidação de CO, utilizando simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio. Com isso, foi obtido que acima de uma certa concentração de vacâncias de oxigênio a energia necessária para gerar uma nova vacância se torna muito alta. Assim, há uma concentração de vacâncias de oxigênio ideal para a reação de oxidação de CO, onde acima desse valor a eficiência do catalisador diminui. Em um trabalho prévio do grupo, Della Mea e colaboradores [25] sintetizaram nanopartículas de CeO₂ alterando parâmetros na síntese, como o tipo de solvente, quantidade e temperatura de síntese. Com isso foi possível controlar as propriedades das nanopartículas, como diâmetro, área de superfície específica, volume de poros e população de vacâncias de oxigênio na superfície. As nanopartículas sintetizadas também foram expostas à atmosfera redutora de CO durante aquecimento até 500 °C e analisadas *in situ* com medidas de NAP-XPS (*Near Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) resolvido no tempo na borda L₃ do Ce. Dessa forma, observa-se que todas as nanopartículas sintetizadas reduziram de forma muito mais significativa e em uma temperatura muito menor do que um padrão comercial de CeO₂ durante aquecimento até 500 °C. A fração de Ce(III) ao final da reação e a temperatura de redução podem chegar à 0,92 e 108 °C, respectivamente, em comparação ao padrão comercial de CeO₂ que essencialmente não reduziu. Os autores mostraram que parâmetros como diâmetro, área de superfície específica, volume de poro, população inicial de vacâncias de oxigênio (antes da reação com CO) e hidrofiliicidade do óxido de cério desempenham papel fundamental na cinética de redução do CeO₂ por CO, elucidando o preciso papel de cada um desses fatores na reação.

2.2.3 Oxidação de CO em nanopartículas de Cu/CeO₂

Cargnello e colaboradores [26] estudaram como a estrutura da interface entre o metal e o suporte de CeO₂ influencia na reatividade do catalisador na reação de oxidação de CO. Os autores utilizaram uma análise por microscopia eletrônica de transmissão e quimissorção de CO de sistemas compostos por nanocristais de Ni, Pt e Pd, de diferentes tamanhos, suportados sobre CeO₂. Após normalizar os resultados da atividade catalítica pela área de superfície das nanopartícula metálicas, os autores notaram que a reatividade aumenta com a diminuição do tamanho da nanopartícula metálica. Assim, foi concluído que em sistemas onde nanopartículas metálicas são suportadas sobre CeO₂, a reação de oxidação do CO ocorre na interface entre as nanopartículas metálicas e o suporte de CeO₂. Nesse caso, a adsorção da molécula de CO ocorre na superfície da nanopartícula metálica. O átomo de oxigênio necessário para a reação de oxidação de CO é fornecido pelo suporte de CeO₂. Após, o suporte de CeO₂ volta a ser oxidado através da equação (2.4). Por isso, sistemas compostos por suportes ativos, como o CeO₂, possuem uma atividade catalítica maior do que sistema que utilizam suportes inativos, como alumina.

Zhang e colaboradores [27] estudaram a influência do estado de oxidação das nanopartícula de Cu na atividade catalítica de sistemas constituídos por nanopartículas de Cu/CeO₂ e CuO/CeO₂. Os autores sintetizaram os catalisadores por dois métodos diferentes (*solvated metal atom impregnation* (SMAI) e *conventional impregnation* (CI)), todas contendo 5 wt % de Cu. Essas amostras foram submetidas à reação de oxidação de CO em estado estacionário na temperatura de 120 °C. Independentemente do método de síntese utilizado, a amostra de Cu/CeO₂ apresentou uma maior atividade catalítica do que a amostra de CuO/CeO₂. Assim, foi possível concluir que para a reação de oxidação do CO, nanopartículas metálicas de Cu são mais reativas do que nanopartículas contendo CuO pois a energia de ativação para esta reação é menor [28]. A Figura 2.5 ilustra uma representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação de CO no sistema Cu/CeO₂. A figura mostra que a molécula de CO é adsorvida na nanopartícula de Cu onde deve difundir até um sítio ativo na interface entre a nanopartícula de Cu e o suporte de CeO₂ para ocorrer a reação. O oxigênio necessário para a reação é fornecido pelo suporte [29, 30, 31].

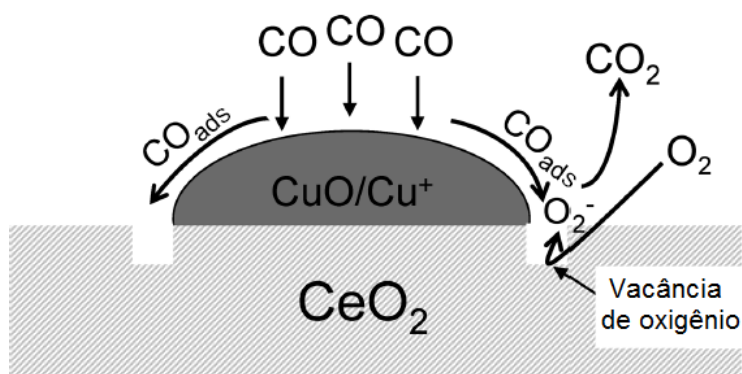


Figura 2.5 Mecanismo da reação de oxidação de CO em nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO₂. Adaptado de [29].

Martínez-Arias e colaboradores [31] estudaram as propriedades de redução das nanopartículas de CeO₂ em sistemas compostos por nanopartículas de Cu/CeO₂ e CeO₂, a partir das técnicas de XRD *in situ*, espectroscopia Raman *in situ* e Ressonância magnética (*O₂ electron probe magnetic resonance*). O tratamento de redução e oxidação foi realizado sob atmosfera de CO e O₂, respectivamente, onde as amostras foram aquecidas até 500 °C. Os autores observaram que o suporte da amostra contendo nanopartículas de Cu oxidou e reduziu de forma mais significativa do que a amostra contendo apenas CeO₂, mostrando que a interação entre o Cu e CeO₂ apresenta um efeito de sinergia na interface, com a transferência de elétrons entre nanopartícula e suporte. De fato, esse mecanismo é geral para sistemas que utilizam o óxido de cério como suporte e não é válido apenas para nanopartículas de Cu/CeO₂. Em trabalho prévio do grupo, Thill e colaboradores [32] estudaram a influência dos metais de transição nas propriedades de redução do CeO₂, utilizando sistemas compostos de Pd/CeO₂, Au/CeO₂, Au_{0,9}Pd_{0,1}/CeO₂ e Au_{0,8}Pd_{0,2}/CeO₂ e CeO₂ comercial. As amostras foram estudadas com as técnicas de XAS *in situ*, durante a redução até 500 °C em uma atmosfera de H₂ e XPS *ex situ*. Ao final do tratamento de redução foi observado que a amostra de CeO₂ comercial apresentou a menor fração de Ce(III) dentre todas as amostras estudadas e que a fração de Ce(III) nas amostras suportadas se alterou com a composição da nanopartícula metálica. Além disso, foi observado que as nanopartículas metálicas após a redução apresentavam uma maior concentração de estados eletrônicos vazios na banda 5d do Pd e Au. Assim, foi concluído que a nanopartícula metálica auxilia na redução do CeO₂ a partir da transferência de carga para o suporte.

Um fator que pode alterar a reatividade do sistema Cu/CeO₂ é o efeito de forte interação metal-suporte (SMSI – *Strong Metal Support Interaction*). O efeito SMSI é caracterizado pela quase completa inibição da capacidade de quimissorção de H₂ e CO nas nanopartículas [33]. O efeito SMSI pode ocorrer devido a um fator geométrico ou eletrônico [34]. O fator geométrico é caracterizado pela migração de grupos funcionais

provenientes do suporte em direção à superfície das nanopartículas durante ativação do catalisador em atmosfera redutora. Dessa forma, a nanopartícula metálica é coberta por uma camada fina de óxido. Este efeito pode criar novos sítios cataliticamente ativos ou bloquear aqueles existentes, causando um aumento ou diminuição da eficiência do catalisador para a reação utilizada, dependendo do caso. Em trabalhos prévios [35, 36], foi estudado o efeito SMSI para nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) suportadas sobre CeO_2 comercial a partir das técnicas de XAS *in situ* e NAP-XPS. Observa-se uma dependência do efeito SMSI com a concentração de Cu nas nanopartículas, sendo que a diminuição da quantidade de Cu provoca um aumento da probabilidade de ocorrência do efeito SMSI para esses sistemas. Porém, outros fatores como presença de átomos de Cl (resquícios da síntese) também influenciam nos resultados. Além disso, o efeito SMSI tem influência direta na temperatura de redução das nanopartículas através da transferência de cargas existente entre o suporte e as nanopartículas. Pela primeira vez foi elucidada a complexa natureza do efeito SMSI para sistemas contendo CeO_2 .

Lu e colaboradores [37], estudaram a influência do suporte de CeO_2 em sistemas compostos por Cu/CeO_2 , a partir das técnicas de SEM (microscopia eletrônica de varredura), BET (Brunauer, Emmett and Teller) e XRD. A atividade catalítica para a reação de oxidação do CO foi medida em um reator de microcatálise, utilizando uma atmosfera de CO e O_2 . Os autores observaram que uma maior atividade catalítica está ligada a poucos defeitos na estrutura cristalina do suporte e à dispersão das nanopartículas de Cu. Os sistemas onde as nanopartículas de Cu eram menores e estavam bem dispersas apresentaram uma maior atividade catalítica para a reação de oxidação de CO. A eficiência do sistema de Cu/CeO_2 está diretamente ligada às propriedades eletrônicas e estruturais das nanopartículas de CeO_2 utilizadas como suporte [38].

Apesar de todo trabalho existente na literatura sobre a reação de oxidação de CO no sistema Cu/CeO_2 , ainda não está claro o verdadeiro papel das propriedades do suporte de CeO_2 na reatividade das nanopartículas nessa reação. O presente trabalho tem como objetivo analisar a influência das propriedades estruturais e eletrônicas do suporte de CeO_2 na atividade catalítica do sistema Cu/CeO_2 e, assim, otimizar o sistema para aplicação na reação de oxidação de CO. Para isso, nanopartículas de Cu foram suportadas sobre as nanopartículas de CeO_2 sintetizadas [25] e o padrão comercial de CeO_2 . Conforme explicado anteriormente, o suporte dessas nanopartículas apresenta diferentes propriedades eletrônicas e estruturais. Assim, é possível estudar como essas propriedades alteram a atividade catalítica do sistema em relação ao sistema contendo o padrão comercial de CeO_2 . O estudo proposto permite a projeção de novos catalisadores de Cu/CeO_2 , otimizados quanto à reatividade na reação de oxidação de CO.

3. TÉCNICAS DE ANÁLISE

Neste capítulo são apresentadas as técnicas de análise utilizadas para caracterizar as nanopartículas de Cu/CeO₂. Dessa forma, são explicados sucintamente os princípios físicos associados e as informações obtidas em cada uma das técnicas, juntamente com um resumo sobre a instrumentação necessária associada às técnicas apresentadas.

3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma poderosa ferramenta para a ciência de materiais que utiliza a interação de elétrons com a amostra para obter informações estruturais e morfológicas do material. O microscópio eletrônico de transmissão funciona de maneira análoga ao microscópio óptico, como pode ser visto na Figura 3.1. Entretanto, utiliza elétrons ao invés de luz como fonte iluminadora. Isso permite maior resolução para a análise de um material, uma vez que o elétron, para a tensão de operação tipicamente utilizada, possui comprimento de onda menor do que a luz visível [39].

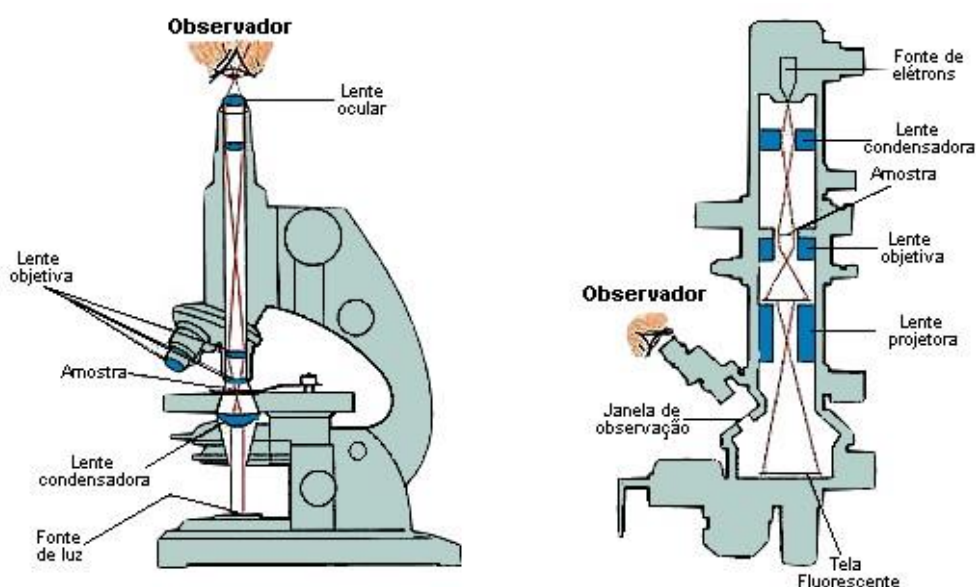


Figura 3.1: Comparação entre o microscópio óptico (à esquerda) e o microscópio eletrônico de transmissão (à direita). Adaptado de [40].

Elétrons são emitidos por uma fonte que pode operar por dois princípios: termiônico ou emissão de campo. Fontes termiônicas utilizam tipicamente um filamento de tungstênio ou um cristal de LaB_6 que, ao ser aquecido, libera elétrons. Fontes que operam por emissão de campo funcionam a partir de um processo conhecido como tunelamento quântico, no qual o potencial eletrostático do cátodo (fonte), tipicamente feito de um monocristal de tungstênio, é aumentado de forma a permitir que os elétrons escapem da superfície do material. Ao redor da fonte de elétrons é colocado o cilindro de Wehnelt, eletrodo cujo objetivo é focar os elétrons, direcionando o feixe pela aplicação de um potencial mais negativo do que a fonte. Para evitar que os elétrons sejam espalhados pelas moléculas do ar, o tubo do microscópio eletrônico de transmissão é mantido em vácuo. Após ser emitido, o feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial e focalizado sobre uma região da amostra através de lentes eletromagnéticas ou eletrostáticas. A energia final dos elétrons depende da diferença de potencial aplicada. As lentes eletromagnéticas são construídas a partir de bobinas, onde a intensidade do campo magnético depende da corrente aplicada, tornando possível alterar o foco da lente. As assimetrias no campo magnético gerado podem gerar efeitos (aberrações) como o astigmatismo. Ao incidir sobre a amostra, os elétrons podem ser retroespalhados ou transmitidos após sofrerem colisões (elásticas ou inelásticas). Os elétrons transmitidos são colimados e formam a imagem ao chegar ao detector, que pode ser uma tela fluorescente ou uma CCD (*charge-coupled device*, dispositivo de carga acoplada) [41].

O contraste observado na imagem de microscopia eletrônica de transmissão depende do modo de operação utilizado. O modo mais utilizado é o de campo claro, em que o contraste depende da densidade eletrônica e espessura da amostra. Assim, amostras eletronicamente mais densas ou espessas permitem que menos elétrons sejam transmitidos, formando uma região mais escura. Este modo é tipicamente utilizado para obtenção de tamanho e morfologia de nanopartículas pois mostra uma projeção das estruturas presentes. Na Figura 3.2 podemos ver um exemplo de imagem no modo campo claro de nanopartículas compostas por uma parte interna (núcleo) de Au e uma parte externa (casca) de Co. A imagem apresenta a região interna da nanopartícula mais escura do que a região externa. Isso é um indicativo de que os átomos de Au estão presentes na região interna da nanopartícula enquanto que os átomos de Co estão presentes na região externa [39].

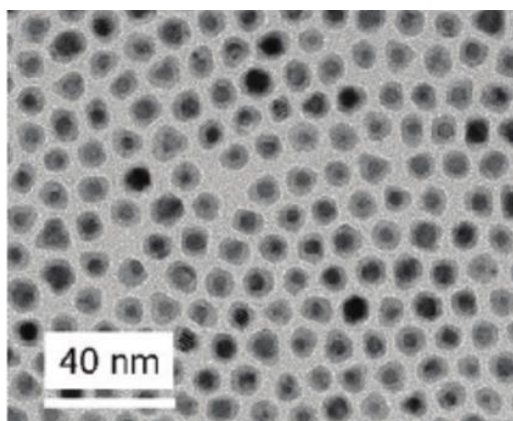


Figura 3.2: Exemplo de imagem de TEM no modo campo claro de nanopartículas de Au-Co com a parte interna contendo átomos de Au e a parte externa, átomos de Co [42].

3.2 Difração de Raios X (XRD - *X-Ray Diffraction*)

A técnica de difração de raios X estuda o perfil angular de interferência causada pelo espalhamento de um feixe de raios X monocromático incidente em uma amostra. O perfil angular de interferência, conhecido como difratograma, é característico para cada estrutura cristalina e o seu estudo pode revelar propriedades como o tamanho do cristalito médio de uma dada amostra. A intensidade medida em um dado ângulo, a partir da direção de incidência, corresponde à superposição das ondas espalhadas pela amostra naquela direção. Quando a amostra possui ordem cristalina de longo alcance, a superposição das ondas espalhadas constitui interferência construtiva em dadas direções, dando origem a regiões de máximos no difratograma. As condições para o aparecimento desses máximos de difração podem ser resumidas em uma única relação, a lei de Bragg, que associa o comprimento de onda dos raios X incidentes com o espaçamento interplanar em questão e o ângulo da medida:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo entre o feixe incidente ou difratado e a superfície da amostra e λ é o comprimento de onda do raio X incidente. A Figura 3.3 apresenta uma representação gráfica da difração de raios X por uma dada família de planos cristalinos. A diferença de caminho óptico percorrido por ondas espalhadas por um átomo e seu vizinho depende da distância entre eles (no caso de estruturas cristalinas essa distância é igual a distância interplanar) e do ângulo de incidência e espalhamento do feixe. Um máximo de difração, também conhecido como reflexão de Bragg, ocorre quando a diferença de caminho óptico for igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

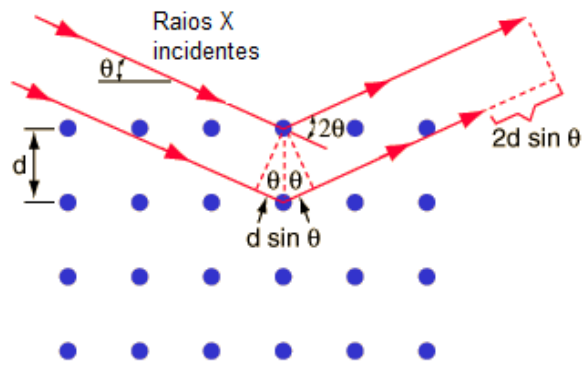


Figura 3.3: Representação esquemática da difração de raios X em um material cristalino. Adaptado de [43].

Materiais amorfos (sem ordem cristalina de longo alcance) não satisfazem as condições descritas na lei de Bragg já que o posicionamento aleatório dos átomos no material ocasiona interferências parcialmente destrutivas em todas as direções. Portanto, o difratograma de materiais amorfos não apresenta reflexões de Bragg. A Figura 3.4 mostra um exemplo de difratograma de um material cristalino e de um material amorfo. No difratograma do material cristalino é possível identificar reflexões de Bragg relacionadas aos planos cristalinos presentes na amostra, enquanto que no difratograma do material amorfo não é possível identificar estas estruturas.

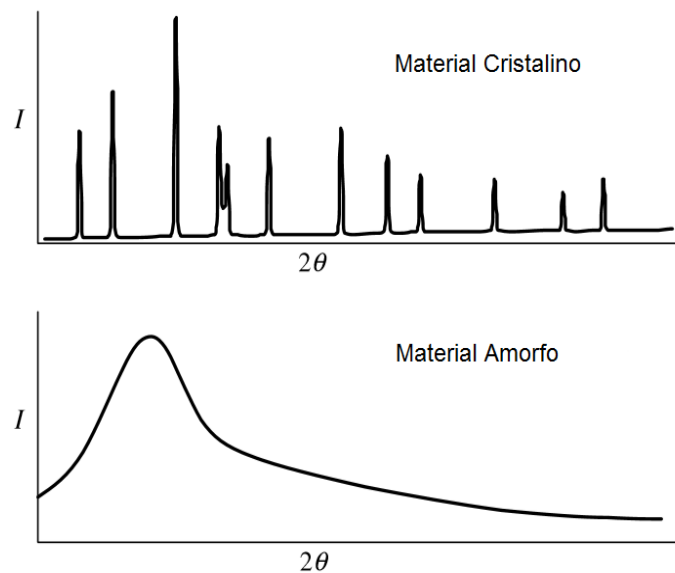


Figura 3.4: Exemplo de difratogramas genéricos de um material cristalino e um material amorfo. Adaptado de [44].

Tipicamente, uma medida de difração de raios X é obtida em função de 2Θ , referente a soma dos ângulos de incidência e detecção do feixe de raios X. A intensidade de cada pico é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura, assim a intensidade relativa dos picos de um mesmo composto pode ser obtida a partir desse fator. O fator de estrutura pode ser calculado por:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \quad (3.2)$$

onde j representa os átomos da rede, \vec{K} é a diferença entre o vetor de onda incidente e o vetor de onda difratado, \vec{R} é o vetor posição dos átomos em relação à origem e f_j é o fator de espalhamento atômico, que depende do elemento que está espalhando o raio X e do ângulo Θ de espalhamento. O fator de espalhamento atômico se refere a interferência das ondas espalhadas pelos elétrons do átomo e é definido como a razão entre a amplitude de raios X espalhada por um átomo e a amplitude de raios X espalhada por um elétron isolado, submetidos as mesmas condições. Como a intensidade relativa se altera com o fator de estrutura, o difratograma é dependente da estrutura cristalina. Assim, a técnica de difração de raios X é ideal para identificar as fases cristalinas presentes na amostra.

Além disso, a partir da distância interplanar pode-se obter o parâmetro de rede de uma rede cúbica através de:

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (3.3)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos hkl . Para uma rede monoclinica, a distância interplanar está relacionada aos parâmetros de rede pela equação abaixo:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\gamma} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\gamma}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\text{os}\gamma}{ac} \right) \quad (3.4)$$

onde a , b e c são os parâmetros de rede, hkl são os índices de Miller, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos hkl e γ é o ângulo entre dois vetores unitários da base, diferente de 90° .

Um cristal sem defeitos e infinito teria a largura das suas reflexões de Bragg diferente de zero apenas devido à resolução experimental. Porém, para um caso real, as reflexões de Bragg possuem uma largura maior e inversamente proporcional ao tamanho do cristal. Para materiais com tamanho menor do que 100 nm é possível obter uma estimativa do tamanho médio do cristalito utilizando a fórmula de Scherrer (3.5):

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (3.5)$$

onde τ é o tamanho do cristalito, λ o comprimento de onda do feixe incidente, k o fator de forma (0,9 para partículas esféricas), Θ_B o ângulo de Bragg e β a largura total a meia altura (FWHM) da reflexão de Bragg.

Como visto acima, a interferência construtiva entre as ondas espalhadas ocorre sempre que a equação (3.1) é satisfeita. Assim, o difratograma pode ser adquirido alterando-se tanto o ângulo de incidência quanto o comprimento da onda do feixe de raios X incidente. Um método bastante utilizado para medidas de XRD é o *Método do Pó*. Neste método, a amostra analisada deve ser um pó fino com os cristais posicionados de maneira aleatória, aumentando a chance de algum cristal estar orientado de forma a satisfazer a lei de Bragg para um dado comprimento de onda λ e ângulo θ de incidência do feixe de raios X. Sobre a amostra é incidido um feixe de raios X monocromático e ao longo da medida o ângulo Θ de incidência do feixe e detecção são alterados de modo a realizar a medida para diversos ângulos entre um certo intervalo [43]. A medida é realizada utilizando um difratômetro.

A Figura 3.5 apresenta uma representação esquemática típica de um difratômetro de raios X, o qual é composto por uma fonte de raios X, fonte de alta tensão, sistema de resfriamento, suporte para a amostra, monocromador e detector.

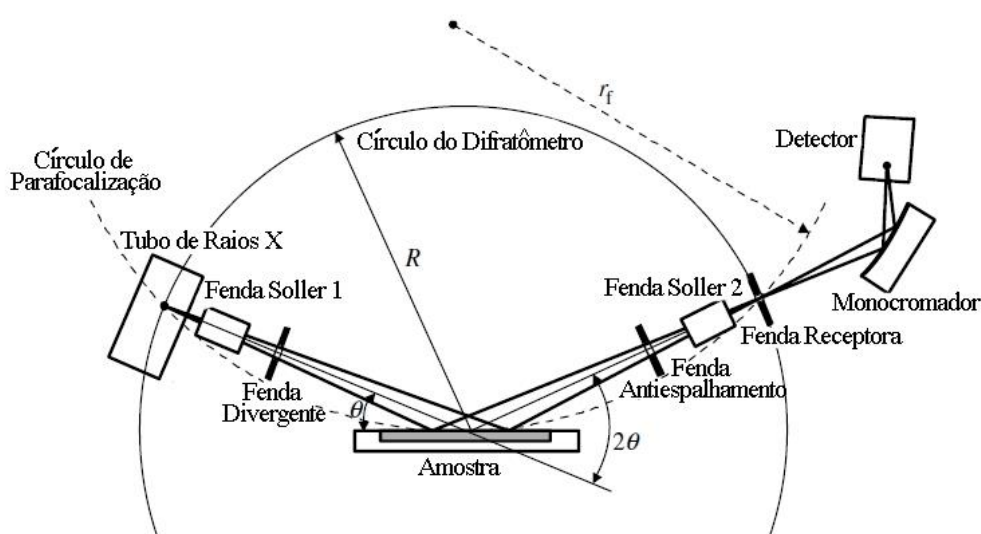


Figura 3.5: Representação esquemática de um difratômetro de Raios X, adaptado de [44].

A fonte de raios X é constituída por cinco partes principais: fonte de alta tensão, fonte de elétrons, eletrodo, alvo metálico e sistema de resfriamento para o alvo, como pode ser visto na Figura 3.6. A fonte de elétrons, assim como na microscopia eletrônica, é constituída tipicamente por um filamento de tungstênio que, ao aquecer, emite elétrons. Estes elétrons são acelerados do cátodo (posicionado atrás da fonte de elétrons)

até o ânodo (alvo do tubo de raios X). A energia adquirida pelos elétrons depende da diferença de potencial aplicada. Como o ânodo normalmente é colocado em terra, a tensão é aplicada apenas sobre o cátodo. O alvo do tubo consiste de uma placa metálica, normalmente de cobre. Raios X são emitidos quando o elétron interage com o alvo do tubo. Entretanto, essa emissão tem uma eficiência de menos de 1%. Isto ocorre pois o elétron pode interagir com o material de diversas formas, como colisões elásticas ou inelásticas com emissão de elétrons Auger ou raios X. O efeito mais importante é o aquecimento do alvo, isto torna necessário o uso de um sistema de resfriamento do metal do alvo. Como este material está aterrado, água é utilizada para resfriá-lo.

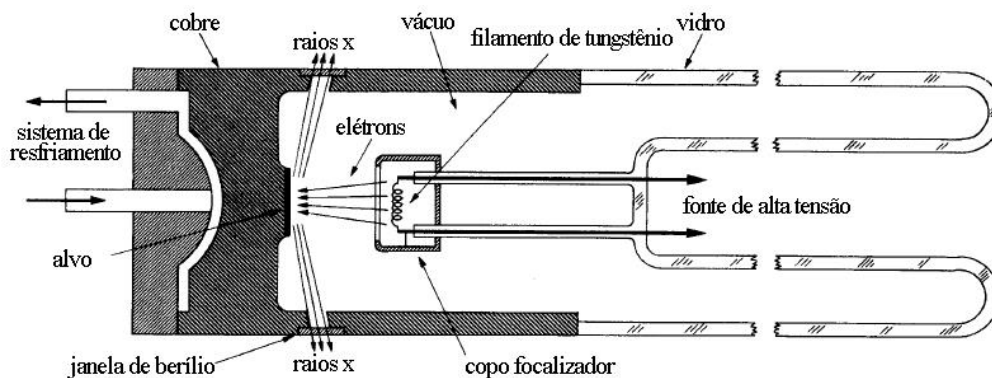


Figura 3.6: Representação esquemática de uma fonte de raios X, onde os elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio, sendo acelerados até o alvo do tubo, onde colidem com o material, gerando raios X. Adaptado de [43].

A produção de raios X pode ocorrer por Bremsstrahlung ou emissão de raios X característicos. Na Figura 3.7 é mostrado o espectro emitido por uma fonte de raios X com alvo de molibdênio. Esse espectro, para tensões de operação menores do que 25 kV, apresenta apenas a contribuição do Bremsstrahlung. Para tensões de operação da fonte maiores do que 25 kV o espectro obtido corresponde a soma das duas contribuições, Bremsstrahlung e raios X característicos. O Bremsstrahlung ou radiação de freamento é produzido pela desaceleração de uma partícula carregada e aparece no espectro da Figura 3.7 como curvas suaves. O comprimento de onda mínimo obtido por Bremsstrahlung corresponde a energia máxima do feixe de elétrons. A radiação característica, nesse caso, é emitida quando um elétron transfere energia para um elétron de uma camada interna do átomo, arrancando-o do átomo e o deixando excitado. Para isso ocorrer, o elétron do feixe deve ter energia suficiente para arrancar um elétron de uma camada mais interna. Portanto, raios X característicos aparecem apenas para tensões maiores do que 25 kV em uma fonte com alvo de molibdênio. Para relaxação do átomo, um elétron de uma camada mais externa decai para a camada de onde o outro elétron foi ejetado, o que pode acontecer emitindo um fóton com um comprimento de onda específico associado à diferença de energia dessas duas camadas eletrônicas. Essa

radiação emitida é chamada de raio X característico e aparece no espectro como picos estreitos. Na Figura 3.7 são mostrados dois picos, referentes à emissão $K\alpha$ e $K\beta$ do molibdênio. A radiação $K\alpha$ é devido ao decaimento de um elétron da camada L para a camada K e a radiação $K\beta$, da camada M para a K. Assim, o feixe produzido por uma fonte de raios X é a soma da contribuição de Bremsstrahlung e raios X característicos.

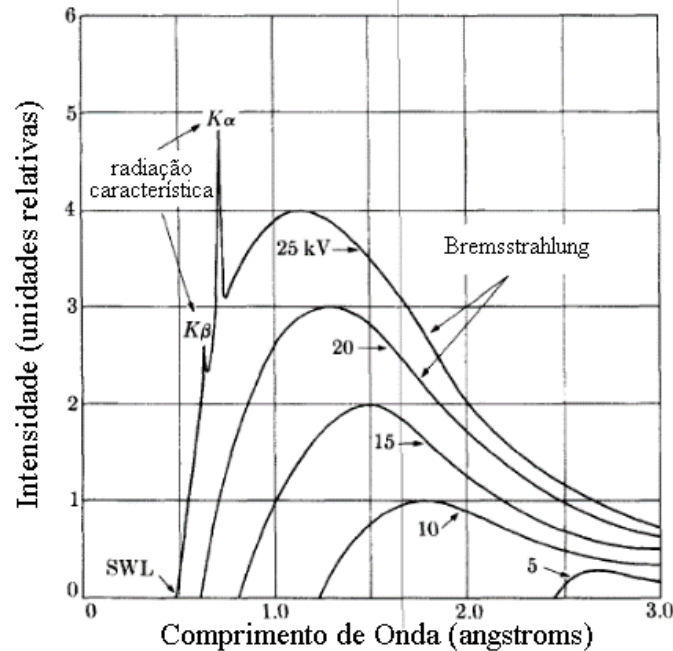


Figura 3.7: Espectro de raios X produzidos pela interação do elétron com o material do alvo de molibdênio, alterando-se a tensão de operação da fonte de raios X. Adaptado de [43].

O feixe policromático de raios X emitidos incide sobre um monocromador, constituído por um monocristal praticamente sem defeitos e com parâmetro de rede bem conhecido. Esse cristal é ajustado, de acordo com a Lei de Bragg (equação (3.1)), para que apenas os fótons com a energia desejada sejam incididos na amostra. Usualmente se utiliza o comprimento de onda da radiação característica do material do tubo de raios X [43] com boa intensidade e pequena largura de pico. Após, o feixe é incidido sobre a amostra, onde difrata conforme visto anteriormente. Assim, a técnica de XRD é muito utilizada para estudar a estrutura cristalina do material, com identificação da fase presente e obtenção do tamanho do cristalito e parâmetro de rede do material.

3.3 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é uma técnica que pode ser utilizada para identificar os produtos provenientes de uma reação catalítica. A técnica é baseada na utilização de um campo magnético para separar íons de acordo com a razão entre a massa e carga (m/q). Através da aplicação de um campo magnético perpendicular a trajetória de uma partícula carregada, a partícula sofre uma força F_m (devido ao campo magnético), dada por:

$$\vec{F}_m = q(\vec{v} \times \vec{B}) = qvB\hat{e}_r \quad (3.6)$$

onde q é a carga da partícula, \vec{v} é o vetor velocidade, \vec{B} é o vetor campo magnético aplicado e \hat{e}_r é o vetor unitário na direção radial \vec{r} . A partir da equação (3.6) é possível notar que a força \vec{F}_m será perpendicular ao plano dado pelos vetores velocidade e campo magnético. Ou seja, a partícula terá uma trajetória circular na região onde o campo magnético está sendo aplicado. O raio dessa trajetória pode ser calculado por:

$$R = \frac{mv}{|q|B} \quad (3.7)$$

onde m é a massa do íon e R o raio da trajetória na região em que o campo magnético é aplicado.

O espectrômetro de massas pode ser dividido em três partes principais, a fonte de íons, analisador e detector. A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática de um espectrômetro de massa, onde o gás a ser analisado é ionizado a partir da colisão com elétrons. Os íons formados são acelerados por uma diferença de potencial até uma velocidade v , que varia com o potencial aplicado. No analisador, os íons são separados de acordo com sua razão (m/q). A separação das massas pode ocorrer de diversas formas, todas aplicando um campo elétrico ou um campo magnético para alterar a trajetória ou velocidade dos íons. No exemplo da Figura 3.8, ao aplicar um campo magnético uniforme a trajetória dos íons se alterará, segundo a equação (3.7). Podemos notar que o raio da trajetória será diferente para íons de massas ou cargas diferentes, como pode ser visto na Figura 3.8. A massa do íon pode ser identificada a partir de sua posição ao chegar ao detector [45]. Assim, a partir da técnica de espectrometria de massas é possível identificar os compostos presentes no gás analisado. A medida pode ser realizada ao longo de uma reação catalítica, permitindo o monitoramento da evolução dos produtos formados em função do tempo da reação.

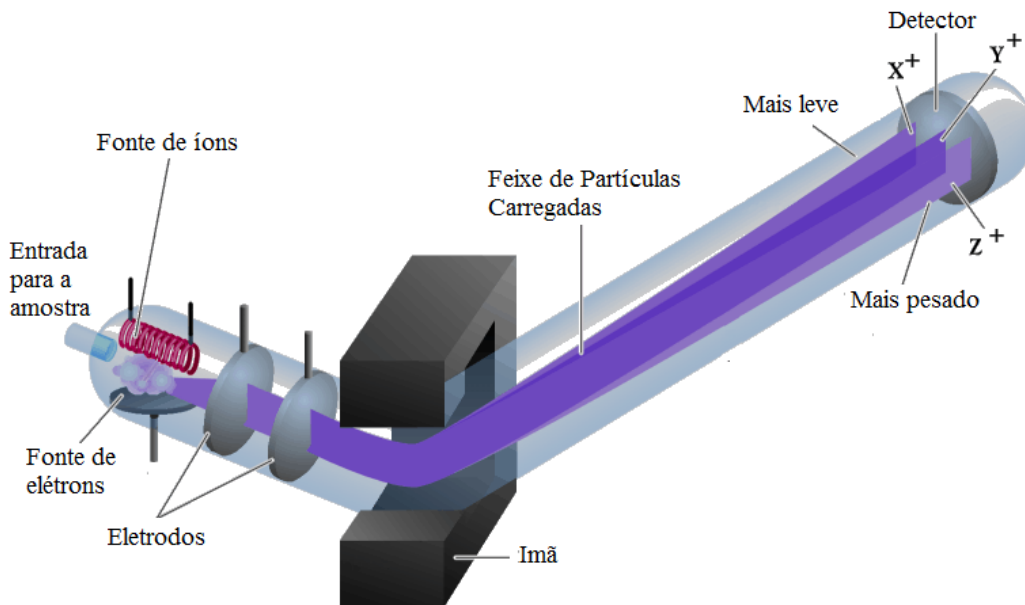


Figura 3.8: Representação esquemática de um espectrômetro de massas. Adaptado de [46].

3.4 Radiação Síncrotron

A luz Síncrotron é a radiação policromática emitida por partículas carregadas relativísticas ao percorrerem uma trajetória circular. Em um laboratório de luz síncrotron, elétrons são emitidos a partir de uma fonte de elétrons e acelerados em um acelerador linear. Após adquirir certa quantidade de energia, eles são injetados no anel de armazenamento. Como pode ser visto na Figura 3.9, dentro do anel há diversos dispositivos de inserção. O mais simples deles é o ímã curvador, formado por um dipolo magnético. Como visto anteriormente, uma partícula carregada em movimento descreve uma trajetória circular ao sofrer influência de um campo magnético externo perpendicular a sua trajetória. Assim, o elétron, ao passar na região de campo magnético devido ao dipolo, é defletido. Com a mudança na direção do movimento do elétron há emissão de radiação eletromagnética. Para obter feixes com brilhos maiores são utilizados dispositivos de inserção (*wiggler*, ondulator) compostos por pequenos ímãs alternados, fazendo com que o campo magnético aplicado perpendicular à velocidade dos elétrons varie ao longo da direção de propagação do feixe de elétrons. Essa variação do campo magnético faz com que os elétrons oscilem perpendicularmente à direção de propagação. A cada oscilação há emissão de radiação. Dessa forma, a soma da radiação emitida é muito mais brilhante do que a radiação emitida pela deflexão de um único ímã.

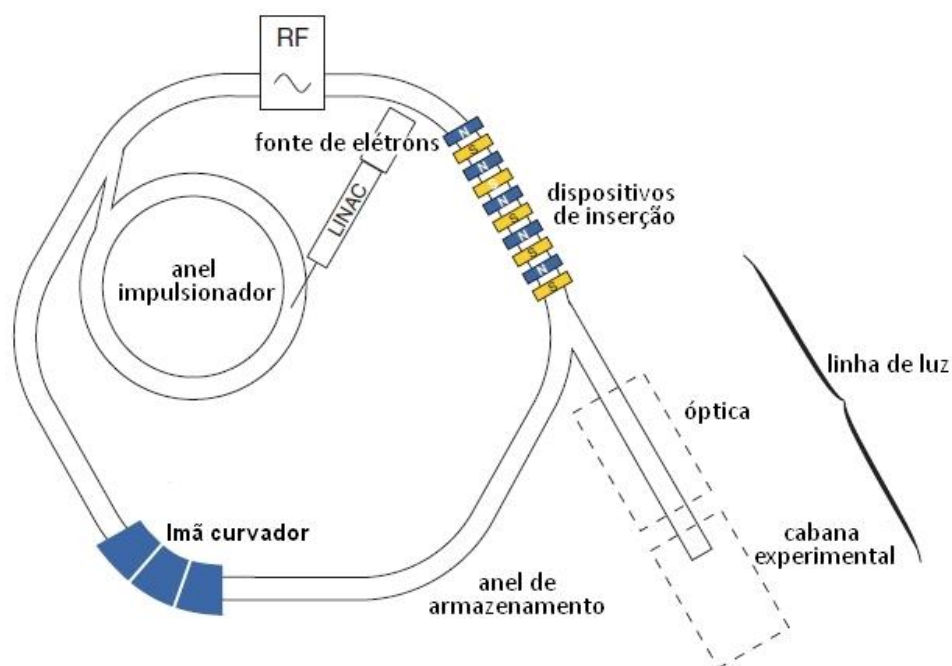


Figura 3.9: Representação esquemática das componentes importantes de uma fonte de luz síncrotron, onde estão representados a fonte de elétrons, acelerador linear, acelerador circular, anel de armazenamento, fonte de radiofrequência, ímãs e linha de luz. Adaptado de [47].

A luz síncrotron, conforme dito anteriormente, é policromática com o intervalo compreendendo desde o infravermelho até raios X de alta energia, uma vez que é emitida a partir do processo de Bremsstrahlung. Além disso, outras importantes características da luz síncrotron são: (i) alto brilho (várias ordens de grandeza maior do que o brilho da luz proveniente de um tubo de raio X convencional); (ii) baixa emitância, isto é, existência de um feixe altamente colimado; (iii) pulsos extremamente curtos ($< 10^{-12}$ s) e (iv) polarização variável. Assim, pode-se realizar medidas com resolução temporal e espacial e em menor tempo do que em uma fonte de raio X convencional [47]. Além disso, há técnicas que praticamente estão disponíveis apenas em laboratórios Síncrotron, como a técnica de XAS.

3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*)

A técnica de XAS consiste na medida do coeficiente de absorção de raios X como função da energia do raio X incidente. É incidido um feixe de raios X monocromático sobre a amostra e a partir da medida da intensidade incidente e transmitida é possível obter o coeficiente de absorção através da Lei de Beer-Lambert. Essa lei relaciona a intensidade do feixe transmitido com a espessura e o coeficiente de absorção da amostra. Segundo a lei de Beer-Lambert, a intensidade da luz transmitida decresce exponencialmente com o aumento linear da espessura do meio e com o aumento do coeficiente de absorção [47], conforme mostra a equação (3.8) abaixo:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.8)$$

onde I é a intensidade do feixe transmitido, I_0 a intensidade do feixe incidente, μ o coeficiente de absorção linear do material e x a espessura da amostra por onde a luz atravessa. Ao incidir um feixe de raios X sobre um material, com energia igual ou maior do que a energia necessária para excitar um elétron no átomo, poderá ocorrer a absorção do fóton pelo elétron. Nesse caso, o elétron será arrancado do átomo sendo emitido com energia igual a energia do fóton incidente menos a energia de ligação do elétron (equação (3.9)):

$$E_c = h\nu - E_L \quad (3.9)$$

onde E_c é a energia cinética do fotoelétron emitido, $h\nu$ a energia do fóton incidente e E_L a energia de ligação do elétron no átomo.

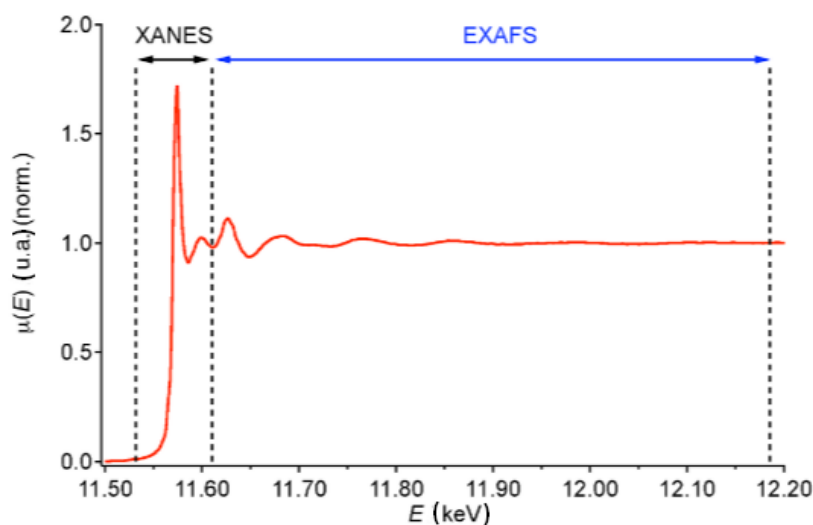


Figura 3.10: Espectro de XAS de uma amostra de Pt metálica medido na borda L_3 da Pt [48].

A Figura 3.10 mostra um espectro de absorção de raios X de uma amostra de Pt metálica na borda L_3 da Pt. Como pode ser visto, o coeficiente de absorção de raios X é zero até que a energia do raio X incidente atinja a energia necessária para excitar elétrons do nível $2p_{3/2}$ para o nível 5d da Pt, quando o coeficiente de absorção aumenta significativamente. Essa região em energia onde ocorre o aumento abrupto no coeficiente de absorção é chamada de borda de absorção. Para energias maiores, os átomos de Pt continuam absorvendo raios X e ejetando fotoelétrons com energia cinética diferente de zero. O espectro de XAS pode ser dividido em duas regiões em energia: XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), que é a região logo após a borda de absorção (tipicamente até 50 – 100 eV após a borda) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), que é a região desde o final do XANES até o final do espectro de XAS (ver Figura 3.10).

Pela análise das oscilações de EXAFS é possível obter a distância média entre átomos vizinhos, número de coordenação e informações sobre a desordem térmica e estrutural da amostra [49]. Porém, a técnica não será abordada em detalhes nesse trabalho uma vez que foi utilizada apenas a região de XANES para análise das amostras.

3.5.1 X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Conforme dito anteriormente, a região de XANES compreende a região em energia do espectro de XAS até aproximadamente 50 eV após a borda de absorção. Na região da borda de absorção, o primeiro máximo no coeficiente de absorção deve-se a excitação dos elétrons da camada que está sendo sondada para uma camada superior, com estados eletrônicos vazios. A altura deste máximo depende, portanto, da densidade de estados eletrônicos vazios existente no átomo sondado. Assim, através da comparação de várias amostras, é possível ver as variações na densidade de estados eletrônicos vazios, o que acontece devido a variações do estado de oxidação do átomo absorvedor. O formato das oscilações depende da vizinhança do átomo absorvedor, incluindo a natureza e geometria dos átomos vizinhos. A Figura 3.11 apresenta uma comparação entre diferentes espectros de XANES de diferentes compostos de Cu, os quais possuem diferentes estados de oxidação. As medidas foram realizadas na borda K do Cu, que corresponde a uma transição eletrônica do nível 1s para o nível 3p do Cu. Pode-se perceber, por exemplo, que o Cu^0 apresenta a menor intensidade do máximo logo após a borda de absorção dentre todas as amostras. Isto ocorre porque o Cu metálico apresenta um menor número de estados vazios do que óxidos de Cu. Além disso, a posição em energia da borda de absorção também depende do estado de oxidação do elemento sendo que o valor da energia tipicamente aumenta com o número

de oxidação do elemento analisado. A análise dos espectros de XANES pode ser feita a partir do método de combinação linear entre os espectros de XANES de diferentes amostras padrão. Assim, a partir das medidas de XANES pode-se obter o percentual presente de um dado composto na amostra estudada.

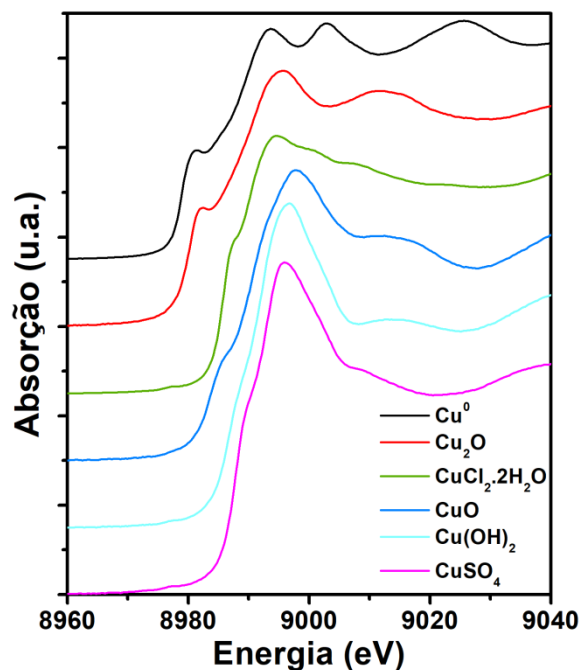


Figura 3.11: Comparação entre espectros de XANES medidos na borda K do Cu de diferentes compostos.

Para as medidas de XANES, um feixe policromático de luz síncrotron é incidido sobre um monocromador, constituído de um monocristal, antes de incidir na amostra. A energia do feixe que incide sobre a amostra depende do ângulo de incidência do feixe no monocromador e se altera de acordo com a lei de Bragg (3.1). Assim, para alterar a energia do feixe incidente sobre a amostra, é necessário realizar uma rotação no monocromador. O feixe monocromático incide sobre a amostra e a intensidade é detectada antes e após ser transmitido pela amostra através do uso de câmaras de ionização. Com a variação da energia de fóton incidente em um certo intervalo de energia, é obtido o espectro de absorção.

A técnica de XANES é bastante utilizada em catálise uma vez que permite a realização de medidas *in situ*, ou seja, com a amostra exposta a altas temperaturas e pressões dos gases reatores. Dessa forma, a técnica pode ser utilizada para estudar alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais da amostra com o aumento da pressão de gases reatores e com o aumento da temperatura.

As medidas de XANES, além de serem realizadas *in situ*, podem ser realizadas com resolução temporal. Isso torna a técnica ideal para o estudo da cinética de uma reação catalítica uma vez que permite acompanhar as mudanças eletrônicas na amostra em tempo real durante uma reação catalítica. Para a medida de XANES *in situ* resolvido no tempo são necessárias medidas mais rápidas. Por isso, o monocromador utilizado é um cristal curvo. A Figura 3.12 mostra uma representação esquemática do sistema utilizado na linha de luz DXAS do LNLS, a qual é dedicada à realização de medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo. O feixe policromático é focalizado sobre o monocromador curvo de Si. Este monocromador é curvado para possibilitar a variação do ângulo de incidência entre o feixe e o cristal monocromador. Assim, a partir da lei de Bragg (equação (3.1)), vemos que é produzido um feixe policromático que será incidido na amostra, a qual estará posicionada no foco da linha de luz. O feixe transmitido é detectado por uma câmara CCD, onde a energia do feixe é determinada pela posição atingida no detector [50].

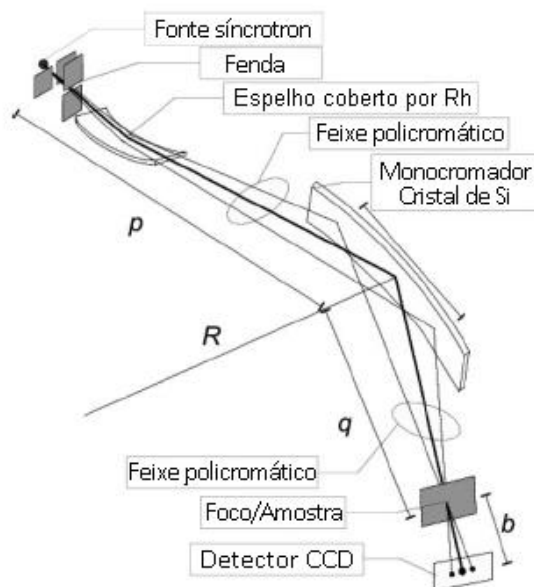


Figura 3.12 - Representação esquemática da linha de luz DXAS, LNLS, apresentando o sistema óptico para focalização do feixe, monocromador curvo de Si e a câmara CCD. Adaptado de [50].

A medida realizada *in situ* permite a análise da amostra exposta a condições próximas às condições reais, ou seja, altas temperaturas e pressões dos gases reagentes. Essas medidas são de extrema importância, pois muitos materiais se comportam de maneira diferente quando expostos ao vácuo ou a altas pressões e temperaturas, condições nas quais as reações catalíticas acontecem [51]. Assim, a medida *in situ* permite obter informações mais próximas do comportamento real do catalisador. Isso permite uma análise mais completa da amostra e consiste, juntamente com outras facilidades, o estado da arte na caracterização de catalisadores.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na síntese das amostras e medidas de TEM, XRD, espectrometria de massas e XANES *in situ* resolvido no tempo. Além disso, são apresentados os resultados obtidos em cada uma das técnicas e a interpretação dos dados obtidos.

4.1. Métodos experimentais

4.1.1. Síntese das amostras

As nanopartículas de CeO₂ foram sintetizadas em colaboração com a Prof^a Dr^a. Fernanda Poletto (IQ-UFRGS), de acordo com [25]. Nitrato de cério amoniacal (2 g) foi dissolvido em água ultrapura “tipo 1” (6 mL). Esta solução foi gotejada em uma solução aquosa saturada de carbonato de amônio (14 mL), sob agitação magnética. Observou-se um precipitado branco que foi facilmente dissolvido sob agitação. O pH da mistura foi mantido igual a 9 pela adição de carbonato de amônio. Após 30 min sob agitação, obteve-se uma solução laranja amarelada composta por carbonato de cério amoniacal (precursor). A solução foi filtrada para remoção do excesso de carbonato de amônio. Alíquotas da solução de precursor foram misturadas com água e/ou etanol em temperaturas determinadas. As misturas foram mantidas sob agitação por 16 h. Após esse período, observou-se a formação de precipitados, os quais foram lavados 3 vezes com água, centrifugados e mantidos em estufa a 90 °C por 48 h. As amostras, que corresponderam a pós de aspecto amarelado, foram nomeadas de acordo com esses parâmetros de síntese. A amostra A30 foi sintetizada utilizando-se 2 ml da solução de precursor e 2 ml de água como solvente e uma temperatura de 30 °C. Já as amostras B30 e B70 foram sintetizadas utilizando-se 2 ml da solução de precursor e 2 ml de etanol como solvente nas temperaturas de 30 °C e 70 °C, respectivamente. As nanopartículas foram caracterizadas, após síntese, a partir de diversas técnicas de análise: XRD, BET, TEM e SEM. Após, as nanopartículas foram expostas à redução em atmosfera de CO durante aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C. Durante redução em atmosfera de CO, foram realizadas medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo na borda L₃ do Ce e de NAP-XPS, conforme descrito em [25]. A Tabela 4.1 apresenta as características estruturais e eletrônicas das nanopartículas de CeO₂ sintetizadas e do padrão comercial (nomeada como CeO₂ padrão). As medidas de XRD indicaram a

presença da estrutura cristalina fluorita para o CeO_2 , conforme esperado [25]. Pode-se perceber que a amostra B70 apresenta a maior área de superfície específica dentre as nanopartículas utilizadas, enquanto que o padrão comercial apresenta a menor. Da mesma forma, a amostra B70 apresenta o menor diâmetro médio, enquanto que o padrão comercial apresenta o maior. Além disso, a amostra A30 apresenta três distribuições de tamanhos. A temperatura de redução refere-se ao ponto de inflexão da curva com a fração de Ce(III) em função da temperatura empregada, a qual foi obtida através de medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo. A amostra A30 apresenta a menor temperatura de redução enquanto que a amostra B70, a maior. O padrão comercial não reduz até 500 °C e por isso não apresenta um valor para a temperatura de redução. Outro parâmetro importante é a fração de Ce(III), que está diretamente relacionada com a população de vacâncias de oxigênio. Na Tabela 4.1, pode-se ver que amostra que apresenta a maior fração inicial de Ce(III), a amostra A30, é a que apresenta a menor fração de Ce(III) em 400 °C, dentre as amostras sintetizadas. A amostra B70 apresenta a maior fração de Ce(III) em 400 °C, chegando a 0,9. Como o padrão não reduziu durante o tratamento aplicado, essa amostra apresenta uma fração de Ce(III) igual à zero até 500 °C. Conforme explicado no capítulo 2, o controle da população de vacâncias de oxigênio é desejada, pois representam os sítios ativos para a reação de oxidação de CO.

Tabela 4.1: Características principais das nanopartículas de CeO_2 sintetizadas. As incertezas associadas das medidas de área de superfície específica e volume de poros são, respectivamente, $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A medida da fração inicial de Ce(III) tem uma incerteza associada de 10% do valor obtido. Adaptada de [25]

Amostra	Área de Superfície Específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro Médio (nm)	Fração Inicial de Ce(III)	Temperatura inicial de Redução (°C)	Fração de Ce(III) em 500°C	Fração de Ce(III) em 400°C
CeO_2 Padrão	38	0,104	26 ± 24	0,00	--	0	0
A30	138	0,052	13 ± 3 44 ± 21 90 ± 18	0,26	108	0,75	0,70
B30	137	0,057	11 ± 6	0,31	130	0,75	0,80
B70	201	0,129	3 ± 2	0,13	188	0,85	0,90

As nanopartículas de Cu foram sintetizadas em colaboração com o Prof. Dr. Jairton Dupont (IQ-UFRGS), segundo [36]. Uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (134 mg, 0,79 mmol) dissolvida no líquido iônico $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ (3 mL) foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 min. Após esse período, uma solução de NaBH_4 (296

mg, 7,9 mmol) dissolvida em metanol (3 mL) foi adicionada à mistura. A mistura se tornou preta devido a formação de nanopartículas de Cu, que foram lavadas em metanol (3 vezes, 5 mL) e diclorometano (3 vezes, 5 mL). As nanopartículas foram isoladas por centrifugação (3500 rpm) e secadas em pressão reduzida. As nanopartículas de Cu sintetizadas foram suportadas sobre CeO₂ por meio de mistura simples com banho de ultrassom para promover a dispersão.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CMM/UFRGS), utilizando o microscópio JEM 1200 ExII da Jeol com uma tensão de operação de 80 kV. As amostras preparadas foram dispersas em água deionizada e colocadas no ultrassom durante 15-20 min. Após, foi colocada uma gota dessa solução sobre uma grade de Cu com filme de carbono para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

A análise das imagens foi realizada utilizando o software ImageJ (versão 6.0), que permite obter o diâmetro mínimo e máximo de Feret. O diâmetro de cada nanopartícula foi obtido a partir da média entre o diâmetro mínimo e máximo de Feret. Para cada amostra foram analisadas pelo menos 1500 nanopartículas e o diâmetro médio foi obtido a partir da média aritmética dos valores calculados. Em amostras com mais de uma população, foi calculada a média aritmética de cada população separadamente.

4.1.3 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro convencional D500 da Siemens no IF-UFRGS, utilizando radiação de Cu K α (1,5405Å). A coleta de dados foi feita para 2 Θ entre 20° e 80°, utilizando passo de 0,05° durante 1 s por ponto. A indexação das reflexões de Bragg foi realizada comparando o difratograma medido com padrões da base de dados JCPDS-ICDD. Através desses resultados, o diâmetro médio do cristalito das amostras foi obtido utilizando a fórmula de Scherrer (equação (3.4)) através do ajuste de uma função lorentziana nas reflexões de Bragg. A fim de remover a contribuição devido à resolução do equipamento, foi considerado o ajuste de uma função gaussiana no difratograma do padrão de LaB₆, na

reflexão de Bragg localizada em 37,5°. Assim, foi obtido o valor de FWHM para a amostra a partir da fórmula:

$$FWHM_{am} = \sqrt{FWHM_{med}^2 - FWHM_{equip}^2} \quad (4.1)$$

onde $FWHM_{am}$ é a largura a meia altura da reflexão de Bragg da amostra sem a influência da resolução experimental, $FWHM_{med}$ é a largura a meia altura obtida a partir do ajuste da função Lorentziana no difratograma da amostra e $FWHM_{equip}$ é a largura a meia altura obtida do ajuste da função Gaussiana no difratograma do padrão de LaB₆.

4.1.4 Espectrometria de Massas resolvido no tempo

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-CNPEN), simultaneamente às medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo, na linha de luz DXAS. Para a realização das medidas, foram feitas pastilhas de cada amostra utilizando 10 mg de nanopartículas (Cu/CeO₂) e 40 mg de BN. As amostras foram, posteriormente, fixadas no porta-amostra e colocadas dentro de um forno tubular. Esse forno, que funciona por aquecimento resistivo, aqueceu as amostras a uma taxa de 10 °C por minuto enquanto um fluxo de gás passava por elas. Primeiramente, foi inserido um fluxo de 100 ml/min de 5% CO + 95% He à temperatura ambiente. Após, e ainda na presença do fluxo de gás, as amostras foram aquecidas até 400 °C, permanecendo durante meia hora nessa temperatura. Esse tratamento inicial foi realizado a fim de reduzir as amostras, criando uma grande população de vacâncias de oxigênio (conforme mostrado na Tabela 4.1) [25]. Posteriormente, as amostras foram resfriadas até 250 °C em fluxo de CO, quando foi acrescentado um fluxo de 50 ml/min de 5% O₂ + 95% He, iniciando então a reação de oxidação de CO em 250 °C. As amostras permaneceram neste regime durante 30 minutos. Em seguida, o fluxo de oxigênio foi retirado e as amostras foram novamente aquecidas até 400°C em fluxo de CO, permanecendo por meia hora nessa temperatura. As amostras foram então resfriadas até 150°C, onde mais uma vez foi acrescentado um fluxo de 50 ml/min de 5% O₂ + 95% He. Nessa temperatura a reação de oxidação de CO durou 30 minutos. Por fim, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob um fluxo de 200 ml/min de He. A Figura 4.1 mostra esquematicamente o tratamento sequencial ao qual as amostras foram expostas. As medidas de espectrometria de massas foram realizadas durante todo o processo descrito utilizando o espectrômetro *Pfeiffer Vacuum OminiStar*, acoplado ao forno tubular onde estava a amostra.

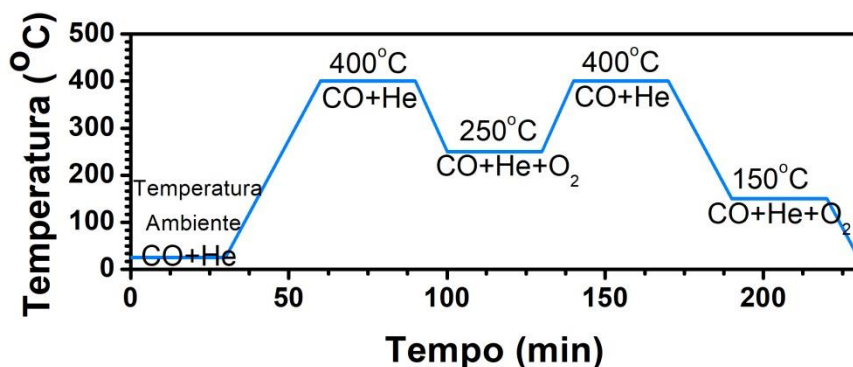


Figura 4.1: Representação esquemática do tratamento sequencial aplicado nas amostras de nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO₂.

4.1.5 XANES *in situ* resolvido no tempo

As medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-CNPEN), único laboratório no Brasil que permite a realização de medidas de XANES com resolução temporal, na linha de luz DXAS. O procedimento de preparação de amostras foi idêntico àquele descrito para as medidas de espectrometria de massas uma vez que ambas as medidas foram realizadas simultaneamente. As medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo foram realizadas na borda K do Cu a cada 1 minuto e sondaram o estado de oxidação das amostras em função do tempo durante o tratamento térmico (Figura 4.1). A resolução temporal das medidas é de 100 ms. Um monocromador curvo de Si (111) foi utilizado para produzir um feixe policromático entre 8908,9 eV e 9325,2 eV incidente na amostra. As medidas foram realizadas no modo transmissão e uma câmera CCD, usada para detecção, foi posicionada após a amostra. Para posterior análise dos espectros de XANES *in situ*, foram medidos padrões de Cu⁰, Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂ e CuCl₂.2H₂O à temperatura ambiente.

A análise dos dados foi realizada utilizando o programa Athena, do pacote IFEFFIT [52], onde foi analisado um espectro de XANES *in situ* a cada cinco minutos de reação. Primeiramente, foi calibrada a energia da borda de absorção para cada espectro, utilizando um padrão de Cu metálico, a partir da derivada primeira do espectro de XANES medido. Após, os espectros foram normalizados de acordo com o procedimento padrão descrito em [53]. Com isso, os espectros de XANES *in situ* resolvido no tempo foram ajustados no intervalo entre -20 eV e +50 eV em torno da borda de absorção. O ajuste foi realizado utilizando o método de combinação linear dos padrões medidos, utilizando como restrição que a contribuição de nenhum dos

compostos utilizados fosse negativa e que a soma da contribuição de todos os compostos fosse igual a 1,0. Com isso, obteve-se a contribuição de cada composto nos espectros medidos, ou seja, a composição das nanopartículas de Cu em função do tempo, atmosfera e temperatura utilizada.

4.2. Resultados e Discussão

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Figura 4.2 mostra imagens típicas de TEM para as quatro amostras sintetizadas. Observa-se a existência de nanopartículas em formato aproximadamente esférico, conforme esperado [36]. A partir da análise das imagens foi possível obter o diâmetro médio das nanopartículas de Cu para cada amostra. Os histogramas apresentam a distribuição de tamanhos apenas para as nanopartículas de Cu, pois os diâmetros médios das nanopartículas de CeO₂ foram obtidos em trabalho anterior [25] e os resultados podem ser vistos na Tabela 4.1.

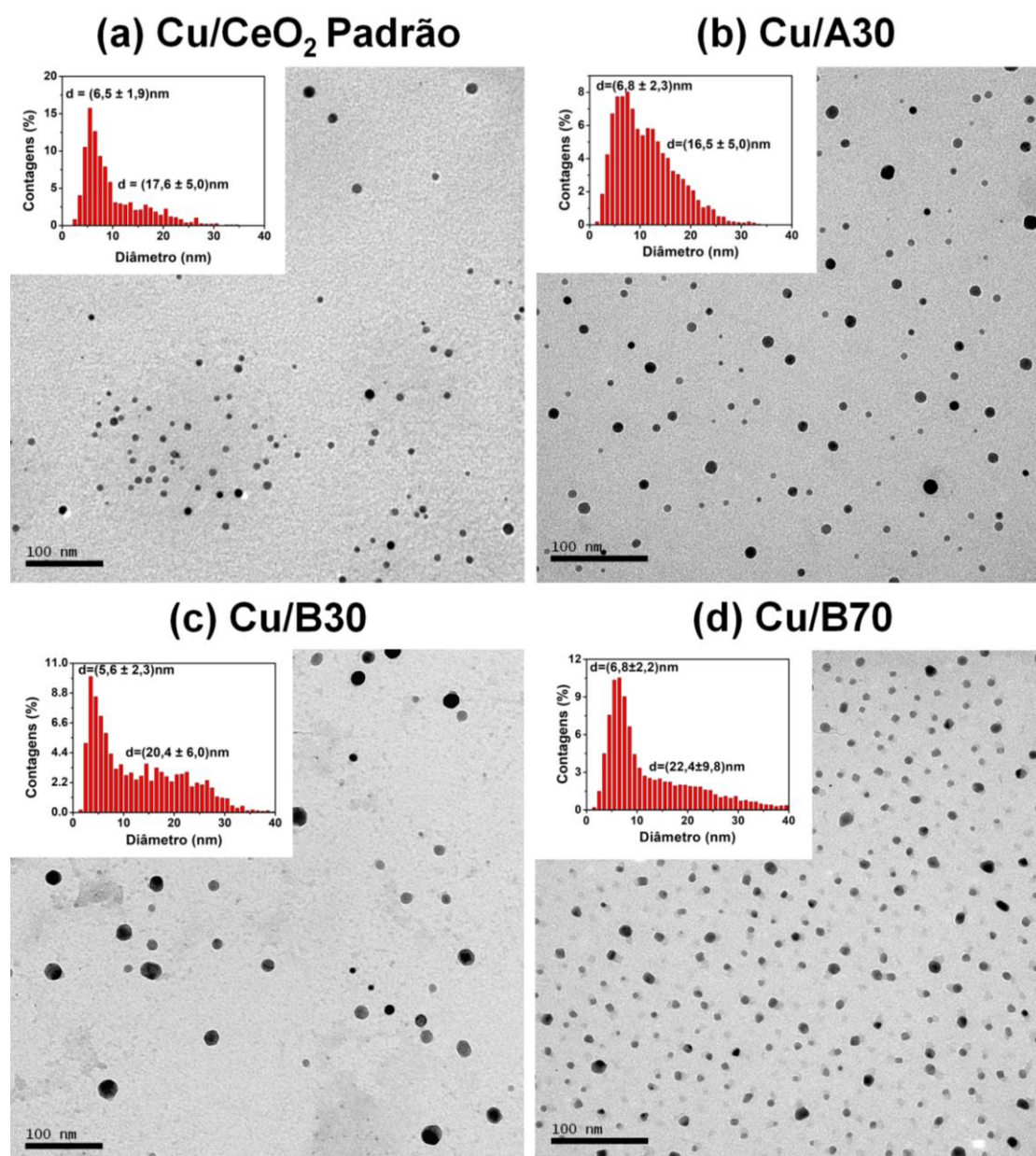


Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 para os casos de (a) padrão comercial (denominada Cu/ CeO_2 padrão), (b) A30 (denominada Cu/A30), (c) B30 (denominada Cu/B30) e (d) B70 (denominada Cu/B70).

Todas as amostras apresentam duas populações de nanopartículas de Cu com diâmetros médios $d_1 \approx 7$ nm e $d_2 \approx 20$ nm. A Figura 4.2 apresenta imagens de regiões das amostras onde as nanopartículas de Cu não estão suportadas. Essas nanopartículas podem ter se separado do suporte de CeO_2 devido ao método utilizado para o preparo das amostras para as medidas de TEM, onde são dissolvidas em água deionizada e colocadas no ultrassom por 15-20 min. Isso já foi observado na literatura para sistemas similares [54, 55]. Porém, durante as medidas foi possível encontrar regiões da grade

onde as nanopartículas de Cu permaneciam suportadas sobre o CeO_2 . A Figura 4.3 ilustra uma imagem típica encontrada para o caso Cu/B70, onde é possível ver um indicativo de que as nanopartículas de Cu são suportadas principalmente em regiões de grandes partículas de CeO_2 .

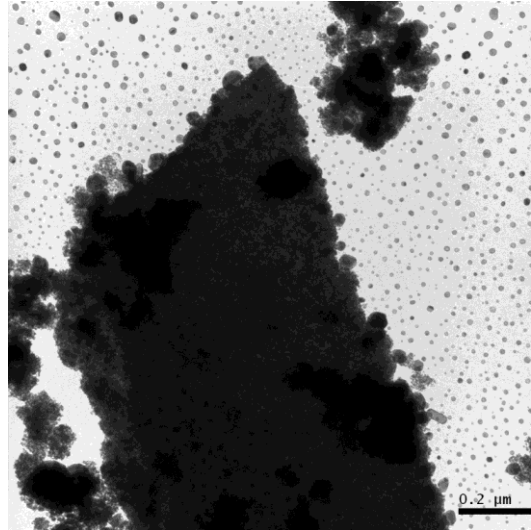


Figura 4.3: Imagem de TEM de nanopartículas de Cu suportadas sobre CeO_2 na amostra Cu/B70.

A fim de comparar o tamanho das nanopartículas de Cu e CeO_2 com o tamanho do cristalito foram analisadas as medidas de XRD.

4.2.2 Difração de Raios X (XRD)

A Figura 4.4 mostra o difratograma referente às amostras sintetizadas, assim como as fases identificadas. A partir da análise realizada foi possível identificar a presença de CeO_2 , CuO , NaCl e $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

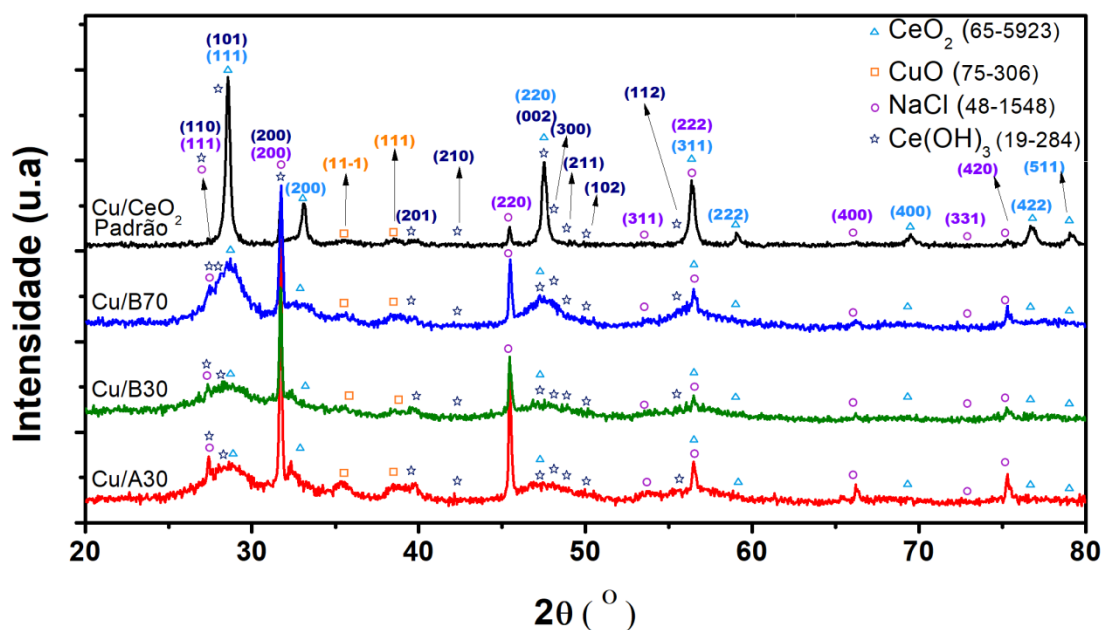


Figura 4.4: Difratoograma das amostras sintetizadas (Cu/CeO₂ Padrão, Cu/B70, Cu/B30 e Cu/A30) utilizando radiação de Cu K- α .

O CeO₂ possui uma estrutura cristalina cúbica, tipo fluorita (JCPDS – 65-5923). O Cu está na fase CuO, que possui uma estrutura cristalina monoclinica (JPCDS – 75-2306). O Ce(OH)₃ possui uma estrutura hexagonal, JCPDS - 19-284. Os compostos Ce(OH)₃ e NaCl, identificados no difratograma, são provenientes de resquícios da síntese das nanopartículas de Cu/CeO₂. A Tabela 4.2 apresenta o tamanho de cristalito τ para o CuO e CeO₂, distância interplanar d (para os planos (200) do CeO₂ e (111) do CuO) e o parâmetro de rede a para a fase CeO₂.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir da análise de XRD. τ representa o tamanho do cristalito, d_{hkl} a distância interplanar referente aos índices de Miller hkl e a o parâmetro de rede. O valor da expansão de a é calculado em relação ao valor encontrado na literatura (5,411 Å).

Amostra		τ (nm)	d_{hkl} (Å)	h k l	a (Å)	Expansão de a	Fração de Ce(III)
Cu/CeO ₂ Padrão	CeO ₂	$31,8 \pm 0,4$	$2,704 \pm 0,003$	2 0 0	$5,408 \pm 0,005$	-0,06 %	0
	CuO	$7,25 \pm 0,09$	$2,333 \pm 0,003$	1 1 1			
Cu/A30	CeO ₂	$13,3 \pm 0,2$	$2,765 \pm 0,003$	2 0 0	$5,530 \pm 0,005$	2,20 %	0,43
	CuO	$3,61 \pm 0,05$	$2,319 \pm 0,003$	1 1 1			
Cu/B30	CeO ₂	$14,1 \pm 0,2$	$2,771 \pm 0,003$	2 0 0	$5,542 \pm 0,005$	2,42 %	0,48
	CuO	$4,84 \pm 0,06$	$2,317 \pm 0,003$	1 1 1			
Cu/B70	CeO ₂	$2,86 \pm 0,04$	$2,734 \pm 0,003$	2 0 0	$5,469 \pm 0,005$	1,07 %	0,21
	CuO	$5,80 \pm 0,08$	$2,322 \pm 0,003$	1 1 1			

O parâmetro de rede (a) do CeO_2 foi obtido utilizando a equação (3.2). O mesmo não pode ser calculado para o CuO , uma vez que há apenas um pico isolado desta fase nos difratogramas. A intensidade relativa das reflexões de Bragg depende da concentração de cada elemento na amostra. Como as amostras possuem apenas 5 wt% de Cu suportado, as reflexões de Bragg referentes a esta fase estão pouco intensas, e muitas possuem a mesma ordem de grandeza do ruído da medida. Observando a equação (3.3) vemos que, como o CuO possui uma estrutura monoclinica, há quatro parâmetros a serem determinados, assim seriam necessários quatro equações (consequentemente quatro reflexões de Bragg) para obter todos eles.

A partir dos valores obtidos para o parâmetro de rede (Tabela 4.2) e do valor obtido para o padrão de CeO_2 encontrado na literatura ($a = 5,411 \text{ \AA}$), pode-se concluir que todas as amostras sintetizadas apresentaram uma expansão da célula unitária, sendo que o padrão de CeO_2 possui essencialmente o mesmo valor da literatura (dentro da incerteza experimental). A maior expansão da célula unitária observada é da amostra B30, de 2,42 %. A expansão da célula unitária do CeO_2 está diretamente ligada à concentração de vacâncias de oxigênio na rede, ou seja, a fração de Ce(III) [56]. A fração de Ce(III) pode ser obtida considerando o parâmetro de rede (a) a partir da equação de Kim [56]:

$$a = (0,5411 + 200x \times 2,740 \cdot 10^{-4})nm \quad (4.2)$$

onde 0,5411 corresponde ao parâmetro de rede do padrão de CeO_2 (em nm) encontrado na literatura, $2,74 \times 10^{-4}$ corresponde ao parâmetro de Vegard, que relaciona linearmente a concentração de Ce(III) com o parâmetro de rede, e x está relacionado à população de vacâncias de oxigênio de acordo com CeO_{2-x} . Assim, pode-se notar que uma expansão no parâmetro de rede está relacionada a uma maior concentração de vacâncias de oxigênio. A partir da equação (4.2) foi calculada a fração inicial de Ce(III) para todas as amostras. Para isso, considerou-se que o padrão comercial de CeO_2 possui fração de Ce(III) aproximadamente igual a 0%, conforme observamos em trabalho prévio do grupo [25]. Com isso, utilizou-se o valor de $a = 5,408 \text{ \AA}$ no lugar de $5,411 \text{ \AA}$ da equação (4.2) para cálculo da fração de Ce(III) . As frações obtidas estão apresentadas na Tabela 4.2. Pode-se notar que, apesar dos valores da fração de Ce(III) serem maiores do que os valores iniciais da fração de Ce(III) apresentados na Tabela 4.1 (obtidos anteriormente [25]), a concentração de Ce(III) obtida nesse trabalho apresenta a mesma tendência observada anteriormente. A diferença é provavelmente relacionada à efeitos de envelhecimento das amostras utilizadas anteriormente, como demonstrado em [25].

Na Figura 4.4, pode-se observar que todas as amostras apresentam as reflexões de Bragg referentes ao CeO_2 mais largas (maior FWHM) do que o caso do padrão comercial de CeO_2 . Isso pode indicar um maior tamanho de cristalito de CeO_2 do

padrão comercial em relação às amostras sintetizadas. A melhor forma de estimar o tamanho do cristalito τ pela equação de Scherrer (equação (3.5)) é através dos valores de FWHM e Θ de várias reflexões de Bragg. Com isso, faz-se um gráfico de FWHM *versus* $\frac{1}{\cos\theta}$ e obtém-se o τ através da inclinação da reta. Para o CuO, apenas duas reflexões aparecem de forma nítida ((111) e (11-1)) e, por conta disso, não foi aplicado esse método. Para o CeO₂, apenas a reflexão de Bragg associada a família de planos (200) aparece relativamente isolada de outras fases, sem sobreposição no espectro. Por isso, também não foi obtido o tamanho do cristalito de CeO₂ através da inclinação de FWHM *versus* $\frac{1}{\cos\theta}$. Assim, o tamanho dos cristalitos e as distâncias interplanares do CeO₂ e CuO foram obtidos a partir das equações (3.1) e (3.5) utilizando as reflexões de Bragg referentes às famílias de planos (200) e (111), respectivamente. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 4.2.

Através da comparação entre os resultados obtidos para o tamanho do cristalito das nanopartículas de Cu com os resultados obtidos por TEM da população de menor tamanho (Tabela 4.3), nota-se que os valores são muito próximos para as amostras Cu/B30, Cu/B70 e Cu/CeO₂ Padrão. Porém, a amostra Cu/A30 apresenta um tamanho de cristalito para o CuO muito menor do que o diâmetro médio obtido por TEM. A diminuição no tamanho do cristalito, calculado pela fórmula de Scherrer, é causada por um aumento no FWHM da reflexão de Bragg correspondente. Esse alargamento pode ser causado por diversos fatores associados a defeitos na rede cristalina do CuO. Assim, os resultados obtidos por XRD para o tamanho de cristalito da amostra Cu/A30 indicam que essa amostra apresenta uma maior concentração de defeitos no cristalito do CuO do que as outras amostras analisadas. Para as nanopartículas de CeO₂, realizando a mesma comparação, pode-se perceber que os resultados de XRD e TEM são muito próximos para as quatro amostras analisadas.

Tabela 4.3: Comparação entre os diâmetros médios obtidos por TEM e o tamanho de cristalito obtido por XRD, em nm. Foi considerada apenas a população de menor tamanho de nanopartículas obtida por TEM.

	CuO		CeO ₂	
	TEM	XRD	TEM	XRD
Cu/CeO₂ Padrão	7 ± 2	7,25 ± 0,09	26 ± 24	31,8 ± 0,4
Cu/A30	7 ± 2	3,61 ± 0,05	13 ± 3	13,3 ± 0,2
Cu/B30	6 ± 2	4,84 ± 0,06	11 ± 6	14,1 ± 0,2
Cu/B70	7 ± 2	5,80 ± 0,08	3 ± 2	2,86 ± 0,04

Dessa forma, é possível identificar várias diferenças importantes entre as amostras sintetizadas. Para analisar reatividade das amostras na reação de oxidação de CO, foram realizadas medidas de espectrometria de massas.

4.2.3 Espectrometria de Massas e XANES *in situ* resolvidos no tempo

As medidas resolvidas no tempo de espectrometria de massas foram realizadas juntamente com as medidas de XANES *in situ* na borda K do Cu, a fim de obter a reatividade das amostras para a reação de oxidação de CO (produção de CO₂) e a evolução temporal do estado químico do Cu durante a reação catalítica. Para isso, as amostras foram primeiramente aquecidas até 400 °C em uma atmosfera de CO, a fim de aumentar a população de vacâncias de oxigênio. Esta temperatura foi utilizada, pois, como pode ser visto na Tabela 4.1, o suporte de todas as amostras sintetizadas possui uma grande fração de Ce(III) em 400 °C. Após, elas foram resfriadas até 250 °C, quando foi adicionado O₂ na atmosfera gasosa para que a reação de oxidação de CO ocorresse. Após 30 min, o O₂ foi removido e as amostras foram novamente aquecidas até 400 °C, onde novamente ocorreu a redução delas. Após, as amostras foram resfriadas até 150°C, onde foi acrescentado O₂ na atmosfera para que a reação de oxidação do CO ocorresse novamente (Figura 4.1).

A Figura 4.5 mostra os resultados de XANES *in situ* resolvido no tempo e espectrometria de massas resolvido no tempo para cada amostra. As medidas de espectrometria de massas mostram a evolução das massas 4 (He), 28 (CO), 32 (O₂) e 44 (CO₂) com o decorrer da reação catalítica. Os valores referentes ao He e CO foram multiplicados por 0,1 e 0,6, respectivamente, com o intuito de realizar a comparação entre todas as massas analisadas. Inicialmente, os espectros de XANES *in situ* de todas as amostras apresentam comportamento típico de óxido de Cu com um máximo intenso após a borda de absorção. Esse resultado está qualitativamente de acordo com os dados obtidos por XRD. Pode-se observar uma pequena produção de CO₂ em todas as amostras durante o primeiro aquecimento até 400 °C (região rosa claro), onde foi utilizada uma atmosfera de CO + He. Próximo desta temperatura, pode-se notar que o espectro de XANES *in situ* começa a se alterar, o que mostra uma mudança no estado de oxidação das nanopartículas de Cu. Assim, pode-se concluir que o CO₂ foi formado devido a reação do CO com o oxigênio presente no catalisador, seja no CeO₂ ou no CuO. No espectro de XANES *in situ* referente a todas as amostras ocorre uma diminuição no máximo após a borda de absorção com o aquecimento até 400 °C. A intensidade desta região está relacionada à concentração de estados eletrônicos desocupados. Assim, uma diminuição na intensidade dessa região ocorre devido à diminuição da concentração de estados eletrônicos desocupados na amostra, o que indica uma redução das nanopartículas de Cu. Além disso, próximo desta região há uma alteração na região pré-borda do espectro e um deslocamento para menores energias da borda de absorção, mostrando que o estado de oxidação está sendo alterado [57].

Comparando os espectros de XANES *in situ* em 400 °C com os espectros dos padrões de Cu, Figura 3.12, percebe-se que os espectros de XANES *in situ* ficaram mais parecidos com o espectro do Cu metálico do que eram inicialmente, mostrando que as amostras reduziram neste período. Na região azul claro, correspondente ao período em que a amostra ficou exposta a uma atmosfera de CO + O₂ + He a uma temperatura de 250 °C, observa-se que todas as amostras produziram CO₂, porém em diferentes quantidades. Na região equivalente a esse período nos espectros de XANES *in situ*, vemos que há um aumento da intensidade do máximo após a borda de absorção. Essa mudança indica um aumento no número de estados eletrônicos desocupados. Assim, pode-se perceber que as nanopartículas de Cu estão sendo oxidadas ao longo da reação, porém em diferentes frações para as diferentes amostras. Na segunda região correspondente ao tratamento em 400 °C, pode-se notar que as amostras apresentam o mesmo estado de oxidação do primeiro tratamento. Isto mostra que as amostras podem ser reutilizadas, após emprego de tratamento de redução apropriado. Ao observar a região correspondente ao tratamento em 150 °C, pode-se perceber que tanto a produção de CO₂ quanto a oxidação do Cu são menores do que o observado em 250 °C para todas as amostras.

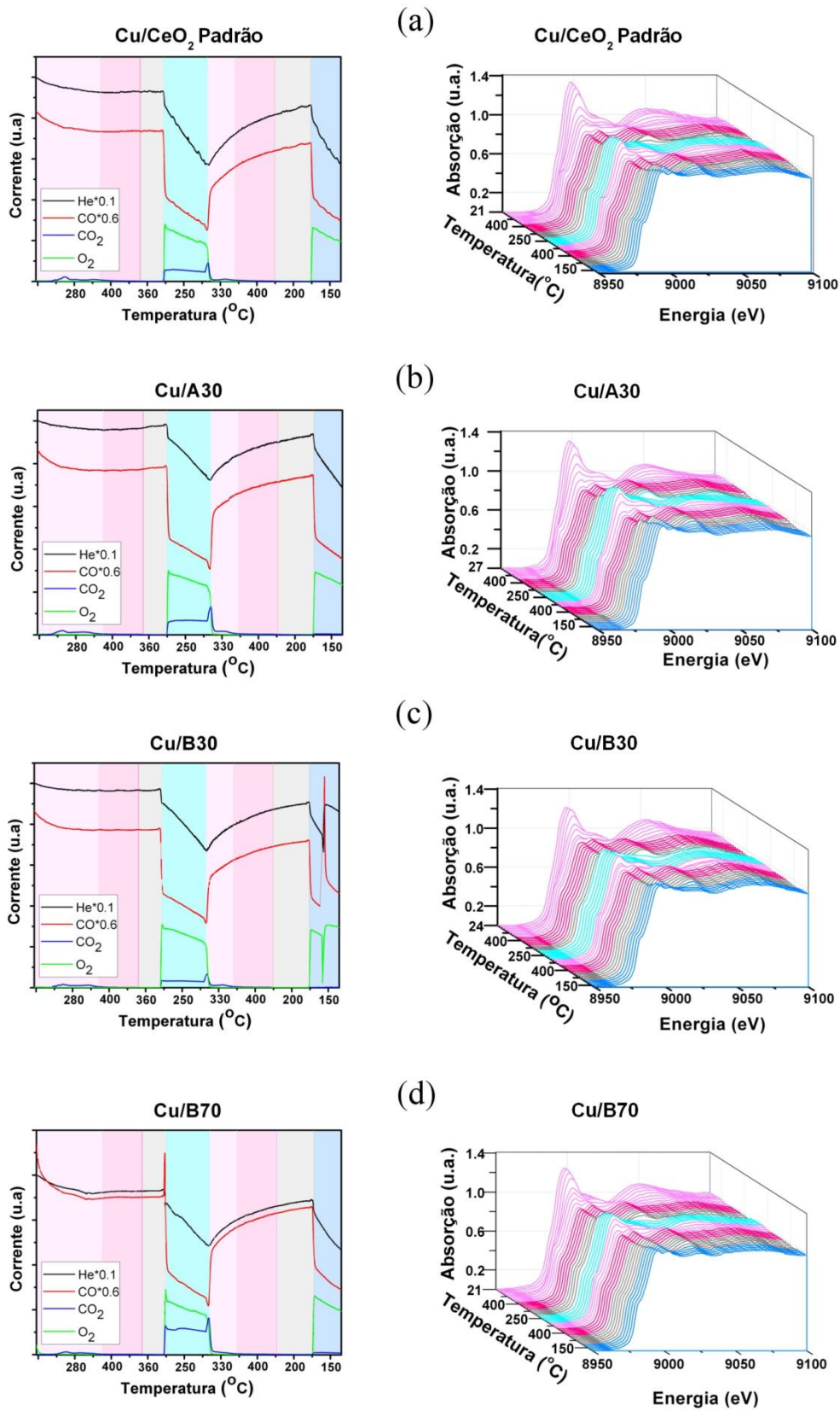


Figura 4.5: Comparação entre as medidas de espectrometria de massas resolvida no tempo, coluna da esquerda, e XANES *in situ* resolvido no tempo na borda K do Cu, coluna à direita, para as amostras a) Cu/CeO₂ Padrão, b) Cu/A30, c) Cu/B30 e d) Cu/B70 durante tratamento térmico em atmosferas gasosas. Nas faixas rosa e cinza foi utilizado um fluxo de 100 ml/min de 5% CO + 95% He. Já nas faixas azuis, foi acrescentado um fluxo de 50 ml/min de 5% O₂ + 95% He.

Para a comparação quantitativa da reatividade das nanopartículas na reação de oxidação de CO, foi calculada a integral da curva correspondente ao CO₂ para as reações em 250 °C e 150 °C. Apesar do controle do fluxo dos gases de CO e O₂ utilizados pelos controladores mássicos, este fluxo não é exatamente constante durante todo o tratamento, podendo ocorrer flutuações na produção de CO₂ pelas amostras devido a flutuações no fluxo de gás. A fim de minimizar esse efeito, o valor obtido para a integral referente à produção de CO₂ foi normalizado pela soma das integrais correspondentes aos gases CO, O₂ e He, presentes na atmosfera à qual a amostra estava sendo exposta. Este procedimento garante que o resultado obtido independa das flutuações no fluxo de gás no momento da medida. Os resultados obtidos para as reações em 250 °C e 150 °C podem ser observados na Figura 4.6.

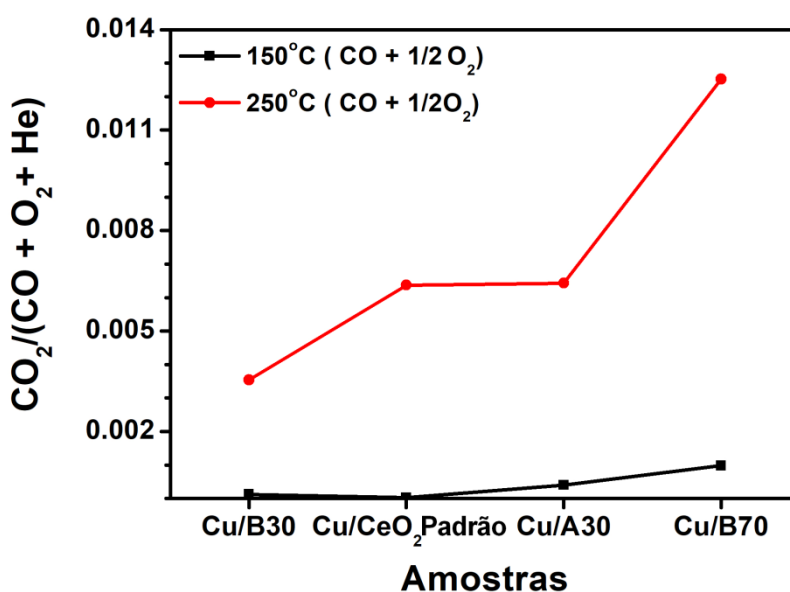


Figura 4.6: Comparação da reatividade para produção de CO₂ por amostra obtida por espectrometria de massas durante reação de oxidação de CO em 250 °C (pontos vermelhos) e 150 °C (pontos pretos). Os valores são normalizado pelos valores correspondentes às medidas de CO, O₂ e He.

A análise da Figura 4.6 mostra que a amostra Cu/B70 apresentou a maior reatividade para a reação de oxidação de CO, enquanto que a amostra Cu/B30 apresentou a menor reatividade. As amostras Cu/A30 e Cu/CeO₂ Padrão apresentaram uma reatividade intermediária. Entretanto, as amostras sintetizadas (Cu/A30, Cu/B30 e Cu/B70) possuem uma maior quantidade de NaCl se comparado com a amostra contendo CeO₂ padrão, como pode ser observado no difratograma da Figura 4.4. Dessa maneira, é necessário compensar a contribuição do NaCl na massa total das amostras normalizando os valores obtidos para a produção de CO₂ pelas massas de Cu e CeO₂ utilizadas em cada pastilha. Com isso, espera-se que a eficiência das amostras contendo nanopartículas sintetizadas melhore em relação ao sistema contendo o padrão comercial

de CeO_2 . Assim, pode-se dizer, por exemplo, que a amostra Cu/A30 possui maior reatividade que a amostra Cu/ CeO_2 Padrão. Para uma posterior análise quantitativa dos dados obtidos por espectrometria de massas, deverá ser utilizado o refinamento Rietveld para obter o percentual de NaCl, CuO e CeO_2 presentes na amostra. Para entender os resultados obtidos a partir das medidas de espectrometria de massas, foram analisados os espectros de XANES *in situ* resolvido no tempo.

Durante análise dos espectros de XANES *in situ* resolvido no tempo, primeiramente foi identificada a energia da borda de absorção a partir da derivada primeira dos espectros, onde o primeiro máximo corresponde à energia da borda de absorção. A identificação desta energia é importante, pois, como explicado anteriormente, a posição em energia da borda se altera com o estado de oxidação do Cu. Além disso, o formato do espectro também se altera com o estado de oxidação e vizinhança do átomo absorvedor. Assim, a partir da comparação entre os espectros de XANES *in situ* obtidos para as amostras com o resultado da combinação linear entre os espectros dos padrões de Cu, foi possível obter as frações dos compostos presentes nas amostras para cada instante de tempo analisado. A Figura 4.7 mostra um ajuste típico do espectro de XANES para a amostra Cu/ CeO_2 Padrão como preparada. Nesta figura pode-se observar que há mais de um composto presente. Assim, pode-se notar que o espectro obtido pelo ajuste é a soma da contribuição de vários compostos presentes. Esse ajuste foi realizado para todas as amostras em vários instantes de tempo durante tratamento em atmosfera gasosa.

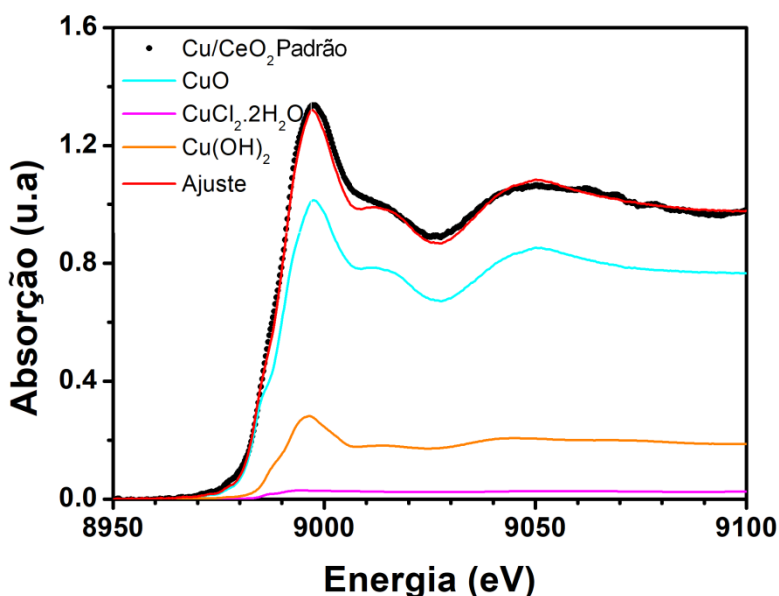


Figura 4.7: Espectro de XANES medido na borda K do Cu e o respectivo ajuste para a amostra Cu/ CeO_2 Padrão como preparada.

A Figura 4.8 mostra as frações de cada composto, em função da temperatura e atmosfera utilizadas, obtidos a partir desse ajuste.

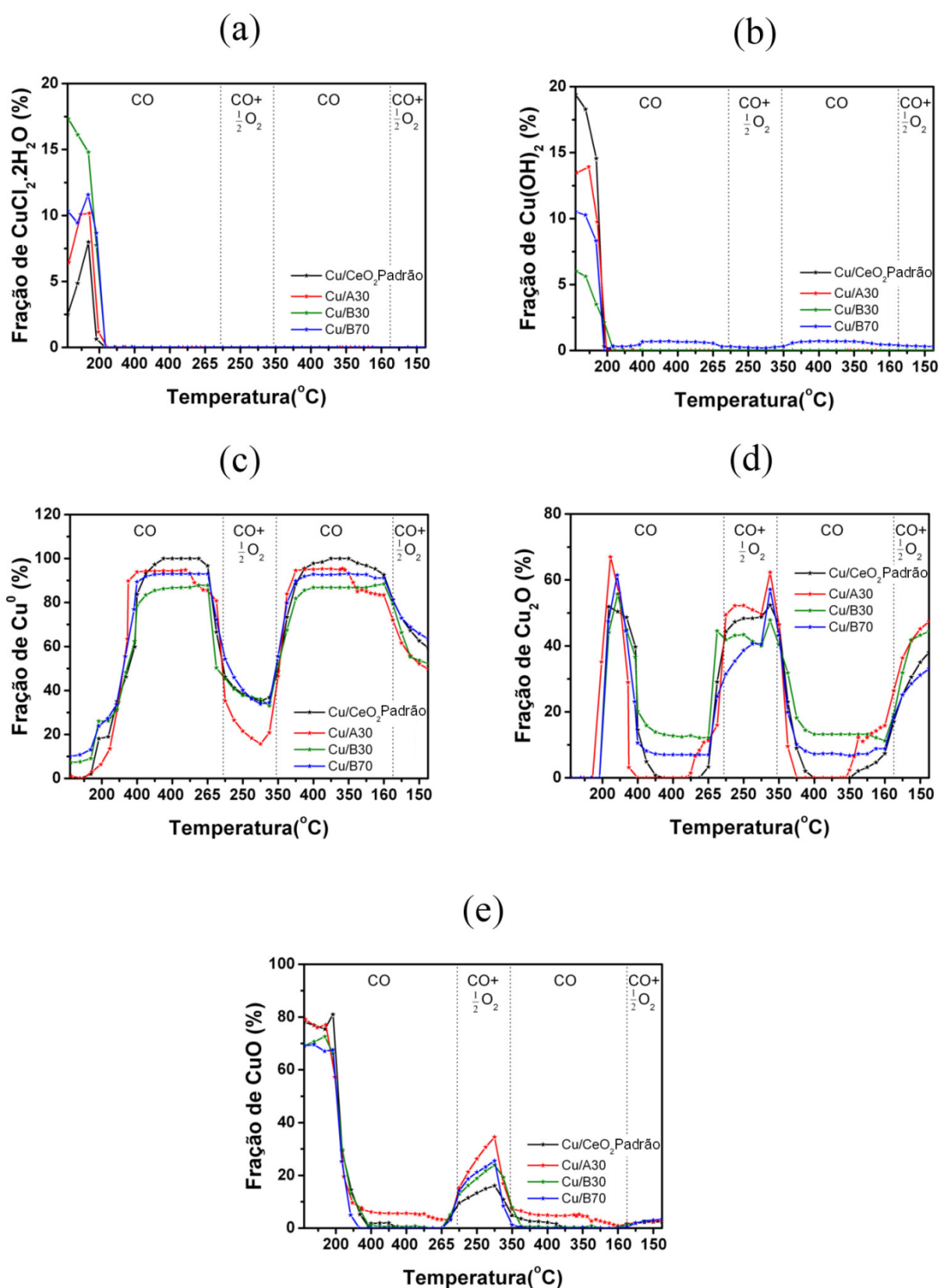


Figura 4.8: Comparação entre a evolução das frações dos compostos obtida através do ajuste dos espectros de XANES *in situ* resolvido no tempo medido na borda K do Cu. É mostrada a evolução de a) CuCl₂.2H₂O, b) Cu(OH)₂ c) Cu⁰, d) Cu₂O e e) CuO nas amostras Cu/CeO₂ Padrão, Cu/A30, Cu/B30 e Cu/B70, em função da temperatura e atmosfera utilizada.

A partir da Figura 4.8 é possível observar que o estado de oxidação das amostras se altera com a temperatura e atmosfera de reação. Os compostos $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ estavam presentes apenas no início do tratamento e em frações menores de 20% em todas as amostras. O composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ representa resquício do precursor utilizado na síntese e o composto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é provavelmente formado pela exposição à atmosfera. Além desses compostos, as amostras possuíam inicialmente uma fração de CuO entre 70% e 80%, conforme esperado após a análise das medidas de XRD. Os compostos $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não foram observados no difratograma pois estão em concentrações muito baixas nas amostras. A presença do Cu_2O para as amostras aquecidas foi confirmada a partir da comparação entre a derivada primeira na região próxima à borda de absorção dos espectros de XANES de Cu^0 , Cu_2O e da amostra. A diferença entre os espectros de XANES de Cu^0 e Cu_2O é pequena e pode gerar confusões (Figura 3.11). A temperatura de redução do Cu das amostras foi obtida a partir do ponto de inflexão da curva referente à fração de Cu^0 em função da temperatura (Fig. 4.8(c)). As amostras Cu/A30 e Cu/B30 começaram a reduzir em uma temperatura mais baixa, 140 °C, enquanto que as outras amostras começaram a reduzir em torno de 180 °C. As quatro amostras reduzem de CuO para Cu_2O e então de Cu_2O para Cu^0 . Esse comportamento é bem conhecido e esperado da literatura [58]. A amostra contendo o padrão de CeO_2 é a única em que as nanopartículas de Cu ficaram em um estado totalmente reduzido após tratamento em 400 °C. As amostras Cu/A30 e Cu/B70 apresentaram 95% de Cu metálico em 400 °C, sendo que a amostra Cu/A30 apresentou 5% de CuO , enquanto que na amostra Cu/B70 os outros 5% eram de Cu_2O . A amostra Cu/B30 é a que menos reduziu em 400 °C, sendo composta por 80% de Cu metálico e 20% de Cu_2O . Uma possível explicação para a presença de átomos de oxigênio vizinhos aos átomos de Cu durante redução à 400 °C pode estar associada a interação das nanopartículas com o suporte de CeO_2 . Como as amostras de CeO_2 sintetizadas possuem maior área de superfície específica que o padrão comercial de CeO_2 (Tabela 4.1), espera-se que essa interação seja realçada nesse caso. Além disso, não pode-se descartar uma mudança na forma das nanopartículas de Cu com o tratamento realizado, conforme observado na literatura para sistemas semelhantes [37]. A mudança da forma da nanopartícula de Cu pode ocasionar uma maior área de contato entre a nanopartícula e o suporte, explicando as diferenças observadas.

Durante resfriamento de 400 °C para 250 °C ou 150 °C em atmosfera de CO, as amostras permaneceram estáveis com relação ao estado de oxidação do Cu, com exceção da amostra Cu/A30. Apesar da incerteza associada ao ajuste realizado, a amostra Cu/A30 apresentou um indicativo de queda na fração metálica e de aumento na fração de Cu_2O durante os resfriamentos. Para verificar este fato, foram analisados espectros a cada 2 min de medida nesse intervalo de tempo, os quais apresentaram a mesma tendência. Além disso, a amostra apresenta este efeito nos dois resfriamentos realizados. Esse efeito pode ser explicado por vários fatores, sendo um deles devido à

forte interação entre a nanopartícula metálica e o suporte (efeito SMSI). Por causa do efeito SMSI, a capacidade da nanopartícula metálica de adsorver quimicamente o CO diminui devido a interação com o suporte [33]. Como a reação de oxidação de CO ocorre na superfície da nanopartícula metálica, espera-se uma redução na atividade catalítica, em relação a mesma amostra sem o efeito SMSI. Para verificar a ocorrência do efeito SMSI, uma investigação mais detalhada será realizada futuramente.

Durante a reação de oxidação de CO em 250 °C, todas as amostras apresentaram oxidação dos átomos de Cu. A amostra Cu/A30 oxidou mais rapidamente, possuindo a maior fração de CuO e Cu₂O dentre todas as amostras durante a reação. Já a amostra Cu/B70, apesar de apresentar o mesmo estado final que as amostras Cu/B30 e Cu/CeO₂ Padrão, é a amostra que oxida mais lentamente. Para a reação de oxidação de CO em 150 °C, observa-se que todas as amostras possuem a mesma fração de CuO ao longo da reação. Porém, as amostras Cu/A30 e Cu/B30 possuem uma menor fração de Cu metálico entre as amostras. Assim como em 250 °C, a amostra Cu/B70 foi a amostra que oxidou mais lentamente.

A partir dos resultados de espectrometria de massas, observa-se que a amostra com maior reatividade é a amostra Cu/B70. O suporte dessa amostra possui a maior área de superfície específica dentre as quatro amostras de CeO₂ utilizadas (Tabela 4.1). Conforme explicado no capítulo 2, uma maior área de superfície específica indica um maior número de sítios ativos em comparação à mesma amostra, porém com uma área de superfície específica menor. Assim, uma maior área de superfície específica indica uma maior atividade catalítica. Além disso, a partir do trabalho prévio do grupo realizado [25] (Tabela 4.1) pode-se inferir que provavelmente a amostra B70 apresenta a maior fração de Ce (III) em 400 °C, uma vez que as frações de Ce(III) no caso das amostras como preparadas são diferente daquelas obtidas em [25] mas a mesma tendência é observada na comparação entre as diferentes amostras. Como a adsorção do oxigênio durante oxidação de CO ocorre nas vacâncias de oxigênio do suporte de CeO₂ [29], uma maior população de vacâncias de oxigênio favorece um aumento na atividade catalítica da amostra. Ainda, as nanopartículas de Cu suportadas sobre a amostra B70 permaneceram na forma metálica durante um tempo maior durante a reação. Como essa reação ocorre em sítios metálicos [28], espera-se que essa amostra apresente maior reatividade. Todos esses fatores explicam a alta reatividade da amostra Cu/B70 se comparada com as outras amostras. As amostras A30 e B30 possuem essencialmente a mesma área de superfície específica. As nanopartículas de Cu suportadas sobre a amostra A30 foram as que apresentaram uma maior taxa de oxidação. Assim, seria esperada uma menor atividade dessa amostra em relação à amostra Cu/B30, que durante toda a reação apresenta um maior número de sítios metálicos disponíveis. Uma razão para a amostra Cu/A30 possuir maior reatividade pode estar na presença de defeitos da rede cristalina das nanopartículas de Cu, conforme discutido na interpretação dos dados

de XRD. A amostra contendo o padrão comercial apresenta uma reatividade semelhante a amostra Cu/A30. Porém, conforme explicado na análise de espectrometria de massas, após normalizar os resultados obtidos pela massa de Cu e CeO₂ utilizada na medida, é esperado que essa reatividade diminua em relação as outras amostras. Durante a reação de oxidação as nanopartículas de Cu suportadas sobre o padrão possuem a mesma fração metálica que as nanopartículas de Cu suportadas sobre a amostra B30. Ainda, o estado de oxidação das nanopartículas de Cu está diretamente ligado à interação dessas nanopartículas com o suporte de CeO₂. Assim, para compreender completamente a diferença na reatividade das amostras para a reação de oxidação de CO, é necessário um estudo sobre como o suporte se modifica durante a reação a partir, por exemplo, de medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo na borda L₃ do Ce.

Os resultados obtidos indicam que a reatividade dos catalisadores para a reação de oxidação do CO aumenta para o CeO₂ sintetizado em comparação com o CeO₂ comercial. Além disso, a população de vacâncias de oxigênio no suporte está diretamente relacionada a reatividade observada e esse parâmetro pode ser facilmente controlado através da síntese das nanopartículas e redução em atmosfera de CO [25]. Também observa-se que o suporte deve apresentar grande área de superfície específica para obtenção de alta reatividade dos catalisadores. As nanopartículas de Cu no estado Cu⁰ são mais ativas que nanopartículas com ligações Cu-O e isso também influencia na reatividade dos sistemas. Dessa forma, foi possível controlar a reatividade de catalisadores de Cu/CeO₂ através da variação dos parâmetros utilizados na síntese do suporte de CeO₂.

5. CONCLUSÃO

As amostras de Cu/CeO₂ sintetizadas foram estudadas com as técnicas de TEM, XRD, espectrometria de massas e XANES *in situ* resolvido no tempo durante reação de oxidação de CO. A partir da técnica de TEM, foi possível observar que todas as amostras apresentam duas populações de nanopartículas de Cu, com diâmetros médios de (7 ± 2) nm e (20 ± 5) nm. Com a análise dos difratogramas de XRD foram identificadas as fases CuO, CeO₂, Ce(OH)₃ e NaCl, presentes nas amostras. A partir da técnica de espectrometria de massas foi possível obter a reatividade de cada amostra. A amostra Cu/B70 se mostrou a mais reativa enquanto que a amostra Cu/B30 apresentou a menor reatividade na reação de oxidação de CO. Medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo na borda K do Cu permitiram o estudo das mudanças das propriedades eletrônicas e estruturais das amostras durante a reação de oxidação de CO, essa técnica possibilita a melhor caracterização para catalisadores disponível atualmente no Brasil. Assim, observa-se que a área de superfície específica do suporte, fração de Cu metálico e população de vacâncias de oxigênio no suporte de CeO₂ desempenham papel importante na reação de oxidação de CO. Além disso, foi possível observar que as nanopartículas de Cu oxidam durante reação de oxidação de CO mas podem ser reutilizadas após tratamento adequado.

Para um estudo mais aprofundado de como as propriedades do suporte alteram a reatividade das amostras de Cu/CeO₂ para a reação de oxidação do CO, serão realizadas futuramente mais algumas análises. Por exemplo, o refinamento Rietveld deve ser empregado nos difratogramas obtidos, a fim de obter a concentração de cada fase presente. Com isso será possível, por exemplo, retirar a influência do NaCl na massa das amostras e normalizar os valores obtidos para a reatividade de cada amostra. Além disso, devem ser realizadas medidas de TEM nas amostras após o tratamento, a fim de verificar possíveis alterações na morfologia das nanopartículas após o tratamento aplicado. Um estudo detalhado sobre as causas da oxidação das nanopartículas de Cu/A30 durante o resfriamento em atmosfera redutora, também deve ser realizado. Além disso, o estudo das mudanças eletrônicas e estruturais do suporte de CeO₂ durante o tratamento realizado através da técnica de XANES *in situ* resolvido no tempo na borda L₃ do Ce deve ser realizado.

O conhecimento das propriedades estruturais e eletrônicas de materiais é de extrema importância em muitas áreas do conhecimento científico. Sendo assim, o conhecimento de técnicas avançadas que permitam a análise de materiais a nível atômico é essencial para quem deseja trabalhar nessa linha de pesquisa, seja na indústria ou no meio acadêmico. Dessa forma, essa área do conhecimento necessita da presença

de engenheiros físicos qualificados, com experiência no tema. Em especial, o uso de radiação síncrotron é fundamental para avanços significativos nessa área. Vale ressaltar que o trabalho apresentado é continuação de outros dois trabalhos de mesma autoria [25, 36], ambos publicados durante iniciação científica da autora.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. J. JACOB, Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press , 1999.
- [2] P. NOVELLI, K. MASARIE, P. TANS e P. LANG, “Recent Changes in Atmospheric Carbon Monoxide,” *Science*, vol. 263, n. 5153, pp. 1587-1590, 1994.
- [3] O. SYKES e E. WALKER, “The neurotoxicology of carbon monoxide - Historical perspective and review,” *Cortex*, vol. 74, pp. 440-448, 2016.
- [4] K. N. RAO, P. BHARALI, G. THRIMURTHULU e B. REDDY, “Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation.,” *Catalysis Communications*, vol. 11, pp. 863-866, 2010.
- [5] P. ARUN, B. RANJITH e S. SHIBLI, “Control of carbon monoxide (CO) from automobile exhaust by a dealuminated zeolite supported regenerative MnCo₂O₄ catalyst,” *Environmental Science & technology*, vol. 47, pp. 2746-2753, 2013.
- [6] G. Rothenberg, Catalysis, Concepts and Green Applications, John Wiley & Sons, 2015.
- [7] M. E. Davis e R. J. Davis, Fundamentals of chemical reaction engineering, McGraw-Hill Higher Education, 2003.
- [8] W. D. Callister Jr. e D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 8ª ed., John Wiley & Sons, 2009.
- [9] S. OMAYE, “Metabolic Modulation of Carbon Monoxide Toxicity,” *Toxicology*, vol. 180, pp. 139-150, 2002.
- [10] L. PROCKOP e R. CHICHKOVA, “Carbon Monoxide Intoxication: An updated review,” *Journal of the Neurological Science*, vol. 262, pp. 122-130, 2007.
- [11] BRASIL, *Resolução/CONAMA nº 003 de 28 de junho de 1990*, Diário Oficial da União, 22 de agosto de 1990, Seção I.
- [12] UNIÃO EUROPEIA, *Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de maio de 2008. Relativa a qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.*, Jornal Oficial da União Europeia, 11 de junho de 2008..
- [13] BRASIL, *Lei nº 8.723 de 28 de outubro de 1993. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências.*, Diário Oficial da União, 29 de outubro de 1993..

- [14] UNIÃO EUROPEIA, *Diretiva 2010/75/EU do Parlamento Europeu e do Conselho de 24 de novembro de 2010. Relativa às emissões industriais (prevenção e controle integrados da poluição).*, Jornal Oficial da União Europeia, 17 de dezembro de 2010..
- [15] “The Orange County Register,” [Online]. Available: <http://www.ocregister.com/2014/10/03/goertzen-japanese-show-car-and-a-smog-check-lead-to-catalytic-converter-confusion/>. [Acesso em 18 07 2017].
- [16] Ş. C. BOBARU, “High-pressure STM studies of oxidation catalysis.” (Tese de Doutorado), Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Leiden University, 2006.
- [17] F. GAO, S. MCCLURE, Y. CAI, K. GATH, Y. WANG, M. CHEN, Q. GUO e D. GOODMAN, “CO oxidation trends on Pt-group metals from ultrahigh vacuum to near atmospheric pressures: A combined in situ PM-IRAS and reaction kinetics study,” *Surface Science*, vol. 603, pp. 65-70, 2009.
- [18] A. TROVARELLI, “Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials.”, *Catalysis Review*, vol. 38, n. 4, pp. 439-520, 1996.
- [19] E. MURRAY, T. TSAI e S. BARNETT, “A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode,” *Nature*, vol. 400, pp. 649-651, 1999.
- [20] B. CHOUDHURY e A. CHOUDHURY, “Ce³⁺ and Oxygen Vacancy Mediated Tuning of Structural and Optical Properties of CeO₂ Nanoparticles.”, *Materials, Chemistry and Physics*, vol. 131, pp. 666-671, 2012.
- [21] X. C. Zheng, S. H. Wu, S. P. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang e W. P. Huang, “The preparation and catalytic behavior of copper–cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 283, pp. 217-223, 2005.
- [22] C. Sun, H. Liab e L. Chenab, “Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 8475-8505, 2012.
- [23] M. BREYSSE, M. GUENIN, B. CLAUDEL e J. VERON, “Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation by Cerium Dioxide: II. Microcalorimetric Investigation of Adsorption and Catalysis.”, *Journal of Catalysis*, vol. 28, pp. 54-62, 1973.
- [24] T. X. T. Sayle, F. Caddeo, X. Zhang, T. Sakthivel e S. Das, “Structure–Activity Map of Ceria Nanoparticles, Nanocubes, and Mesoporous Architectures,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, pp. 7287-7295, 2016.

- [25] G. B. Della Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenuti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. S. Poletto e F. Bernardi, "Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide ($\text{CeO}_2\text{-x}$, $0 < x < 0.5$) nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 1102-1112, 2017.
- [26] M. CARGNELLO, V. DOAN-NGUYEN, T. GORDON, R. DIAZ, E. STACH, G. RAYMOND, P. FORNASIERO e C. MURRAY, "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts.," *Science*, vol. 341, n. 6147, pp. 771-773, 2013.
- [27] S. ZHANG, W. HUANG, X. QIU, B. LI, X. ZHENG e S. WU, "Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation," *Catalysis Letters*, vol. 80, n. 1-2, pp. 41-46, 2002.
- [28] G. JERNIGAN e G. SOMORJAI, "Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: Metallic Copper, Copper (I) Oxide and Copper (II) Oxide - A surface Science and Kinetic Study," *Journal of Catalysis*, vol. 147, pp. 567-577, 1994.
- [29] A. P. Jin, S. Y. Jiang, J. Q. Lu e M. F. Luo, "Study of catalytic activity at the CuO–CeO₂ interface for CO oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n. 19, pp. 21605-61610, 2010.
- [30] S. ZENG, Y. WANG, S. DING, J. SATTTLER, E. BORODINA, L. ZHANG, B. WACKHUUSEN e H. SU, "Active sites over CuO/CeO₂ and inverse CeO₂/CuO catalysts for preferential CO oxidation," *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 301-311, 2014.
- [31] A. MARTÍNEZ-ARIAS, D. GAMATTA, M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, X. WANG, J. HANSON e J. RODRIGUEZ, "Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂," *Journal of Catalysis*, vol. 240, pp. 1-7, 2006.
- [32] A. S. Thill, A. S. Kilian e F. Bernardi, "The key role played by metallic nanoparticles on the ceria reduction," *Submetido para publicação*.
- [33] S. J. TAUSTER, "Strong Metal-Support Interactions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 20, n. 11, pp. 389-394, 1987.
- [34] S. Bernal, J. Calvino, M. Cauqui, J. Gatica, C. Cartes, J. Omil e J. Pintado, "Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect," *Catalysis Today*, vol. 77, n. 4, pp. 385-406, 2003.
- [35] W. T. Figueiredo, "Elucidation of catalytic events at atomic level in $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$

x/CeO₂ (0 < x < 1) nanoparticles applied to the reverse water-gas shift (RWGS) reaction,” (Dissertação de Mestrado), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2017.

- [36] L. Matte, A. Kilian, L. Luza, M. Alves, J. Morais, D. Baptista, J. Dupont e F. Bernardi, “Influence of the CeO₂ Support on the Reduction Properties of Cu/CeO₂ and Ni/CeO₂ Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 45, pp. 26459-26470, 2015.
- [37] C. LU, W. CHANG e M. WEY, “CuO/CeO₂ catalysts prepared with different cerium supports for CO oxidation at low temperature,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, pp. 512-518, 2013.
- [38] M. Konsolakis, “The role of Copper-Ceria interactions in catalysis science: recent theoretical and experimental advances,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 198, pp. 49-66, 2016.
- [39] D. WILLIAMS e C. CARTER, *Transmission Electron Microscopy, Second Edition ed.*, vol. Part 1: Basics, Springer, 2000.
- [40] “A descoberta da Célula,” [Online]. Available: <http://estudodavida.no.comunidades.net/a-descoberta-da-celula>. [Acesso em 11 06 2017].
- [41] R. EGERTON, *Physical Principles of Electrons Microscopy*, Springer, 2005.
- [42] T. WEN e K. KRISHNAN, “Thermal Stability and Morphological Transformations of Au core–Co shell Nanocrucibles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 14838-14842, 2010.
- [43] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.
- [44] B. B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*, Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 1954.
- [45] E. Hoffmann e V. Stroobant, *Mass Spectrometry: principles and application*, 3^a ed., Wiley, 2007.
- [46] “How it Works: From Blood Sample to Results,” Hemavault Labs, 21 08 2014. [Online]. Available: <https://labdothemavudotcom.wordpress.com/2014/08/21/how-it-works-from-blood-sample-to-results/>. [Acesso em 04 07 2017].
- [47] P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, Wiley, 2011.

- [48] F. Bernardi, “Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados,”(Tese de Doutorado), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [49] J. REHR e R. ALBERS, “Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 3, pp. 621-654, 2000.
- [50] J. CEZAR, N. SOUZA-NETO, C. PIAMONTEZE, E. TAMURA, F. GÁRCIA, E. CARVALHO, R. NEUESCHWANDER, A. RAMOS, H. TOLENTINO, A. CARNEIRO, N. MASSA, M. MARTÍNEZ-LOPE, J. ALONSO e J. ITIÉ, “Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxide,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 17, pp. 93-102, 2010.
- [51] J. A. Rodríguez, J. C. Hanson e P. J. Chupas, *In-situ characterization of heterogeneous catalysts*, John Wiley & Sons, 2013.
- [52] B. RAVEL e M. NEWVILLE, “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 12, pp. 537-541, 2005.
- [53] D. Koningsberger, B. Mojet, G. van Dorssen e D. Ramaker, “XAFS spectroscopy: Fundamental Principles and Data Analysis,” *Topics in Catalysis*, pp. 143-155, 2000.
- [54] M. BREINTBACH, D. BATHEN e H. SHMIDT-TRAUB, “Effect of Ultrasound on Adsorption and Desorption Processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 5635-5646, 2003.
- [55] S. REGE, R. YANG e C. CAIN, “Desorption by Ultrasound: Phenol on Activated Carbin and Polymeric Resin,” *AIChE Journal*, vol. 44, n. 7, pp. 1519-1528, 1998.
- [56] M. MOGENSEN, N. SAMMES e G. TOMPSETT, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria,” *Solid State Ionics*, n. 129, pp. 63-94, 1999.
- [57] J. ROTHE, J. HORNES, H. BÖNNEMANN, W. BRIJOUX e K. SIEPEN, “In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation during the Formation of Colloidal Copper,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 6019-6023, 1998.
- [58] X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim e J. A. Rodriguez, “Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide: Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxide,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 13667-13673, 2004.