



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

GESIANE PINHA DE SOUSA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E DE CÉRIA SUPORTADAS EM
SÍLICA MESOPOROSA E SUA POTENCIAL APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO
PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO (PrOx-CO)**

**CAMPINAS
2019**

GESIANE PINHA DE SOUSA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E DE CÉRIA SUPORTADAS EM
SÍLICA MESOPOROSA E SUA POTENCIAL APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO
PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO (PrOx-CO)**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Mestra em Química na área de Química Inorgânica**

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali

**O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna
Gesiane Pinha de Sousa e orientada pelo Prof. Dr. Italo Odone Mazali.**

**CAMPINAS
2019**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

So85s Sousa, Gesiane Pinha de, 1992-
Síntese de nanopartículas de ouro e de céria suportadas em sílica mesoporosa e sua potencial aplicação na oxidação preferencial de monóxido de carbono (PrOx-CO) / Gesiane Pinha de Sousa. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Italo Odone Mazali.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Oxidação preferencial de CO. 2. Ouro. 3. Óxidos de cério. 4. SBA-15. 5. Catálise heterogênea. I. Mazali, Italo Odone, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of gold and ceria nanoparticles supported on mesoporous silica and its potential application in the preferential oxidation of carbon monoxide (PrOx-CO)

Palavras-chave em inglês:

Preferential CO oxidation

Gold

Cerium oxide

SBA-15

Heterogeneous catalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Italo Odone Mazali [Orientador]

Pablo Sebastian Fernandez

Mathias Strauss

Data de defesa: 21-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9846-6524>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6654140882065395>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Italo Odone Mazali (Orientador)

Prof. Dr. Pablo Sebastian Fernandez (Instituto de Química - Unicamp)

Dr. Mathias Strauss (LNNano - CNPEM)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **Gesiane Pinha de Sousa**, aprovada pela Comissão Julgadora em 21 de fevereiro de 2019.

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Marinês e José, aos meus irmãos,
Jessé e Italo, e ao meu namorado
Esdras**

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Marinês e José, aos meus irmãos, Jessé, Italo, Ed Marlon e Edward, à minha tia Marisete, aos meus avós, Angelino (*in memorian*), Maria (*in memorian*) e Diva (*in memorian*), por todo apoio e carinho.

Ao meu namorado, Esdras, por todo seu amor, apoio e compreensão, bem como à sua família, principalmente, ao Esdras, Regiane, Henry e Emily.

Ao professor Italo Odone Mazali pela orientação e por todo o apoio dado durante a realização deste trabalho e ao professor Fernando Sigoli por suas contribuições e sugestões.

Às alunas de doutorado Tanna Fiuza e Danielle Gonçalves, e à professora Daniela Zanchet, pelos ensaios catalíticos e discussão dos resultados.

Aos alunos de doutorado Leandro e Djalma, e ao professor Oswaldo Luiz Alves pela disponibilização do seu laboratório para as análises de área superficial e análise termogravimétrica.

Ao professor Matthieu Tubino pela disponibilização do seu laboratório para as análises de DRS, bem como ao aluno Diogo Gálico pela realização das mesmas.

À aluna Luana Ferreira da Costa e ao professor Marco Aurelio Zezzi Arruda pelas análises de ICP-OES.

Ao Dr. Érico Teixeira Neto, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos técnicos do Instituto de Química pelas análises e pelo seu excelente trabalho, em especial à Deborah Simoni, Douglas Soares, Milene Martins, Sônia Fanelli, Cláudia Martelli, Anderson Pedrosa e Raquel Miller.

Aos meus parceiros do laboratório LMF, que ajudaram imensamente durante a realização deste trabalho, com discussões científicas, dicas, sugestões e análises, principalmente à Cristine e ao Isaías, bem como à Josiane, Flávia, Diogo, Naiara, Lanousse, Filipe, Raul, Laura, Rafael (Charlão) e Gilmar.

A minha grande amiga Isabela Diogenis por estar ao meu lado em todos os momentos e que acompanhou de perto todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Jaciara, Isaías e Eupídio pelo companheirismo, amizade, pelas conversas descontraídas e científicas. À minha amiga Ana Paula, que mesmo estando longe, sempre está presente em minha vida.

Ao Instituto de Química, à Universidade Estadual de Campinas e ao LNNano pela disponibilização de sua infraestrutura.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Este trabalho reporta a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro e de céria suportadas em uma matriz mesoporosa de sílica e a investigação do emprego de tais materiais como catalisadores para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PrOx-CO). A sílica mesoporosa SBA-15 foi escolhida como suporte para estabilizar as nanopartículas, a fim de evitar sua sinterização e controlar sua distribuição de tamanho. A SBA-15 foi sintetizada em meio ácido, através do processo sol-gel. A partir disso, obteve-se dois grupos de amostras. No primeiro grupo, a céria foi depositada nos poros da SBA-15 através do método de decomposição metalorgânica (*MOD*), sendo que foram obtidas amostras com diferentes teores de CeO₂ utilizando a técnica de sucessivos ciclos de impregnação e decomposição (CIDs). Em seguida, as nanopartículas de ouro foram depositadas através do método de deposição-precipitação (DP), sob ação da temperatura em meio básico. No segundo grupo de amostras, inicialmente, os grupos silanóis da SBA-15 foram funcionalizados com um líquido iônico, e, em seguida, as nanopartículas de Au foram sintetizadas através da redução do precursor de ouro promovida por dois diferentes agentes redutores. Por fim, depositou-se a céria pelo método *MOD*. Os poros da sílica promoveram controle efetivo do tamanho das nanopartículas (4 - 9 nm para Au e 2 - 4 nm para CeO₂). No entanto, no segundo grupo de amostras, após a síntese da céria, ocorreu a sinterização das nanopartículas de Au. As amostras foram caracterizadas por XRD, fisissorção de N₂, TEM, EDS, ICP-OES, XRF, DRS, Espectroscopia Raman e por sua atividade catalítica na reação de PrOx-CO. Esta reação tem o objetivo de reduzir o teor de CO do fluxo gasoso (através da sua oxidação a CO₂) proveniente da reforma a vapor (*Steam Reforming*), a fim de se obter gás hidrogênio com maior grau de pureza. Visto que a reação de PrOx-CO é realizada em atmosfera rica em H₂, os catalisadores utilizados devem apresentar alta seletividade para a oxidação de CO e evitar reações competitivas, como a oxidação do H₂. Além disso, é desejável promover a reação em baixas temperaturas. Um dos mecanismos da reação de PrOx-CO envolve o fornecimento de oxigênio (O*) da matriz cristalina do óxido a fim de se promover a oxidação do CO adsorvido/ativado no metal. Visto que o CeO₂ trata-se de um óxido redutível, o mesmo pode contribuir para a reação catalítica através de tal mecanismo. Já o ouro é responsável pela adsorção de CO e pela resposta catalítica a baixas temperaturas através da interação óxido/metal.

Neste trabalho, a amostra contendo 5 CIDs de céria e Au (sintetizado por DP) apresentou melhor atividade catalítica. Verificou-se que o aumento do número de ciclos de impregnação e decomposição melhorou a conversão de CO até certo ponto, no entanto, também promoveu a redução substancial da área superficial, o que provavelmente, dificultou o acesso dos gases de reação (H_2 , CO, O_2) aos sítios ativos do catalisador.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of supported gold and ceria nanoparticles in mesoporous silica and the study of its catalytic activity towards the preferential oxidation of carbon monoxide (PrOx-CO). SBA-15 was chosen as a silica mesoporous to stabilize the nanoparticles in order to avoid their sintering and to control their size distribution. SBA-15 was synthesized in acidic media by the sol-gel process. Then, two groups of samples were prepared. In the first one, ceria was deposited within the pores of SBA-15 through impregnation-decomposition cycles (IDC) using the metalorganic decomposition method (MOD), from which, samples with different CeO₂ contents were obtained. Then, gold nanoparticles were synthesized by the deposition-precipitation method (DP), under controlled temperature and pH 11. In the second group of samples, primarily, the surface of SBA-15 was modified using an ionic liquid, and then, the Au nanoparticles were synthesized using two different reducing agents. Finally, the ceria was deposited by the *MOD* method. Silica pores promoted effective control of nanoparticle size (4 - 9 nm for Au and 2 - 4 nm for CeO₂). However, in the second group of samples, after the ceria synthesis, the Au nanoparticles undergone sintering. The samples were characterized by XRD, N₂, TEM, EDS, ICP-OES, XRF, DRS, Raman spectroscopy and by their catalytic activity for PrOx-CO. This reaction is used to decrease the CO content (through its oxidation to CO₂) from steam reforming streams, yielding higher purity H₂. Since PrOx-CO is carried out in rich H₂ atmosphere, the catalysts used must present high selectivity towards CO oxidation, in order to avoid competitive side reactions such as H₂ oxidation. Besides that, it is desirable to promote the reaction at low temperatures. One of the mechanisms for PrOx-CO involves the oxygen supply (O*) from the crystalline lattice of the oxide, in order to promote the oxidation of the CO adsorbed on the metal. Since CeO₂ is a reducible oxide, it can contribute to the catalytic reaction through such a mechanism. Moreover, gold is responsible for CO adsorption and catalytic activity at low temperatures through the oxide / metal interaction. In this work, the sample containing 5 IDCs of ceria and Au (synthesized by DP) showed better catalytic activity. The increase in the number of cycles of impregnation and decomposition improved CO conversion to a certain extent, however, it also promoted a substantial reduction of the surface area, which probably hindered the access of the reaction gases (H₂, CO, O₂) to the active sites of the catalyst.

Lista de Figuras

Figura 1: Consumo de energia em porcentagem, em diferentes regiões, a partir de diferentes fontes energéticas ¹	18
Figura 2: Funcionamento de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC). ⁴	21
Figura 3: Representação dos processos de obtenção e purificação do gás hidrogênio. ¹⁰ ...	23
Figura 4: Atividade catalítica de diferentes metais, na reação de PrOx-CO, em diferentes temperaturas. ²²	24
Figura 5: Representação da estrutura cristalina do óxido cério (a) estequiométrico, e (b) com uma vacância de oxigênio na rede. As imagens foram obtidas através do programa Vesta ³⁵	28
Figura 6: Defeitos do tipo frenkel de um óxido do tipo MX ₂ . ³⁶	29
Figura 7: Representação da estrutura porosa da SBA-15: os mesoporos são hexagonalmente ordenados e interligados por microporos e pequenos mesoporos. As paredes da sílica não estão representadas.	32
Figura 8: Esquematização do ensaio catalítico (sem representação da etapa de redução).44	
Figura 9: Reações de (a) hidrólise e (b) condensação de um alcóxido de silício, em meio ácido. ⁶²	46
Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 em campo escuro.	47
Figura 11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da SBA-15.....	47
Figura 12: Parte do mecanismo da reação de deposição-precipitação por NaOH em um suporte de óxido de cério ⁶³	48
Figura 13: Difratograma de raios X das amostras SBA-15, Au _(DP) /S15 e Au _(DP) /(y)CeO ₂ /S15, e de padrões de ouro e de céria.	49
Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em campo claro das amostras (a) Au _(DP) /S15 (energia filtrada em 50 eV), (c) Au _(DP) /(2)CeO ₂ /S15 (energia filtrada em 25 eV), e em campo escuro das amostras (e) Au _(DP) /(5)CeO ₂ /S15, (g) Au _(DP) /(8)CeO ₂ /S15 e as respectivas (b, d, f, h) distribuições de tamanho das nanopartículas de ouro	51
Figura 15: Mapeamento químico da amostra Au _(DP) /(5)CeO ₂ /S15 obtido a partir de EDS. ..	52
Figura 16: (a) Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução da amostra Au _(DP) /(5)CeO ₂ /S15. Na região quadriculada realizou-se um (b) aumento de 4x para visualização dos planos cristalinos da céria.	53
Figura 17: F(R) em função do comprimento de onda para as amostras Au _(DP) /S15 e Au _(DP) /(y)CeO ₂ /S15.....	53

Figura 18: (a) $F(R)$ em função do comprimento de onda para os suportes óxidos $(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$.	
(b) $(F(R).h\nu)^2$ em função da energia em $h\nu$. O <i>band gap</i> do CeO_2 foi encontrado por extrapolação da porção linear de cada gráfico.....	54
Figura 19: Espectroscopia Raman das amostras $(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$	55
Figura 20: Isotermas de fisissorção de N_2 (77K) para as amostras SBA-15, $(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$	56
Figura 21: Tipos de histerese ⁴⁶	57
Figura 22: Análise termogravimétrica da SBA-15 impregnada com uma solução de hexanoato de cério em hexano a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$	59
Figura 23: Síntese do 1-metil-3-[(3-trimetoxissilano)-n-propil]-imidazólio ⁵⁵	61
Figura 24: (a) Funcionalização da SBA-15 com Imi^+Cl^- . (b) Troca iônica entre íons cloreto e íons tetracloroaurato presentes na sílica funcionalizada.	62
Figura 25: Espectro de ^{29}Si -NMR das amostras SBA-15 e $\text{Cl}^-\text{Imi}^+\text{S15}$	63
Figura 26: Espectro de ^{13}C -NMR da amostra $\text{Cl}^-\text{Imi}^+\text{S15}$	63
Figura 27: Isotermas sorção/dessorção de N_2 , a 77 K das amostras SBA-15 e $\text{Cl}^-\text{Imi}^+\text{S15}$	64
Figura 28: Curvas de perdas de massa em função da temperatura para as amostras SBA-15 e $\text{Imi}^+\text{S15}$	65
Figura 29: Microscopias e distribuição de tamanho das amostras do tipo $\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{Imi}^+\text{S15}$ sintetizadas utilizando-se o (a) boridreto de sódio e o (b) complexo borano morfolina como agentes redutores.....	66
Figura 30: DRX da amostra $\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{Imi}^+\text{S15}$ sintetizada por redução das nanopartículas de ouro com o complexo borano morfolina.	67
Figura 31: (a, d, e) Micrografias da amostra $(5)\text{CeO}_2/\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{S15}$. Mapeamento químico de (b) cério e de (c) ouro na amostra $(5)\text{CeO}_2/\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{S15}$. Em (d) é possível observar as nanopartículas de CeO_2 no interior dos poros da SBA-15, e em (e) observa-se a aglomeração das nanopartículas de ouro na superfície externa da SBA-15 após a deposição de 5 CIDs de CeO_2	68
Figura 32: (a, c, e, g) Conversão de CO %; (b, d, f, h) conversão de O_2 , e (i, j, k, l) seletividades a CO_2 durante os dois ciclos catalíticos, das amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$ e $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ ($y = 2, 5$ e 8), respectivamente.....	71
Figura 33: (a, b) Produção de CO_2 (em mol) (c, d) consumo de O_2 (em mol) (d,e) consumo de CO (em mol); por mol de ouro e por mol de céria, respectivamente.....	74
Figura 34: Produção de CO_2 , consumos de O_2 e CO por área metálica.....	76
Figura 35: Microscopias eletrônicas de transmissão das amostras (a) $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$, (b) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$, (c) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e (d) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ após a catálise.	77

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de células a combustível. ⁴	20
Tabela 2: Lista de reagentes empregados no trabalho.....	35
Tabela 3: Propriedades de textura das amostras SBA-15, Au _(DP) /S15, (y)CeO ₂ /S15 e Au _(DP) / (y)CeO ₂ /S15.	58
Tabela 4: Quantidade de ouro e de céria (em mol por grama de catalisador), obtidos por ICP- OES e XRF, respectivamente.	60
Tabela 5: Deslocamentos químicos da análise ¹ H-NMR para a molécula Imi ⁺ Cl ⁻ , utilizando-se o DMSO-d ₆ como solvente. Os hidrogênios estão indicados na molécula livre ao lado da tabela. ⁷⁰	61
Tabela 6: Propriedades texturais das amostras SBA-15 e Cl ⁻ Imi ⁺ S15.	64

Lista de Abreviaturas

- BET – Brunauer-Emmet-Teller
- BJH – Barret-Joyner-Halenda
- CCP – Empacotamento cúbico compacto
- CFC – Cúbico de face centrada
- CID – Ciclo de impregnação e decomposição
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DP – Deposição precipitação
- FC – Célula a combustível, do inglês *Fuel Cell*
- JCDPS – Comissão Mista para Padrões de Difração de Pó (do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)
 - L-H – Langmuir-Hinshelwood
 - M-kV – Mars Van-Krevelen
 - MCM-41 – *Mobil Composition of Matter - 41*
 - MOD – Decomposição metalorgânica
 - OCS – Capacidade de estoque de oxigênio, do inglês *Oxygen Storage Capacity*
 - PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*
 - PEM, PEMFC – Célula a combustível de membrana de troca de prótons, do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*
 - PGM – Metais do grupo da platina, do inglês *Platinum Group Metals*
 - PrOx-CO – Oxidação preferencial do monóxido de carbono, do inglês *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide*
 - S15, SBA-15 – *Santa Barbara Amorphous Material-15*
 - TCD – Detector de condutibilidade térmica, do inglês *Thermal Conductivity Detector*
 - TOX – Oxidação de CO, do inglês *Total Oxidation of CO*
 - WGSR, WGS – Reação de deslocamento do gás d'água, do inglês *Water Gas Shift Reaction*
 - R-WGS – Reação de deslocamento do gás d'água reversa, do inglês *Reverse Water Gas Shift Reaction*

Lista de Símbolos

M - Metal

O^* – Oxigênio proveniente das vacâncias do óxido redutível

■ – Vacância do óxido redutível

X_{CO} – Consumo de CO em porcentagem

X_{O_2} – Consumo de O_2 em porcentagem

S_{CO_2} – Seletividade a CO_2

E_g – Energia de *band gap*

• - Uma única carga positiva

' - Uma única carga negativa

O_o^x – Átomo de oxigênio no sítio do ânion da estrutura cristalina (sem carga residual)

Ce_{Ce}^x – Átomo de cério no sítio do metal da estrutura cristalina (sem carga residual)

$v_o^{\bullet\bullet}$ - Vacância de oxigênio (carga residual 2+)

Ce'_{Ce} - Íon Ce(III) em um sítio do metal da estrutura cristalina (carga residual -1)

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	18
1.1 – Consumo mundial de energia e impactos ambientais.....	18
1.2 – Células a combustível.....	19
1.3 - Gás hidrogênio – produção e purificação.....	21
1.4 – Catalisadores utilizados em PrOx-CO e mecanismos de reação.....	24
1.6 - Óxido de Cério.....	27
1.5 – Suportes porosos à base de sílica e síntese de nanopartículas <i>in situ</i>	30
2 - OBJETIVOS	34
2.1 – Objetivo geral.....	34
2.2 – Objetivos específicos.....	34
3 - Procedimento experimental	35
3.1 - Lista de reagentes.....	35
3.2 – Síntese da sílica mesoporosa (SBA-15).....	36
3.3 – Síntese de ouro e céria nos poros da SBA-15.....	36
3.3.1 – Síntese de Au _(DP) /(y)CeO ₂ /S15.....	37
3.3.2 – Síntese de (y)CeO ₂ /Au _(Red) /S15.....	38
3.4 – Métodos de caracterização.....	39
3.4.1 – Isotermas de fisissorção de N ₂ a 77 K.....	39
3.4.2 – Difração de raios X (XRD).....	40
3.4.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	40
3.4.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF).....	40
3.4.5. Espectroscopia de Emissão Óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	41
3.4.6. Espectroscopia Raman.....	41
3.4.7. Espectrofotometria de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS).....	42

3.4.8. Análise termogravimetria (TGA).....	42
3.4.9. Ressonância magnética nuclear (NMR)	42
3.5 – Teste Catalítico – PrOx-CO.....	43
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 - Síntese da SBA-15	45
4.2 – Síntese e caracterização das amostras Au _(DP) /(y)CeO ₂ /S15.....	48
4.3 - Síntese e caracterização das amostras (y)CeO ₂ /Au _(Red) /S15.....	60
4.4 – Teste catalítico com as amostras Au _(DP) /(y)CeO ₂ /S15	69
5 - CONCLUSÕES.....	78
6 - REFERÊNCIAS.....	80

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Consumo mundial de energia e impactos ambientais

A maior parte da energia consumida mundialmente (cerca de 80 %) é proveniente de combustíveis não renováveis, tais como o carvão, gás natural e petróleo¹ (Figura 1).

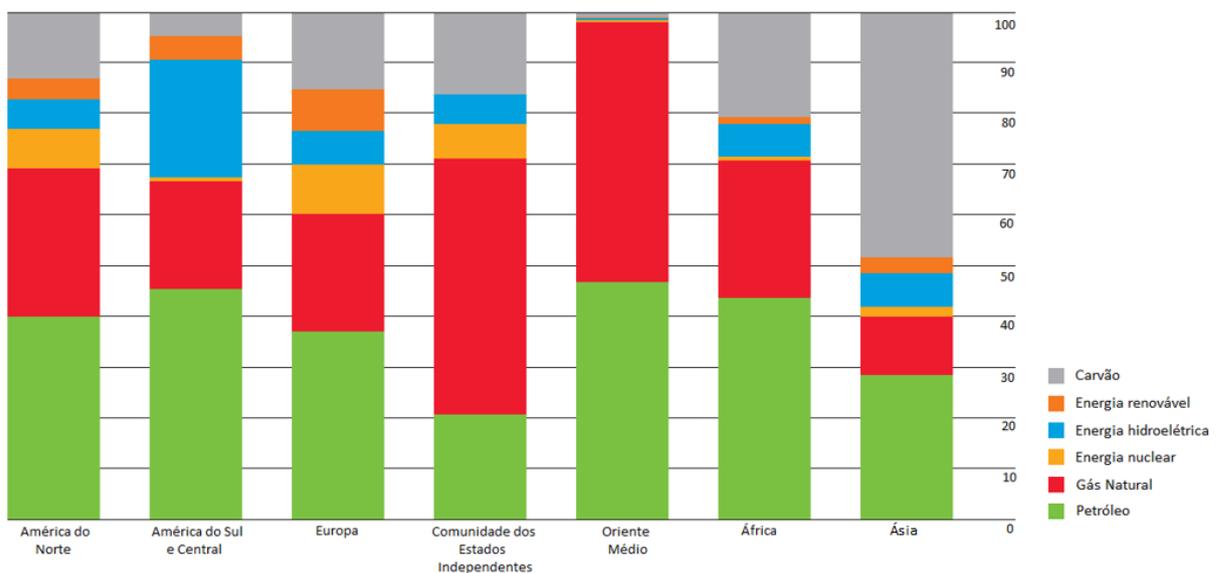


Figura 1: Consumo de energia em porcentagem, em diferentes regiões, a partir de diferentes fontes energéticas¹.

A queima de combustíveis fósseis aumenta a poluição atmosférica através da liberação de compostos orgânicos voláteis (COVs), fuligem e material particulado, óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre. Após processos oxidativos, estes dois últimos compostos levam a acidificação e deterioração do solo através da chuva ácida, levando a alteração da vegetação e afetando a vida aquática. Além disso, os poluentes atmosféricos podem gerar problemas respiratórios na população. Os recursos hídricos também podem ser afetados, por exemplo, em acidentes de derramamento de petróleo no mar, ou até mesmo a partir do descarte indevido de resíduos de perfuração do petróleo.²

A queima de combustíveis fósseis traz um sério problema ambiental relacionado à emissão de dióxido de carbono na atmosfera. O CO₂ é um gás emitido

para a atmosfera tanto em ciclos naturais como pela ação humana e seu tempo de vida na atmosfera é de pouco mais de um século. O aumento de CO₂ na atmosfera leva a intensificação do efeito estufa terrestre, resultando em um aumento da temperatura média global, fenômeno chamado de aquecimento global. Dentre os impactos ambientais comumente atribuídos a este fenômeno, têm-se: redução da cobertura de gelo da Terra; aquecimento da água do mar que pode ameaçar a vida marinha e reduzir os recifes oceânicos; aumentos dos níveis dos mares; aumento de precipitações em várias regiões; e climas extremos.²

Devido à tal cenário global, o desenvolvimento de tecnologias de produção de energia a partir de fontes renováveis torna-se primordial para a sustentabilidade ambiental. Dentre tais fontes, pode-se citar: energia solar, eólica, geotérmica, maremotriz, biomassa e hidrogênio proveniente de fontes renováveis.³

O hidrogênio tem sido apontado como uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis, visto que a sua queima leva à produção de vapor de água, em vez da emissão de gases de efeito estufa e outros poluentes. Além disso, seu emprego em células a combustível tem sido estudado, devido à eficiência energética de tais dispositivos e à não emissão de gases tóxicos.⁴

1.2 – Células a combustível

As células a combustível (FC, do inglês *Fuel Cells*) são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. Em contraste com as baterias, nas células a combustível, os reagentes consumidos são fornecidos ao sistema continuamente, e são armazenados na parte externa da FC.⁴

Tais células, possuem dois compartimentos, o anodo, no qual ocorre uma reação de oxidação, e o catodo, no qual ocorre uma reação de redução. Usualmente, utiliza-se os gases hidrogênio e oxigênio para geração de energia. O H₂ é oxidado no anodo e o O₂ é oxidado no catodo. Visto que o produto final é a água, as células a combustível são consideradas dispositivos que promovem a produção de energia limpa.⁴

A carga elétrica gerada durante as reações de oxirredução, é transportada através de um circuito externo, possibilitando seu uso para diversos fins. Além disso, o eletrólito é o responsável pelo equilíbrio de cargas na FC, e sua natureza varia de acordo com o tipo da célula, conforme descrito na Tabela 1.⁴

Tabela 1: Tipos de células a combustível.⁴

Tipo	Eletrólito	Temperatura de Operação (° C)	Reações no anodo e catodo
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (90 – 100 %)	160 - 220	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
Alcalina (AFC)	KOH (30 – 50 %)	< 100	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$ $1/2 O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$
Membrana de Troca de Prótons (PEMFC)	Membrana de Nafion®	60 - 120	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
Metanol Direto (DMFC)	Membrana de Nafion®	60 - 120	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ $3/2 O_2 + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 3 H_2O$
Óxido Sólido (SOFC)	ZrO ₂	800 - 1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
Carbonato Fundido (MFCF)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	600 - 800	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$ $1/2 O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

Dentre as FCs citadas na Tabela 1, a célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) tem se destacado devido à sua eficiência energética e à possibilidade de designs compactos. Dentre as possíveis áreas de aplicação das células PEM, têm-se: (a) o setor de transportes (carros, ônibus, etc); (b) aplicações estacionárias, como em geradores elétricos (c) e dispositivos eletrônicos portáteis (celulares, laptops, etc).⁵

Na Figura 2, esquematizou-se o funcionamento da PEMFC, no qual, após a oxidação do H₂ no anodo, os íons H⁺ são deslocados para o catodo através da membrana, que, embora seja permeável aos prótons, não permite a passagem dos

elétrons. Os eletrodos utilizados nas células PEM normalmente são compostos de grafite decorado com nanopartículas de platina.⁵

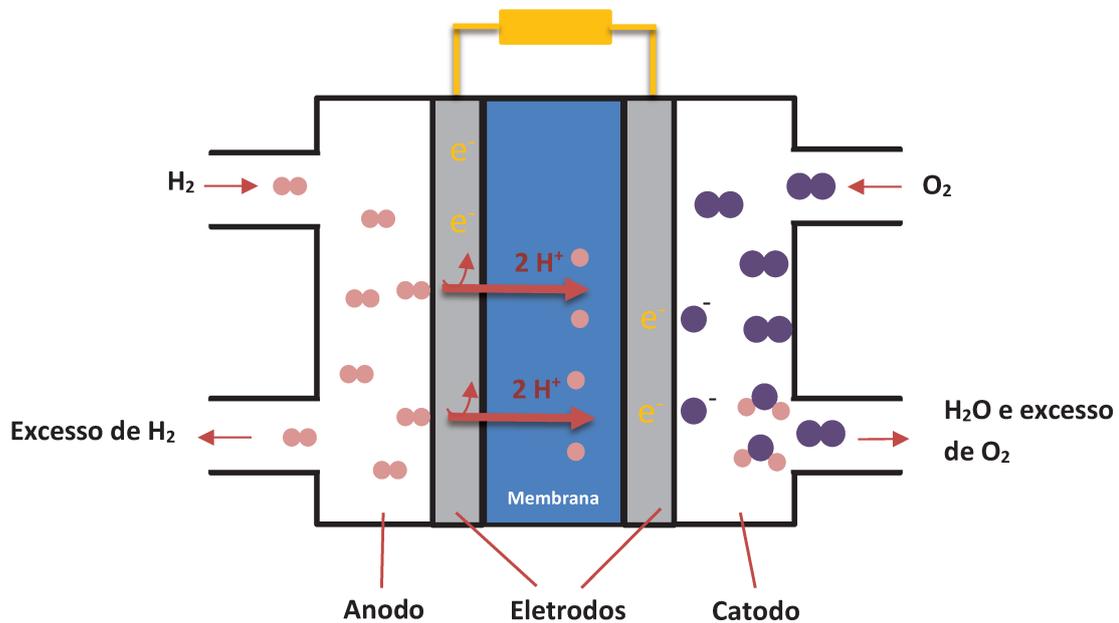


Figura 2: Funcionamento de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC).⁴

Quanto maior a temperatura de operação da FC, menor o grau de pureza do H_2 exigido para o bom funcionamento da célula. Por exemplo, as células PEM suportam até 50 ppm de CO como impureza. Já, as células PAFC, admitem um fluxo gasoso de H_2 contendo cerca de 1 – 2 % de CO.⁴

1.3 - Gás hidrogênio – produção e purificação

A queima do gás hidrogênio leva à produção de vapor de água, em vez da emissão de poluentes.⁶ Dentre as aplicações do H_2 em alguns setores industriais, pode-se destacar seu uso como reagente em processos de hidrogenação (ex.: síntese de metanol e de amônia, no processamento do petróleo, etc), combustível para foguetes; gás refrigerante em geradores elétricos; como combustível em FC's, entre outros.^{6,7}

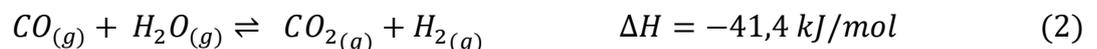
O hidrogênio não é uma fonte primária de energia, ou seja, não é encontrado naturalmente em grandes quantidades, sendo necessária sua produção

industrial. Dentre os processos utilizados na produção de hidrogênio tem-se os que utilizam combustíveis fósseis como material de partida, tais como a Reforma a Vapor (*Steam Reforming*), a oxidação parcial de hidrocarbonetos, a reforma autotérmica e a pirólise de hidrocarbonetos. Além disso, têm-se métodos que utilizam fontes renováveis, tais como a biomassa (através do processo de fermentação, e a partir de biossíntese realizada por algas e bactérias em certas condições); ou através de *Water Splitting*, tais como nos processos de eletrólise, termólise e fotoeletrólise.⁸

Dentre os citados, o processo industrial mais utilizado para a obtenção de H₂ é a reforma a vapor, na qual hidrocarbonetos reagem com vapor de água produzindo uma mistura gasosa de H₂ e CO, conforme a Equação 1.⁹



A mistura H₂/CO (que é o produto obtido na reforma a vapor) é chamada de gás d'água (*water gas*) e contém, geralmente, 10% de CO. No entanto, para determinados usos industriais, como na síntese de amônia, é necessária a obtenção de H₂ com maior grau de pureza, pois o monóxido de carbono envenena os catalisadores industriais. Desta forma, com o intuito de purificar o gás hidrogênio, a reação do deslocamento do gás d'água (do inglês, *Water Gas Shift Reaction*, WGS) é comumente empregada, na qual o CO reage com vapor de água formando CO₂ e H₂, conforme a Equação 2. Em seguida, o CO₂ é removido através de um tratamento alcalino ou por metanação. A reação WGS ocorre, respectivamente, em dois estágios: *High Temperature Shift* – 310 a 450 °C; e *Low Temperature Shift* – 150 a 200 °C) e promove a redução dos teores de CO para uma faixa de 0,5 - 1,5%.⁹



O gás hidrogênio purificado pela reação WGS ainda possui teores excedentes de CO para a operação das células a combustível do tipo PEMFCs, nas quais valores abaixo de 50 ppm são mais adequados. Esta limitação decorre do fato de que a platina (material que faz parte do eletrodo da célula) adsorve fortemente o CO em baixas temperaturas, havendo perda de sua atividade catalítica. Desta forma, para redução do teor de CO para valores ainda menores (≥ 10 ppm) pode-se utilizar

a oxidação preferencial de monóxido de carbono (do inglês, *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide*, PrOx-CO).

O esquema de produção e purificação do gás hidrogênio encontra-se na Figura 3.¹⁰



Figura 3: Representação dos processos de obtenção e purificação do gás hidrogênio.¹⁰

Na reação de PrOx-CO um catalisador idealmente seletivo, converte o CO em CO₂, conforme a Equação 3. Juntamente com a oxidação do CO, outras reações podem ocorrer devido à diversidade de gases presentes no fluxo gasoso (H₂, CO, H₂O e CO₂), dentre as quais têm-se: a reação de deslocamento do gás d'água (eq. 2) direta e inversa (R-WGS); a reação de oxidação do gás hidrogênio (eq. 4); a metanação (eq. 5 e 6); e o desproporcionamento do monóxido de carbono (eq. 7). As reações desejáveis são aquelas que convertem CO em CO₂, tais como as reações WGS (eq. 2), e oxidação de CO (eq. 3). É interessante destacar que a reação WGS proporciona também a produção de mais gás hidrogênio. As reações indesejáveis são aquelas que consomem hidrogênio, tais como a R-WGS e metanação, além do desproporcionamento do CO que gera deposição de carbono sobre o catalisador.¹¹



1.4 – Catalisadores utilizados em PrOx-CO e mecanismos de reação

Nas duas primeiras patentes relacionadas ao processo de oxidação seletiva de CO em um fluxo gasoso de hidrogênio (concedidas à *Engelhard Corporation*, em 1965), os catalisadores desenvolvidos possuíam uma fase metálica (platina, rutênio ou ródio) dispersa sobre um suporte óxido (alumina; diatomito, que é uma rocha sedimentar porosa de SiO₂; sílica gel; etc).^{12,13}

Desde então, na literatura encontram-se vários estudos de novos catalisadores para PrOx-CO. Dentre as fases metálicas mais estudadas pode-se destacar a platina^{14,15,16}, o paládio¹⁷, e o irídio¹⁷, pertencentes ao grupo da platina (PGM, do inglês *Platinum Group Metals*), como também os metais cobre^{18,19} e ouro^{11,20,21}. A faixa de temperatura na qual ocorre o máximo de conversão de CO de alguns catalisadores para PrOx-CO encontram-se na Figura 4.²²

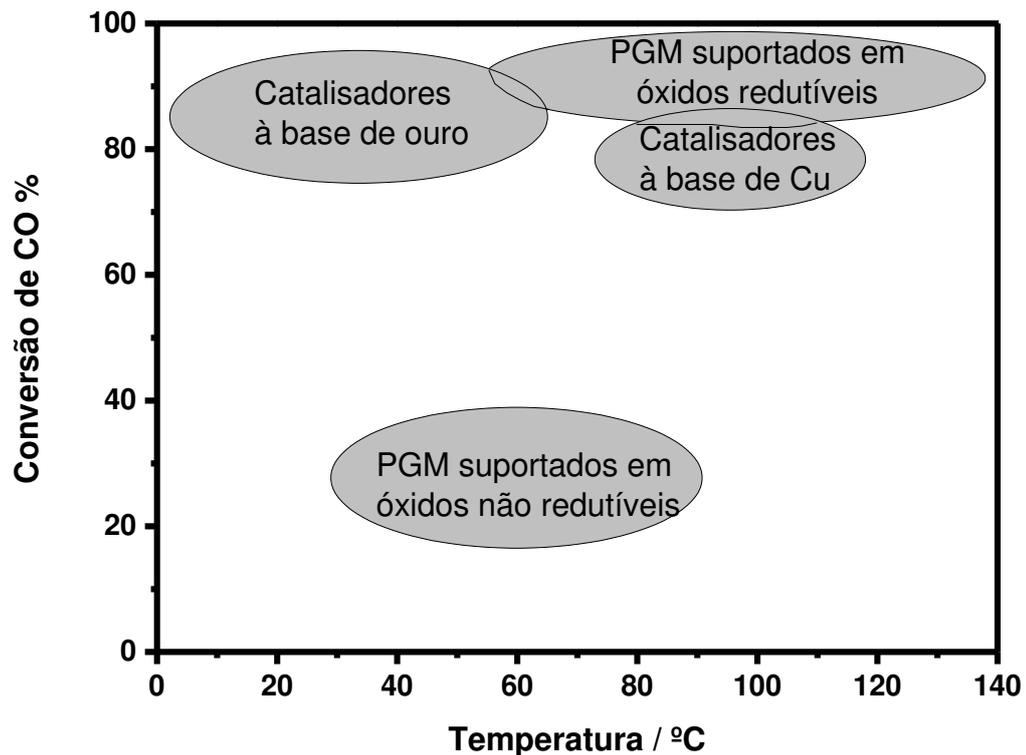


Figura 4: Atividade catalítica de diferentes metais, na reação de PrOx-CO, em diferentes temperaturas.²²

Um catalisador ideal para PrOx-CO deve apresentar as seguintes características: presença de regiões de contato direto entre o óxido e o metal²²; em geral, pequenas nanopartículas metálicas (< 10 nm) exibem melhor atividade

catalítica; o metal escolhido deve ser capaz de adsorver CO; o teor de óxido utilizado normalmente varia entre 10 – 40 %, havendo, geralmente, um teor ideal que leva à máxima conversão de CO; é desejável que a máxima conversão de CO ocorra em baixas temperaturas ($\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)²².

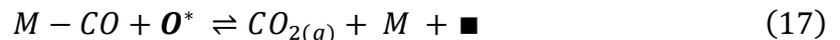
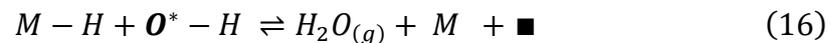
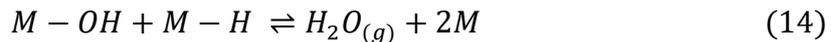
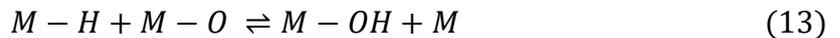
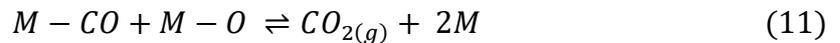
O ouro tem sido bastante explorado desde que Haruta reportou sua atividade catalítica na reação de oxidação de CO (TOX, do inglês *Total Oxidation of CO*) em baixas temperaturas, quando suportado sobre os óxidos Fe_2O_3 , Co_3O_4 e NiO .²³ Laguna et al (2004) também observaram a redução da temperatura de conversão de CO na presença de Au, a partir de estudos com nanocatalisadores constituídos de nanopartículas de ouro suportadas em uma matriz do tipo $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$, sintetizada a partir de co-precipitação, para a reação de PrOx-CO . O suporte $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ apresentou uma conversão máxima de CO de 98 %, a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a deposição de ouro, o catalisador manteve o mesmo valor de conversão máxima de CO %, porém, em menores temperaturas ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹¹. A atividade catalítica em baixas temperaturas é interessante para a oxidação preferencial do CO, a fim de se promover a purificação do gás H_2 , com menor gasto energético.

Os suportes óxidos estudados para a reação de PrOx-CO podem ser classificados como não redutíveis (MgO , Al_2O_3 e SiO_2) e redutíveis (CeO_2 , TiO_2 , FeO_x , etc). Os óxidos não redutíveis possuem baixa capacidade de adsorver O_2 , sendo esta uma etapa determinante da reação. Em contrapartida, os óxidos redutíveis exibem melhor adsorção de O_2 , possivelmente nas vacâncias de sua estrutura cristalina.²⁴

O tipo de suporte óxido utilizado para PrOx-CO afeta diretamente o mecanismo da reação. Catalisadores constituídos de metais nobres suportados em óxidos não redutíveis e redutíveis seguem o mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)^{25,26}, no qual ambos os reagentes competem pelos mesmos sítios ativos de um catalisador. Aplicando-se o modelo de L-H em PrOx-CO , primeiramente os gases CO, O_2 e H_2 se adsorvem (ou são ativados) no metal, e posteriormente há a formação dos produtos CO_2 e H_2O (Equações 8-14)¹⁶.

Os catalisadores compostos por metais nobres suportados em óxidos redutíveis, também seguem o mecanismo de Mars-Van Krevelen (M-vK). Mars e Van-Krevelen²⁷, realizaram estudos cinéticos de reações de oxidação proporcionadas pelo óxido de vanádio sobre algumas substâncias orgânicas (benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno) e propuseram um mecanismo de reação no qual o oxigênio da rede cristalina do catalisador atua na oxidação do reagente, e o oxigênio do fluxo gasoso é

o responsável por reoxidar a superfície do catalisador. Neste sentido, aplicando-se o modelo M-vK em PrOx-CO, o primeiro passo da reação trata-se da adsorção dos gases CO, e H₂ na fase metálica, de maneira similar ao mecanismo L-H. No entanto, os produtos CO₂ e H₂O são gerados com a participação do oxigênio (O*) da rede cristalina do óxido redutível (Equações 15-18)¹⁶. A Equação 15, retrata um fenômeno de *spillover*²⁸, no qual espécies formadas pela adsorção em uma superfície "A" são transportadas para uma superfície "B", sendo que, sob as mesmas condições, tais espécies não seriam formadas normalmente sobre a superfície "B". No caso considerado, a espécie "H" é formada apenas pela adsorção de H₂ na fase metálica, que em seguida, é transportada por *spillover* para a rede cristalina do óxido (O*), com posterior formação de água. Conforme mostrado na Equação 18, o óxido redutível é oxidado novamente através do fluxo de oxigênio de alimentação da reação.¹⁶



Legenda

M = Metal

O* = Oxigênio proveniente das vacâncias do óxido redutível.

■ = Vacância (do óxido redutível)

Dentre os óxidos redutíveis, o desempenho catalítico de nanocalisadores à base de céria tem se destacado. Por exemplo, Mariño et al²⁹ sintetizaram nanopartículas de metais nobres (platina, irídio e platina) em diferentes suportes (CeO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃, MgO), e observaram que a platina suportada em céria (Pt/CeO₂) demonstrou melhor desempenho em baixas temperaturas. Em outro estudo empregando-se metais de transição (Co, Cr, Cu, Ni, Zn) suportados em

diferentes óxidos, Mariño et al³⁰ observaram que o nanocatalisador CuO/CeO₂ apresentou atividade catalítica comparável ao sistema Pt/CeO₂.

Huang et al avaliaram a atividade catalítica de amostras à base de irídio suportados em diferentes óxidos (CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ e MgO), e observaram que o catalisador suportado em céria apresentou maior conversão de CO em baixas temperaturas³¹.

Devido à sua importância como suporte catalítico, a seguir, informações características a respeito do óxido de cério serão discutidas.

1.6 - Óxido de Cério

O óxido de cério, também conhecido como céria, foi descoberto em 1803, pelos cientistas Jakob Berzelius e Wilhelm Hisinger na Suécia, e por Martin Heinrich Klaproth na Alemanha, simultaneamente.³²

O óxido de cério(IV) é um sólido iônico de coloração branca (quando puro)³³, que apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m), na qual os cátions Ce(IV) apresentam empacotamento cúbico de face centrada (CFC) e os ânions O²⁻ se arranjam numa estrutura cúbica compacta (CCP) (Figura 5 (a)). Os ânions apresentam número de coordenação igual a quatro e ocupam sítios tetraédricos e os cátions exibem número de coordenação igual a oito e ocupam sítios cúbicos.³⁴

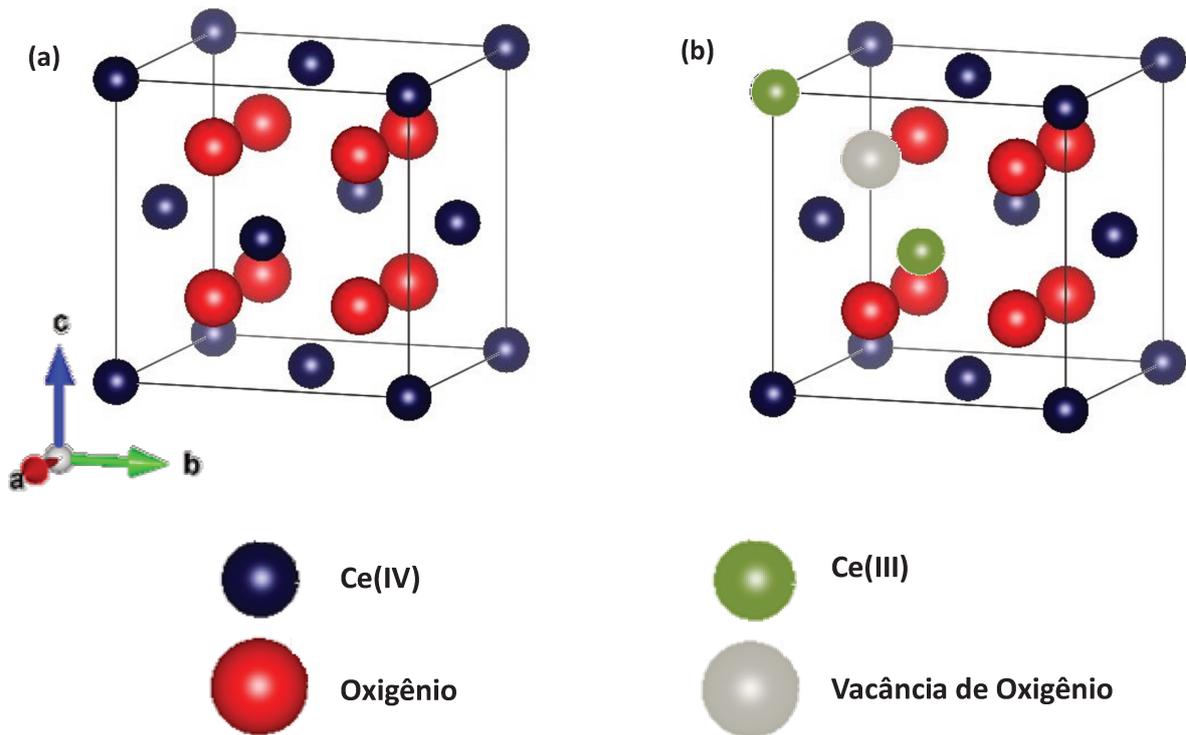


Figura 5: Representação da estrutura cristalina do óxido cério **(a)** estequiométrico, e **(b)** com uma vacância de oxigênio na rede. As imagens foram obtidas através do programa Vesta³⁵.

Sólidos iônicos cristalinos, como o óxido de cério, podem apresentar defeitos cristalinos intrínsecos. Por exemplo, os defeitos Schottky são caracterizados por vacâncias estequiométricas simultâneas de cátion e ânion, mantendo a neutralidade eletrônica. Logo, na céria, um defeito Schottky gera vacâncias simultâneas de um cátion Ce(IV) e dois ânions O^{2-} .

Os defeitos Frenkel são relativamente mais comuns, e ocorrem quando um íon desloca-se da sua posição na rede cristalina e passa a ocupar um interstício vazio. Geralmente, tais defeitos ocorrem com os cátions, por apresentarem menor raio. No entanto, na estrutura de fluorita, o defeito Frenkel do tipo ânion intersticial é mais favorecido porque o O^{2-} apresenta número de coordenação menor em relação ao cátion, e também devido à presença de sítios cúbicos vazios disponíveis para a acomodação dos ânions, conforme representado na Figura 6.³⁶

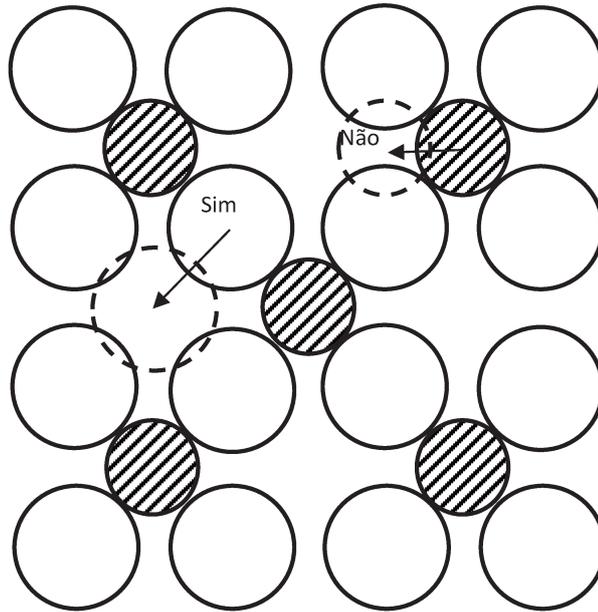
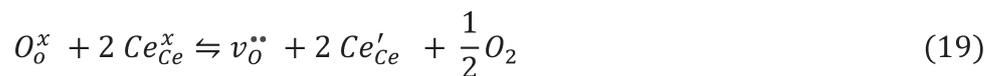


Figura 6: Defeitos do tipo frenkel de um óxido do tipo MX_2 .³⁶

A céria é um sólido não estequiométrico, pois pode exibir fórmula química variável do tipo CeO_x ($1,714 \leq x \leq 2$, para a estrutura de fluorita).³⁷ Para que haja um equilíbrio de cargas eletrônicas, cada vacância de oxigênio da estrutura leva a redução de dois íons Ce(IV) para Ce(III), conforme equação 19, segundo a notação de Kröger-Vink [Figura 5(b)]³⁴.



As reações de oxirredução que envolvem o par Ce(IV)/Ce(III) são reversíveis de acordo com a atmosfera (reduzora ou oxidante) em que o sólido encontra-se submetido. Em atmosfera redutora, a céria possui capacidade de liberar oxigênio para o meio (gerando vacâncias em sua rede cristalina e sendo reduzido reversivelmente para Ce(III)), como também, em atmosfera oxidante, pode estocar oxigênio na sua rede cristalina sendo oxidado novamente a Ce(IV). Neste sentido, diz-se que a céria tem capacidade de estoque de oxigênio (OSC, do inglês *oxygen storage capacity*).³⁸

Dentre as aplicações da céria pode-se destacar: (a) fase ativa em produtos de polimento (principalmente para vidros);³⁹ (b) catalisadores automotivos, a fim de se

reduzir a emissão de gases tóxicos tais como NO_x e CO durante a etapa de exaustão de motores de combustão interna;⁴⁰ (c) constituinte de vidros como agente oxidante do Fe(II) para Fe(III), pois este último tem uma coloração amarelada mais suave comparado à cor azulada do primeiro;³⁹ (d) eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC) para transporte de íons O^{2-} .⁴¹ Na literatura encontram-se pesquisas sobre o uso da céria em protetores solares, devido à sua absorção na região do ultra-violeta⁴²; suporte catalítico para determinadas reações, tais como, WGS⁴³, PrOx-CO^{29,30}, combustão de COV's⁴⁴, oxidação do metano⁴⁵; entre outros.

1.5 – Suportes porosos à base de sílica e síntese de nanopartículas *in situ*

Uma das maiores preocupações quanto ao uso de nanopartículas na catálise é a prevenção da sua sinterização a fim de evitar a perda de atividade catalítica. Dentre os métodos preventivos para se evitar tal processo, têm-se: (1) síntese de nanopartículas suportadas em matrizes inertes e termicamente estáveis⁴⁶ (2) síntese de estruturas core-shell, contendo uma fase metálica (*core*) encapsulada por um óxido (*shell*).⁴⁷

As matrizes mais utilizadas como suportes para catálise heterogênea são sílica, alumina e estruturas à base de carbono. Os óxidos de magnésio, de titânio, de zircônio, de zinco e as zeólitas geralmente são utilizados em aplicações específicas.⁴⁶

Geralmente, a sílica é utilizada como suporte em processos catalíticos que utilizam temperaturas medianas (≈ 300 °C).⁴⁶ Além de ser inerte, e apresentar estabilidade térmica, a sílica possui uma estrutura porosa que pode ser modelada a partir de diferentes procedimentos de síntese, levando-se à formação de materiais com diferentes áreas superficiais.

A presença de uma estrutura porosa no suporte catalítico é uma característica desejável, dado que isso permite o controle do tamanho das nanopartículas, e dificulta sua sinterização pelo mecanismo de amadurecimento de Ostwald (do inglês, *Ostwald Ripening*).

Os poros do suporte podem ser classificados de acordo com seu tamanho. Quando um material apresenta poros de tamanho ≤ 2 nm, é considerado microporoso; entre 2 – 50 nm, é considerado mesoporoso; e (c) ≥ 50 nm é classificado como macroporoso.⁴⁸

Dentre os suportes mesoporosos à base de sílica mais estudados, pode-se destacar a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*) e a SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous-15*). Ambos apresentam estrutura de mesoporos cilíndricos em arranjo hexagonal simétrico (semelhante à um favo de mel); e pertencem ao grupo espacial $p6mm$.⁴⁶

A MCM-41 foi primeiramente sintetizada por cientistas da *Mobil Oil Corporation*, em 1992. O tamanho dos poros pode variar entre 1,5 nm até 10,0 nm; a área superficial geralmente é superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a espessura das paredes pode admitir valores entre 1,0 – 1,5 nm.⁴⁹

Já a SBA-15 faz parte de uma família de sílicas mesoporosas sintetizada por Zhao e colaboradores, na qual, copolímeros anfifílicos (como o Pluronic® P-123) atuam como *template* da estrutura porosa. Variando-se fatores tais como temperatura e composição da solução, a SBA-15 pode apresentar as seguintes propriedades: tamanho de poros entre 4,6 até 10 nm (sem uso de co-solventes orgânicos durante a síntese), sendo que o diâmetro pode ser expandido até 30 nm (com uso de co-solventes orgânicos); área superficial BET entre $690 - 1040 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; volumes de poro até $2,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; e espessura das paredes entre 3 - 6 nm (sendo mais espessa que a da MCM-41).⁵⁰ O polímero *template* da estrutura porosa pode permanecer inserido nas paredes da sílica, de forma que, durante a etapa de calcinação para remoção do *template*, ocorre a formação de microporos e de pequenos mesoporos que conectam os poros entre si (com tamanhos entre 1 – 3 nm). A quantidade de poros que interconectam a estrutura é reduzida com o aumento de tratamentos térmicos, sendo que um aquecimento até 1000° C seria capaz de removê-los totalmente do material.

Na Figura 7 esquematizou-se a estrutura porosa da SBA-15.^{46,51}

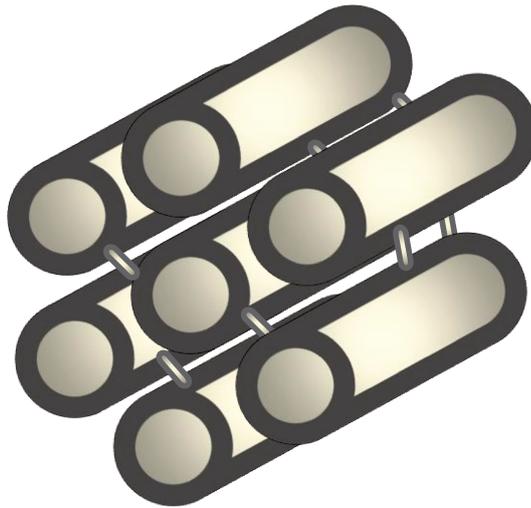


Figura 7: Representação da estrutura porosa da SBA-15: os mesoporos são hexagonalmente ordenados e interligados por microporos e pequenos mesoporos. As paredes da sílica não estão representadas.

Dentre as rotas químicas para síntese *in situ* de nanopartículas em suportes porosos pode-se destacar: deposição-precipitação; co-precipitação; impregnação; e deposição por redução.^{52,53}

O método de deposição-precipitação foi primeiramente reportado por Haruta, que desenvolveu a técnica para a síntese de nanopartículas de ouro⁵⁴. O precursor metálico é solubilizado em um solvente adequado e o pH da solução é ajustado (utilizando-se normalmente NaOH ou uréia) para haver a formação do hidróxido do metal apenas na superfície do suporte (sem haver formação de precipitado na solução). Após centrifugação ou filtração, o sólido é submetido à uma etapa de calcinação para decomposição do hidróxido, gerando-se o metal desejado.

No método de impregnação, a solução contendo o precursor metálico é preparada com o mínimo de solvente necessário para a sua solubilização e é colocada em contato com o suporte. O volume de solução utilizado pode ser equivalente ao volume dos poros do suporte (*incipient wetness impregnation*) ou superior ao volume poroso do suporte (*wet impregnation*). A formação da fase metálica é realizada através de tratamento térmico em atmosfera oxidante ou redutora.⁵²

Na co-precipitação induz-se a precipitação simultânea do suporte e do metal. Devido à presença de substâncias não comuns à síntese do suporte, tal procedimento pode levar à formação de uma estrutura porosa não tão ordenada.⁵³

No método de deposição por redução (*reductive deposition*), utiliza-se um agente redutor para promover a redução (próxima à superfície do suporte) de espécies

precursoras presentes em uma solução. Os agentes redutores normalmente utilizados são boridreto de sódio (NaBH_4), hidrazina, etilenoglicol e ácido ascórbico⁵². O NaBH_4 é um forte agente redutor, porém, é bastante higroscópico. Como alternativa ao seu uso, têm-se substâncias análogas, como o complexo borano morfolina ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BNO}$), que se trata de um agente redutor mais brando e menos higroscópico.

Para a síntese de nanopartículas de óxidos pode-se empregar o método *MOD* (decomposição de precursores metalorgânicos) associado à estratégia de *CIDs* (ciclos de impregnação-decomposição). No método *MOD* um composto metalorgânico que se encontra impregnado em um suporte é decomposto termicamente havendo a formação do óxido desejado. A impregnação do suporte com um composto metalorgânico e sua posterior decomposição térmica caracteriza um CID, cuja ação pode ser realizada repetidas vezes com uma mesma amostra levando à síntese de um material contendo uma quantidade y de ciclos de impregnação-decomposição. Realizando-se sucessivos ciclos de impregnação e decomposição controla-se o tamanho e teor das nanopartículas.³⁸

Por fim, a versatilidade do suporte mesoporoso pode ser aumentada a partir da modificação superficial da sílica através da funcionalização dos grupos silanois.⁴⁶ Os líquidos iônicos podem ser utilizados como agentes funcionalizantes, dado que seus grupos orgânicos funcionais conferem maior reatividade à superfície da sílica. Em seguida, nanopartículas metálicas ou bimetálicas podem ser sintetizadas pelo método de deposição por redução.^{55,56}

2 - OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a atividade catalítica de nanopartículas de ouro e de céria suportadas na SBA-15 frente a reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PrOx-CO).

2.2 – Objetivos específicos

- Sintetizar a sílica mesoporosa SBA-15 através do processo sol-gel;
- Promover a modificação superficial da SBA-15 com o cloreto de 1-metil-3-[(3-trimetoxissilano)-n-propil]-imidazólio;
- Sintetizar nanopartículas de ouro suportadas na SBA-15 através do método de deposição-precipitação;
- Sintetizar nanopartículas de ouro suportadas na SBA-15 funcionalizada através do método de deposição por redução, utilizando-se dois agentes redutores: boroidreto de sódio e complexo borano morfolina;
- Sintetizar nanopartículas de óxido de cério suportadas na SBA-15 e na SBA-15 funcionalizada através do método de deposição metalorgânica (*MOD*) utilizando ciclos de impregnação e decomposição (*CIDs*);
- Avaliar a atividade dos catalisadores na reação de PrOx-CO.

3 - Procedimento experimental

3.1 - Lista de reagentes

Na Tabela 2 estão descritos os reagentes utilizados neste trabalho, os quais foram utilizados sem purificação prévia, com exceção do tolueno e o etanol.

O tolueno foi seco utilizando-se peneira molecular de 3 Å, que foi ativada em mufla a 600 °C, por 12 h, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A porcentagem m V⁻¹ entre a peneira molecular e o volume de tolueno foi de 10 g por 100 mL.

O etanol foi seco utilizando-se o hidreto de cálcio anidro como agente secante e, em seguida, foi coletado por destilação.

Tabela 2: Lista de reagentes empregados no trabalho.

Reagente	Fórmula química	Pureza	Marca
Pluronic P-123	(C ₃ H ₆ O.C ₂ H ₄ O) _x	5800 ^a	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	36,5-38 %	Synth
Ácido clorídrico	HCl	37 %	Merck
Tetraetilortossilicato	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	98 %	Sigma-Aldrich
1-metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	99 %	Sigma-Aldrich
3-cloropropiltrimetoxissilano	C ₆ H ₁₅ O ₃ SiCl	≥97 %	Sigma-Aldrich
Tolueno	C ₇ H ₈	99,5 %	Synth
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,5 %	Synth
Hexano	C ₇ H ₁₆	P. A.	Planta Piloto Unicamp
Ácido tetracloroáurico triidratado	HAuCl ₄ .3H ₂ O	99,9 %	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	97 %	Synth
2-etilhexanoato de cério	C ₂₄ H ₄₅ CeO ₆	12 % de Ce	Strem Chemicals
Complexo Borano Morfolina	C ₄ H ₁₂ BN	95 %	Sigma-Aldrich
Boroidreto de sódio	NaBH ₄	99 %	Sigma-Aldrich
Ácido Nítrico	HNO ₃	69 %	Merck
Ácido Fluorídrico	HF	48 %	Merck

^a Massa molar do Pluronic P-123 (g mol⁻¹);

3.2 – Síntese da sílica mesoporosa (SBA-15)

Utilizando-se um béquer de 500 mL, cerca de 5,0 g de Pluronic P-123 foram dissolvidos em 187,5 mL de solução aquosa de HCl 1,6 mol L⁻¹, sob agitação magnética vigorosa durante 2 h e em banho de silicone a 40 °C. A seguir, 11,38 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) foram colocados em um funil de adição, e gotejou-se lentamente o TEOS ao meio reacional. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 8 min. O sistema foi tampado com vidro de relógio e mantido sob condições estáticas a 40 °C, por 24 h. O gel de síntese obtido foi colocado em uma autoclave revestida com politetrafluoreto por 24 h, a 100 °C. Após resfriamento até temperatura ambiente, o sólido foi filtrado em funil de placa porosa nº 2, e lavado abundantemente com água destilada e etanol, respectivamente. Por fim, o sólido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h e calcinado a 550 °C por 6 h, sob uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético em forno tubular.^{50,55,56}

3.3 – Síntese de ouro e céria nos poros da SBA-15

A síntese das amostras contendo nanopartículas de ouro e de céria foi realizada de duas maneiras distintas, nas quais a ordem de deposição de cada nanomaterial foi alterada, bem como o método de deposição de ouro. Em uma das metodologias adotadas, a céria foi depositada primeiro na SBA-15, e em seguida, o ouro foi sintetizado por deposição precipitação. Tais amostras foram codificadas da seguinte forma: Au(DP)/CeO₂/S15.

Na outra metodologia escolhida, o ouro foi depositado com auxílio de um agente redutor na SBA-15, que por sua vez foi previamente funcionalizada com um líquido iônico. Em seguida, este último foi removido por tratamento térmico e a céria foi depositada nos poros da sílica. Tais amostras foram codificadas da seguinte forma: CeO₂/Au(Red)/S15.

3.3.1 – Síntese de $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$

3.3.1.1 – Síntese de nanopartículas de céria suportadas na SBA-15

O método *MOD* (decomposição de precursores metalorgânicos) empregando a estratégia de *CIDs* (ciclos de impregnação-decomposição) foi utilizado³⁸.

Para a síntese do óxido de cério nos poros da matriz mesoporosa, a SBA-15 foi imersa em uma solução de 2-etilhexanoato de cério(III) (precursor metalorgânico) em hexano $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, numa proporção de 25 mL de solução por grama de SBA-15. Deixou-se a mistura sob agitação magnética durante 12 h, sendo esta a etapa de impregnação. Utilizando-se uma centrífuga, o sólido foi separado da solução contendo o precursor metalorgânico e lavado sucessivas vezes com hexano para remoção do precursor da parte externa da SBA-15. Em seguida, a etapa de deposição foi feita calcinando-se o sólido em mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 h, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Este procedimento foi repetido 8 vezes.³⁸ Reservou-se amostras com 2 CIDs, 5 CIDs e 8 CIDs, que foram denominadas de $(2)CeO_2/S15$, $(5)CeO_2/S15$ e $(8)CeO_2/S15$.

3.3.1.2 – Síntese de nanopartículas de ouro por deposição precipitação

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas através do método de deposição-precipitação (DP), utilizando-se o ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$) como fonte de ouro. Primeiramente, em um erlenmeyer, cada suporte (SBA-15 e suportes do tipo $(y)CeO_2/S15$) foi disperso em água deionizada na proporção de 25 mL de água por grama de $(y)CeO_2/S15$ com o auxílio de um banho ultrassônico, durante 1 h. Em seguida, adicionou-se à suspensão, uma solução de $HAuCl_4$ 3 mmol L^{-1} (1 g de suporte para 50 mL de solução), cujo pH foi previamente ajustado para 11 (medindo-se com fitas de pH), utilizando-se uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi imediatamente colocada em banho-maria a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h, sob agitação magnética. Centrifugou-se a suspensão e lavou-se o sólido sucessivas vezes com água destilada a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para remoção do excesso de íons Cl^- . Os sistemas catalíticos $Au_{(DP)}/S15$, $Au_{(DP)}/(2)CeO_2/S15$, $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ e $Au_{(DP)}/(8)CeO_2/S15$ foram

secos sob pressão reduzida, a temperatura ambiente, e em seguida, foram colocados em forno tubular a 200 °C, por 6 h (10 °C min⁻¹). Em cada amostra, o procedimento de DP de ouro foi realizado três vezes.⁵⁷

3.3.2 – Síntese de (y)CeO₂/Au_(Red)/S15

3.3.2.1 – Síntese do líquido iônico cloreto de 1-metil-3-[(3-trimetoxissilano)-n-propil]-imidazólio (ou Imi⁺Cl⁻)

A síntese foi realizada sob atmosfera inerte de N₂. Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 13,1 mL de tolueno seco, 9,12 mL de 3-cloropropil-trimetoxissilano e 4,00 mL de 1-metilimidazol. A mistura foi mantida por 24 h sob agitação magnética e refluxo a 90 °C em atmosfera inerte (N₂). Em seguida, a mistura foi mantida sob condições estáticas até a formação de uma mistura bifásica, na qual a fase mais densa trata-se do produto de interesse e a fase menos densa é o tolueno.^{55,56}

Para remoção de frações de tolueno da fase mais densa, destilou-se o líquido iônico a 90 °C em rotaevaporador (como a pressão de vapor de líquidos iônicos é desprezível, o tolueno foi removido enquanto o Imi⁺Cl⁻ permaneceu no balão de destilação).

3.3.2.2 – Funcionalização da SBA-15 com Imi⁺Cl⁻

A reação foi realizada sob atmosfera inerte de N₂. Cerca de 1,5 g de SBA-15 foi seca em estufa durante 12 h em um balão de fundo redondo de 500 mL. Em seguida, 150 mL de etanol seco foi colocado no balão, juntamente com 810 µL de Imi⁺Cl⁻, e deixou-se sob agitação magnética a 90 °C, por 24 h. O sólido foi centrifugado, transferido para um extrator de Soxhlet, e lavado no extrator por 6 h utilizando-se o etanol seco como solvente, sob atmosfera de N₂. Por fim, o cartucho contendo a amostra foi removido do soxhlet e seco em estufa a 70 °C por 12 h. A SBA-15 funcionalizada foi denominada Cl⁻Imi⁺S15.^{55,56}

3.3.2.3 – Síntese de nanopartículas de ouro por deposição por redução

A síntese das nanopartículas foi dividida em duas etapas: troca iônica e redução.

Em um erlenmeyer de 50 mL adicionou-se 100 mL de uma solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ à 100 mg de $\text{Cl}^-/\text{Im}^+\text{S15}$, e agitou-se por 5 h, sem aquecimento, sendo esta a etapa de troca iônica entre os íons cloretos. Centrifugou-se e lavou-se o sólido 4 vezes com água deionizada e secou-se a vácuo por 6 h.

O sólido foi colocado novamente no erlenmeyer juntamente com 50 mL de uma solução de agente redutor a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e agitou-se por 15 min. O sólido foi lavado abundantemente com água deionizada e seco a vácuo, sendo esta a etapa de redução.^{55,56}

Utilizou-se dois reagentes redutores: o boridreto de sódio e o complexo borano morfolina.

3.3.2.4 – Síntese de nanopartículas de céria no suporte $\text{Au}_{(\text{red})}/\text{Im}^+\text{S15}$

Inicialmente o líquido iônico foi removido do suporte $\text{Au}_{(\text{red})}/\text{Im}^+\text{S15}$ através de calcinação a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), por 1 h, em forno tubular sob fluxo de ar sintético.^{55,56}

Em seguida, a metodologia de deposição de céria (descrita no item 3.3.1.1) foi repetida e sintetizou-se uma amostra contendo 5 CIDs de céria, que foi denominada $(5)\text{CeO}_2/\text{Au}_{(\text{red})}/\text{S15}$.

3.4 – Métodos de caracterização

3.4.1 – Isotermas de fisissorção de N_2 a 77 K

As isotermas de fisissorção de N_2 a 77 K foram medidas no Analisador de Adsorção Física Quantachrome, modelo Nova 4200 e no equipamento ASAP 2020, da Micromeritics, no laboratório LQES, coordenado pelo Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves. As amostras primeiramente foram degasadas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 23 h. Utilizou-se os métodos Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH) para a

determinação da área superficial, e diâmetro/e volume médio dos poros, respectivamente ^{58,59}.

3.4.2 – Difração de raios X (XRD)

As análises de raios X foram realizadas utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ no difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD7000. Todas as análises foram feitas em modo de passo de $0,02^\circ$ com tempo de integração de 10 s por passo, exceto pela SBA-15 que foi analisada na velocidade de 2° min^{-1} , com passo de $0,02^\circ$.

3.4.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As amostras foram analisadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), nos microscópios: JEM-2100F, com voltagem de 200 kV, no modo STEM, em campo escuro, o detector Oxford SDD X-Max 80 mm^2 sem janela foi usado para as medidas de EDS; e Titan Cubed Themis, no modo HR STEM-HAADF.

Também foram realizadas análises no microscópio eletrônico de transmissão Libra 120-Zeiss no Instituto de Química da Unicamp.

As amostras foram dispersas em banho ultrassônico por 30 minutos em etanol, e posteriormente, depositou-se gotas de $4 \mu\text{L}$ em telas de cobre recobertas com filme de carbono ultrafino.

3.4.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF)

A quantificação da céria nas amostras foi realizada utilizando o equipamento de fluorescência de raios X da marca Shimadzu, modelo FRX 1800, utilizando-se uma fonte de ródio. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas prensadas.

3.4.5. Espectroscopia de Emissão Óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A quantificação do ouro nas amostras foi realizada utilizando-se o equipamento Thermo Scientific iCAP 6000 Series.

Para a digestão das amostras Au_(DP)/S15 e Au_(DP)/(y)CeO₂/S15 (y = 2 e 5), pesou-se cerca de 50 mg de cada amostra em frascos de teflon (em triplicata). Adicionou-se em cada frasco: 4 mL de HNO₃, 2 mL de HF, 1 mL de HCl e 1 mL de H₂O₂. Em outros 3 frascos de teflon fez-se a triplicata, no qual adicionou-se apenas os reagentes. Esperou-se cerca de 5 minutos para fechamento dos frascos (devido à evolução de gases) e deixou-se no forno micro-ondas Analítica Provecto DGT 100 Plus, utilizando a seguinte programação: 3 min - 250 W; 5 min – 500 W; 5 min – 600 W; 5 min – 700 W; 2 min – 80 W. Após esfriamento, os frascos de teflon foram abertos e adicionou-se cerca de 300 mg de ácido bórico (H₃BO₃) à cada recipiente para eliminação do excesso de ácido fluorídrico (HF + H₃BO₃ → HBF₄ + 3 H₂O). Colocou-se os frascos no micro-ondas sob a mesma programação. Após esfriar, filtrou-se o conteúdo de todos os frascos (para remoção do excesso de ácido bórico), utilizando-se papel de filtro. O filtrado foi depositado diretamente em tubos *Corning® Centristar™* de 50 mL, e completou-se com água milli-Q (18 MΩ) até o volume de 25,0 mL, sendo que a partir desta solução, foram realizadas as devidas diluições e a quantificação de ouro.

A determinação da quantidade de ouro na amostra Au_(DP)/(8)CeO₂/S15 foi realizada a partir da diferença do teor de ouro presente em solução antes e após a síntese (incluindo-se a água de lavagem na quantificação).

A etapa de digestão e as análises foram realizadas pela aluna de doutorado Luana Ferreira da Costa do Grupo de Espectrometria, Preparo de Amostras e Mecanização (GEPAM), coordenado pelo Prof. Dr. Marco Aurelio Zezzi Arruda.

3.4.6. Espectroscopia Raman

Foi utilizado o Espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon, modelo T64000, disponível no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) do Instituto de Química da Unicamp. Utilizou-se um laser de 532 nm (Coherent), na potência de 60 %. A resolução espectral foi de 0,58 cm⁻¹.

Todas as amostras analisadas encontravam-se em pó, e foram realizadas cinco aquisições de espectro em um tempo de 120 s por aquisição, na faixa de 200 a 700 cm^{-1} .

3.4.7. Espectrofotometria de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS)

Os espectros foram coletados a partir do equipamento Shimadzu UV-2450 equipado com esfera de integração e passo de 1 nm. Utilizou-se o sulfato de bário como branco. A função de Kubelka-Munk, $F(R)$, foi aplicada aos resultados de reflectância (R) para analisar a remissão de cada amostra na região do UV-Vis (Equação 20). Em seguida, determinou-se o *band gap* do óxido de cério nas amostras através da extrapolação da parte linear do gráfico de $(F(R).hv)^2$ em função de hv , em eV.⁶⁰

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (20)$$

3.4.8. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas no equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600. Antes da análise, as amostras foram deixadas sob vácuo em dessecador. Para remover a umidade remanescente, as amostras (cerca de 6 mg de cada) foram tratadas a 50 °C, por 30 minutos no equipamento. Em seguida, as curvas de perda de massa foram obtidas a partir de 30 °C até 1000°C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de ar sintético de 100 mL min^{-1} , utilizando-se cadinho de platina.

3.4.9. Ressonância magnética nuclear (NMR)

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ do Imi^+Cl^- foi obtido no espectrômetro de Ressonância Nuclear Magnética, Bruker, modelo Avance III, 400 MHz, utilizando-se o solvente DMSO-d_6 .

Os espectros de $^{29}\text{Si-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ da amostra sólida $\text{Cl-Imi}^+\text{S15}$ foram obtidos no espectrômetro Bruker 400, no modo CP/MAS NMR (*cross-polarization / magic angle spinning*).

3.5 – Teste Catalítico – PrOx-CO

Os testes catalíticos foram realizados com as amostras $Au_{(DP)}/S15$ e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8). Utilizou-se um reator tubular de quartzo com diâmetro de 12 mm, no qual, colocou-se 50 mg de catalisador e 150 mg de diluente (quartzo moído). A composição da mistura gasosa de entrada foi de: 1 % de CO, 1 % de O_2 , 70 % de H_2 e 28 % de He, sendo que o fluxo de gás total utilizado foi de 100 mL min^{-1} . O controle do fluxo de gases foi feito por reguladores eletrônicos de fluxo da marca MKS.

O teste catalítico com as amostras $Au_{(DP)}/S15$ e $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ foi realizado sem prévia redução dos catalisadores. Já as amostras $Au/(2)CeO_2/S15$ e $Au/(8)CeO_2/S15$ foram reduzidas *in situ* sob fluxo de 30 mL min^{-1} de H_2 , a 400 °C por 1 h. Após resfriamento de cada amostra, o fluxo de H_2 foi substituído pela mistura gasosa da reação.

O procedimento adotado para o teste catalítico está esquematizado na Figura 8. Primeiramente, a amostra foi aquecida no reator, sob fluxo dos gases de reação, a partir da temperatura de 35 °C até a temperatura de 300 °C , em uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sendo esta a primeira rampa de aquecimento. Em seguida, a amostra ficou sob condições isotérmicas durante 1 h, na temperatura de 300 °C . Por fim, foi realizado o resfriamento da amostra até 35 °C , na taxa de 10 °C min^{-1} . Todo este procedimento foi repetido duas vezes, categorizando dois ciclos catalíticos.

Os produtos gasosos da reação de PrOx-CO foram analisados em um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A, equipado com detector de condutibilidade térmica (TCD – do inglês *thermal conductivity detector*), utilizando hélio como gás de arraste. Além disso o cromatógrafo possui duas colunas capilares. A coluna HP-Plot Q tem a função de separar o CO_2 da mistura gasosa. Já a coluna HP-Plot MoleSieve separa os gases O_2 , N_2 , CO e H_2 . Os produtos gasosos foram quantificados através da integração das áreas dos picos dos cromatogramas.

As conversões de CO (X_{CO}), e de O_2 (X_{O_2}) e a seletividade a CO_2 (S_{CO_2}) foram calculadas através das equações 21 - 23, respectivamente⁶¹.

$$X_{CO} = \frac{(CO_{entrada} - CO_{saída})}{CO_{entrada}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$X_{O_2} = \frac{(O_2_{entrada} - O_2_{saída})}{O_2_{entrada}} \cdot 100 \quad (22)$$

$$S_{CO_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \cdot 100 \quad (23)$$

Os testes catalíticos foram realizados no Grupo de Catálise e Nanomateriais coordenado pela professora Daniela Zanchet, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, com o auxílio e supervisão das alunas de doutorado Tanna Fiuza e Danielle Gonçalves.

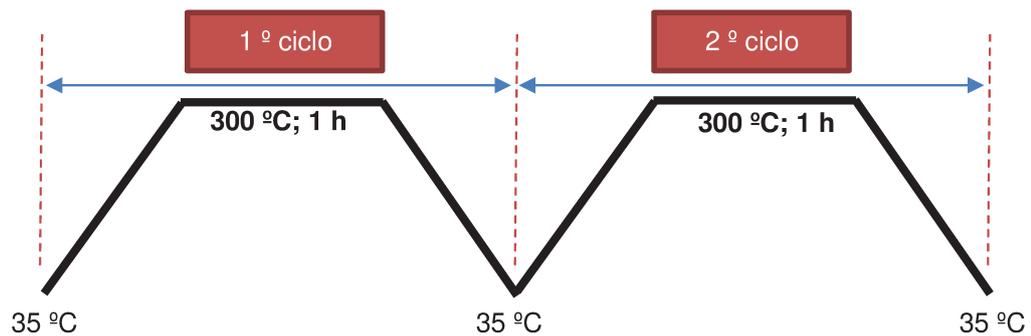


Figura 8: Esquematização do ensaio catalítico (sem representação da etapa de redução).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Síntese da SBA-15

Os poros da SBA-15 são modelados a partir do reagente pluronic P-123 que trata-se de um copolímero bloqueado que possui grupos hidrofílicos de poli(óxido de etileno), intercalados por grupos hidrofóbicos de poli(óxido de propileno), em um arranjo do tipo EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀. Em soluções ácidas (pH ~ 1), este polímero se conforma em grandes micelas cilíndricas devido ao seu caráter anfifílico, servindo de *template* para a formação dos mesoporos da sílica. A SBA-15 também exibe microporos e pequenos mesoporos que interconectam os mesoporos entre si.⁵⁰

A sílica foi sintetizada ao redor do *template* através do processo sol-gel, no qual, um sólido é formado a partir de uma solução contendo seus precursores, a baixas temperaturas. O precursor de sílica utilizado foi o TEOS, um alcóxido que interage com a porção hidrofílica (poli(óxido de etileno)) do polímero P-123, levando à formação de paredes de sílica ao redor das micelas.⁵⁰

O processo sol-gel utilizado para síntese do SiO₂ pode ser resumido de acordo com a explicação a seguir. Em soluções ácidas, o TEOS sofre reações de hidrólise e condensação (Figura 9) formando primeiramente o *sol*, definido como uma suspensão coloidal de um sólido disperso em um líquido. Através da extensão das reações de condensação, o *gel* é formado, cuja estrutura tridimensional rígida apreende o líquido nos seus interstícios. Em seguida, através da etapa de *aging*, na qual o gel se mantém em contato com a solução 'mãe', em uma dada temperatura (passo realizado na autoclave), dá-se continuidade às reações de policondensação, levando à contração do gel (com ligeira expulsão de solvente) e consolidação de sua estrutura⁶². Por fim, após remover o solvente e secar o SiO₂, o *template* (Pluronic P-123) pode ser removido por calcinação.^{50,62}

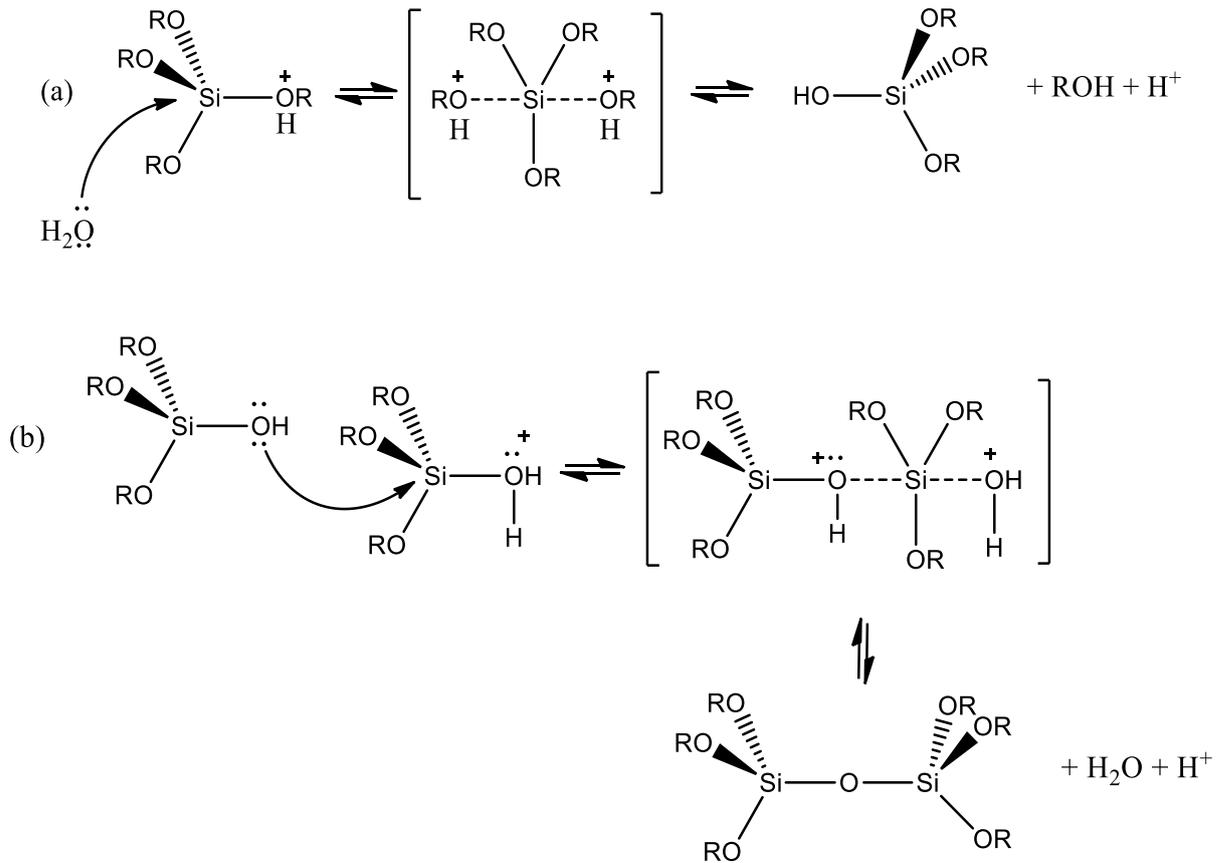


Figura 9: Reações de (a) hidrólise e (b) condensação de um alcóxido de silício, em meio ácido.⁶²

Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 10) pode-se observar a estrutura porosa ordenada típica da SBA-15, sendo esta uma evidência da formação deste material. Além disso, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a estrutura facetada do cristal da SBA-15 (Figura 11).

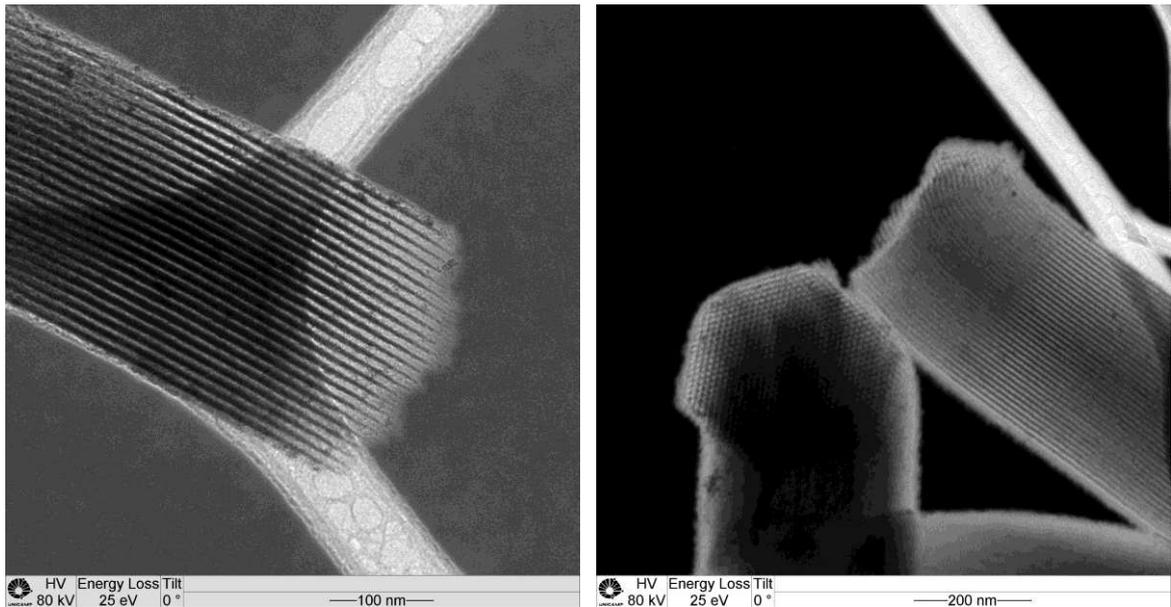


Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da SBA-15 em campo escuro.

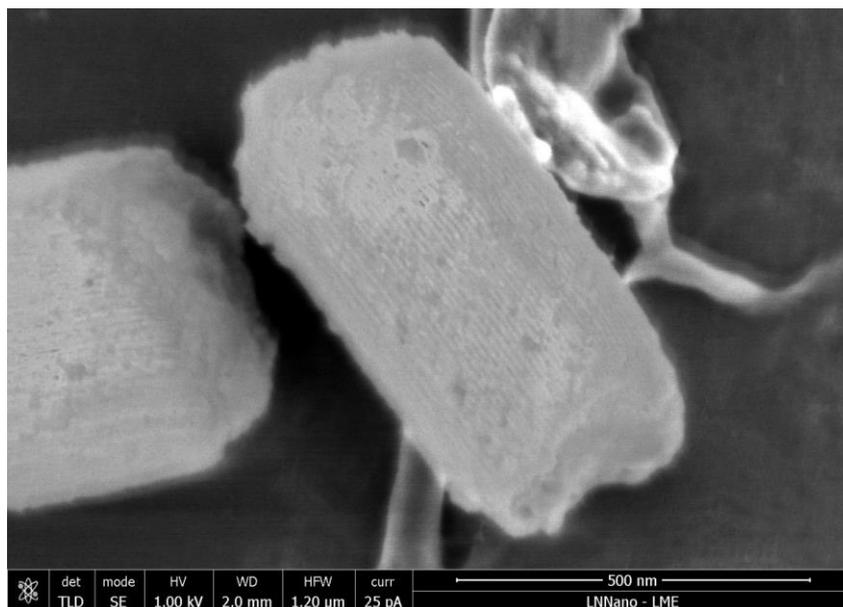


Figura 11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da SBA-15.

A seguir, a discussão sobre a síntese das nanopartículas de ouro e céria nos poros da SBA-15 foi dividida em duas seções, devido às diferenças dos procedimentos experimentais adotados.

4.2 – Síntese e caracterização das amostras Au_(DP)(y)CeO₂/S15

O método de deposição-precipitação (DP) por NaOH foi desenvolvido por Haruta para a síntese de nanopartículas de ouro em diferentes suportes óxidos, tais como CeO₂, TiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃. No processo de DP, com a adição de NaOH (pH = 6 - 10) à uma solução aquosa diluída de HAuCl₄ (10⁻³ mol L⁻¹) gera-se hidroxocloro complexos de ouro em solução. Segundo Haruta, o pH escolhido para a reação precisa estar acima do ponto isoelétrico do suporte óxido (ou seja, o pH no qual a carga sobre o óxido equivale a zero). Além disso, apenas um valor de temperatura (numa faixa de 50 °C – 90 °C) deve ser escolhido e mantido fixo durante a síntese. Seguindo todas estas condições, a espécie [Au(OH)_xCl_{4-x}] se liga ao suporte na forma M-O-Au(OH)₃ (e não precipita-se na solução) ^{54,63}, conforme Figura 12. Após a secagem a vácuo, o complexo de ouro (ligado ao suporte óxido) converte-se em óxido de ouro (III), Au₂O₃, e o posterior aquecimento da amostra leva à decomposição do óxido em Au metálico, O₂ e H₂O.³³

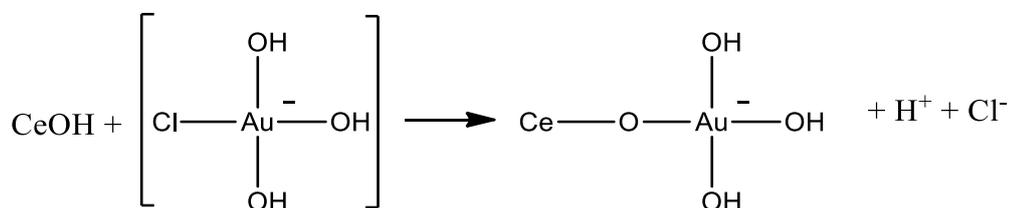


Figura 12: Parte do mecanismo da reação de deposição-precipitação por NaOH em um suporte de óxido de cério⁶³.

A lavagem com água morna tem a função de remover os íons Na⁺ e Cl⁻, sendo que a remoção deste último é de extrema importância tanto para o sucesso da síntese como para a catálise. Segundo Haruta⁵⁴, se os íons Cl⁻ não forem removidos propriamente antes da secagem do material, as nanopartículas de ouro não ficam bem distribuídas no suporte, havendo sua aglomeração. A presença de Cl⁻ também é indesejável na catálise. Jardim *et al*/ estudaram a atividade catalítica para PrOx-CO de catalisadores de Pt/CeO₂ preparados com diferentes precursores de platina (que continham ou não cloretos em sua composição), e identificaram que os catalisadores preparados sem cloreto demonstraram melhor atividade catalítica em baixas temperaturas (60 °C).⁶⁴

O difratograma da SBA-15 exibe apenas um halo não cristalino em $23,8^\circ$ 2θ (Figura 13), sendo que nos difratogramas das amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$, $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ nesta região pode-se observar ora um pico, ora um ombro. O difratograma da amostra $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$ exibiu um perfil semelhante ao da SBA-15.

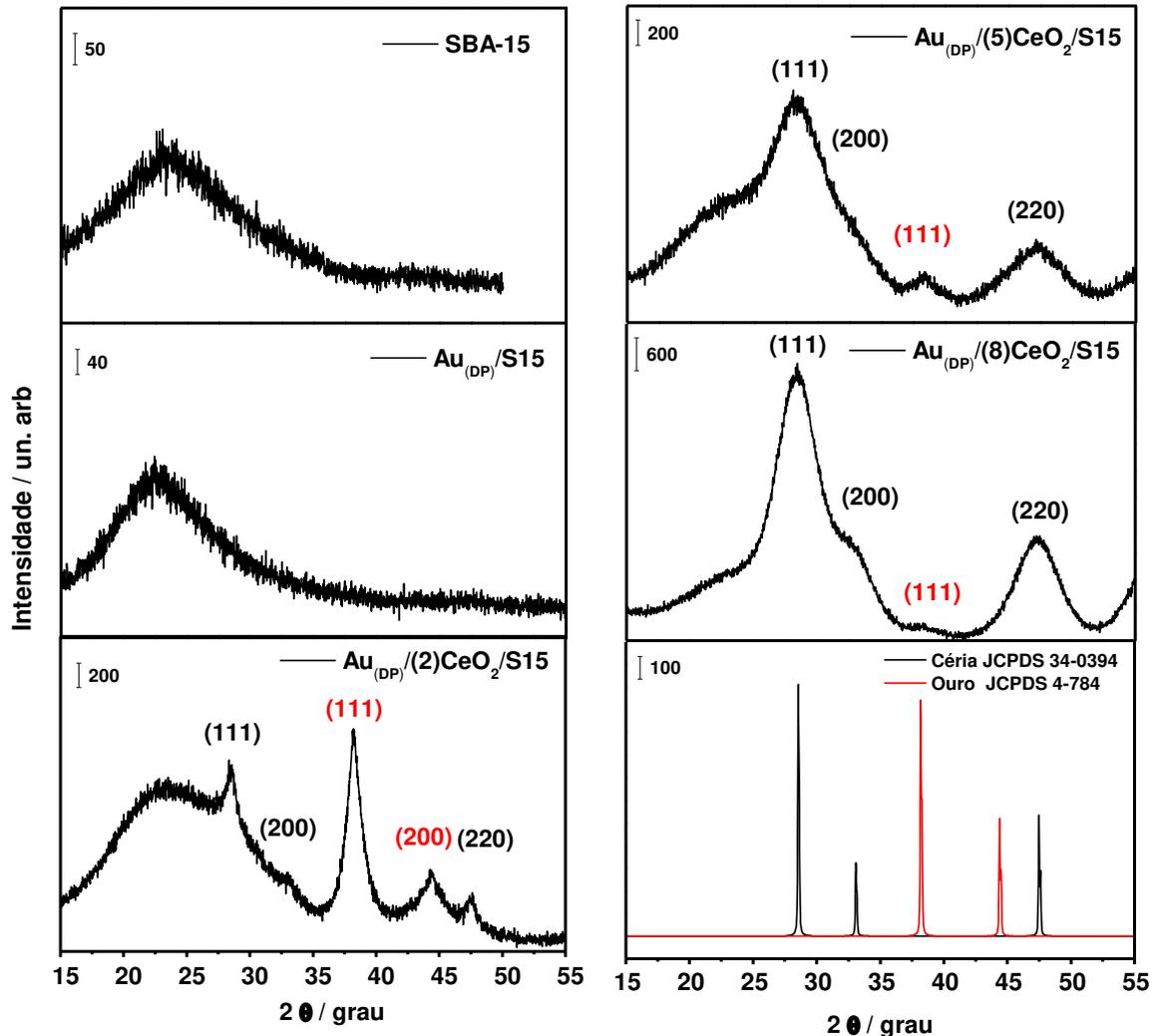


Figura 13: Difratograma de raios X das amostras SBA-15, $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$ e $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$, e de padrões de ouro e de céria.

As amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ apresentaram o principal pico de difração do Au referente ao plano (111) em $38,3^\circ$ 2θ , de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 4-784. Além disso, a amostra $\text{Au}_{(\text{DP})}/(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$ também exibiu o pico de difração do Au referente ao plano (200).

As amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ exibiram picos de difração nos ângulos de $28,4^\circ$, $33,1^\circ$ e $47,4^\circ$ 2θ , referentes, respectivamente, aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da céria na estrutura cristalina de fluorita, segundo a ficha cristalográfica

JCPDS 34-0394. Dentre estes, o pico mais intenso (111) possui dois ombros (o primeiro em $23,2^\circ$ referente ao halo não cristalino da SBA-15 e o segundo em $33,4^\circ$ referente ao plano (200) da céria).⁶⁵

Na Figura 14 observa-se as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras $Au_{(DP)}/S15$, $Au_{(DP)}/(2)CeO_2/S15$, $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ e $Au_{(DP)}/(8)CeO_2/S15$, juntamente com a distribui o de tamanho das nanop rticulas de ouro, sendo que obteve-se, respectivamente, os seguintes diâmetros médios: $9,3 \pm 2,8 \text{ nm}$; $8,2 \pm 1,6 \text{ nm}$, $7,8 \pm 2,8 \text{ nm}$ e $4,1 \pm 1,0 \text{ nm}$. Além disso, observou-se que as nanop rticulas de ouro em todas as amostras apresentaram majoritariamente morfologia esférica.

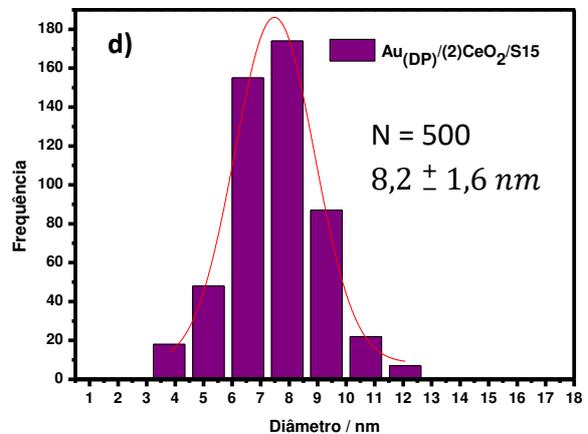
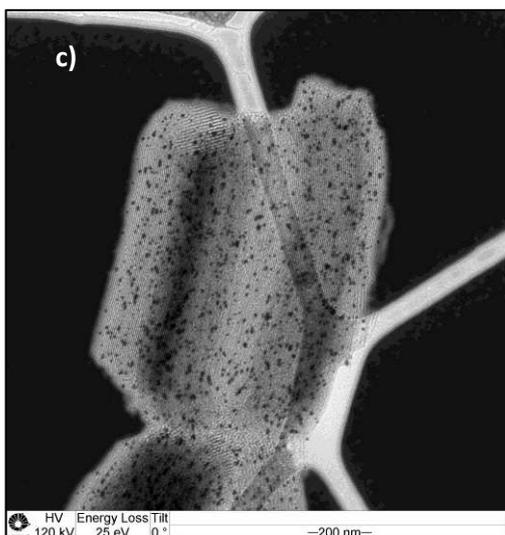
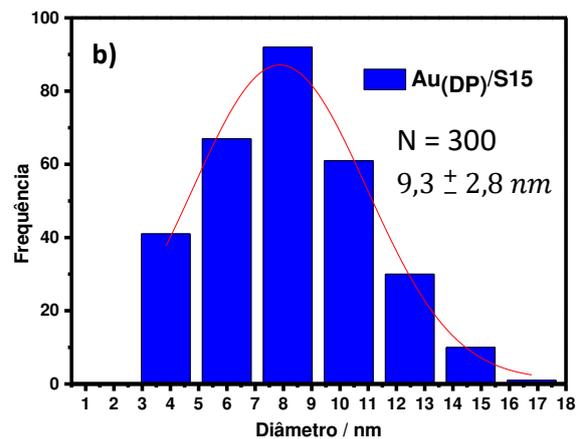
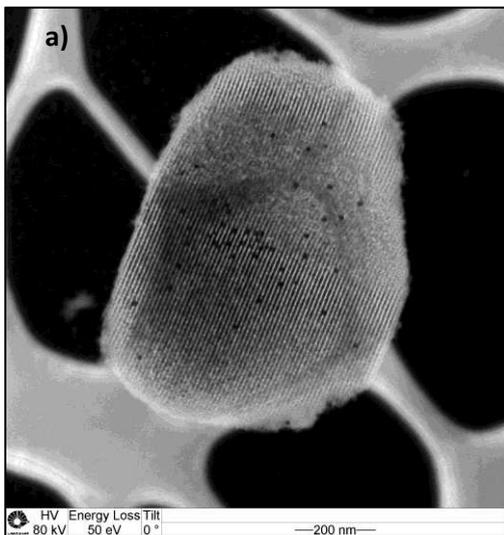


Figura 14: Continua na próxima página.

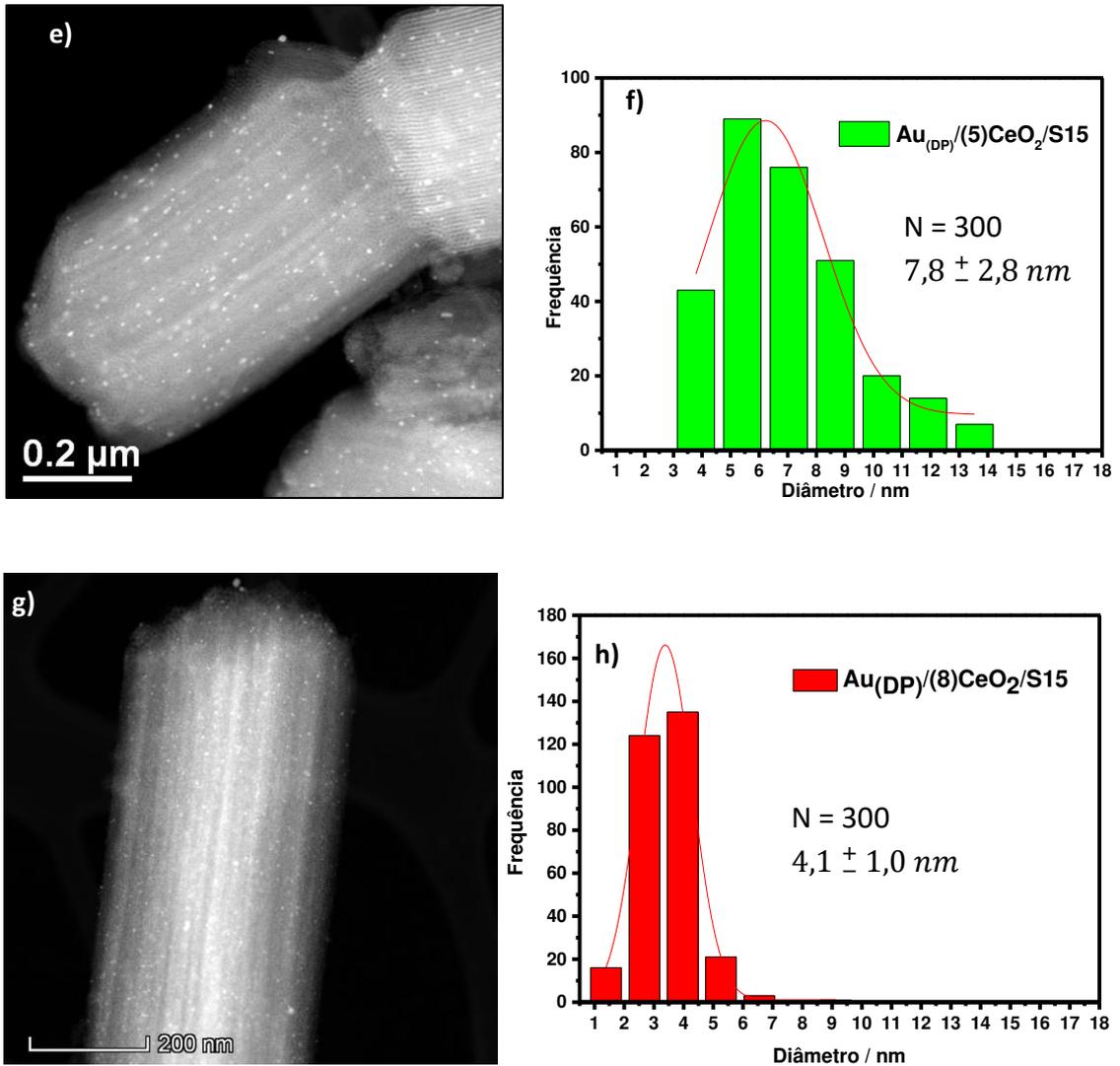


Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em campo claro das amostras (a) $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$ (energia filtrada em 50 eV), (c) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$ (energia filtrada em 25 eV), e em campo escuro das amostras (e) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$, (g) $\text{Au}_{(\text{DP})}/(8)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e as respectivas (b, d, f, h) distribuições de tamanho das nanopartículas de ouro .

Foi realizado o mapeamento químico da amostra $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ por EDS, conforme Figura 15. É possível observar que as nanopartículas de ouro e de céria estão uniformemente distribuídas ao longo do suporte poroso.

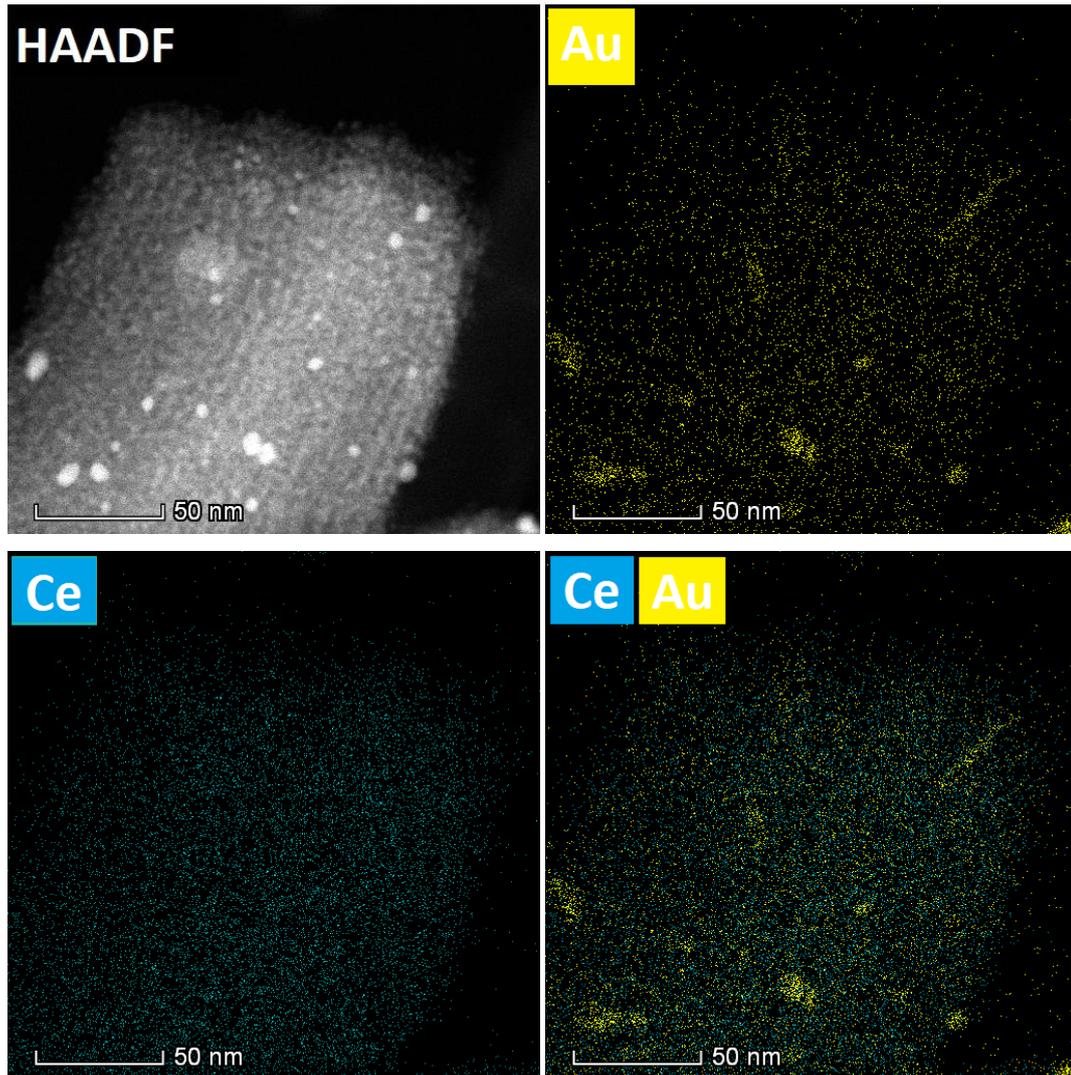


Figura 15: Mapeamento químico da amostra Au_(DP)/(5)CeO₂/S15 obtido a partir de EDS.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, foi possível observar as franjas de difração referentes aos planos cristalinos (200) e (111) do óxido de cério(IV) (Figura 16) na amostra Au_(DP)/(5)CeO₂/S15. Apesar das regiões de contorno ao redor das nanopartículas de céria não serem muito evidentes nas micrografias, estima-se que as mesmas tenham uma faixa de tamanho entre 2 - 4 nm.

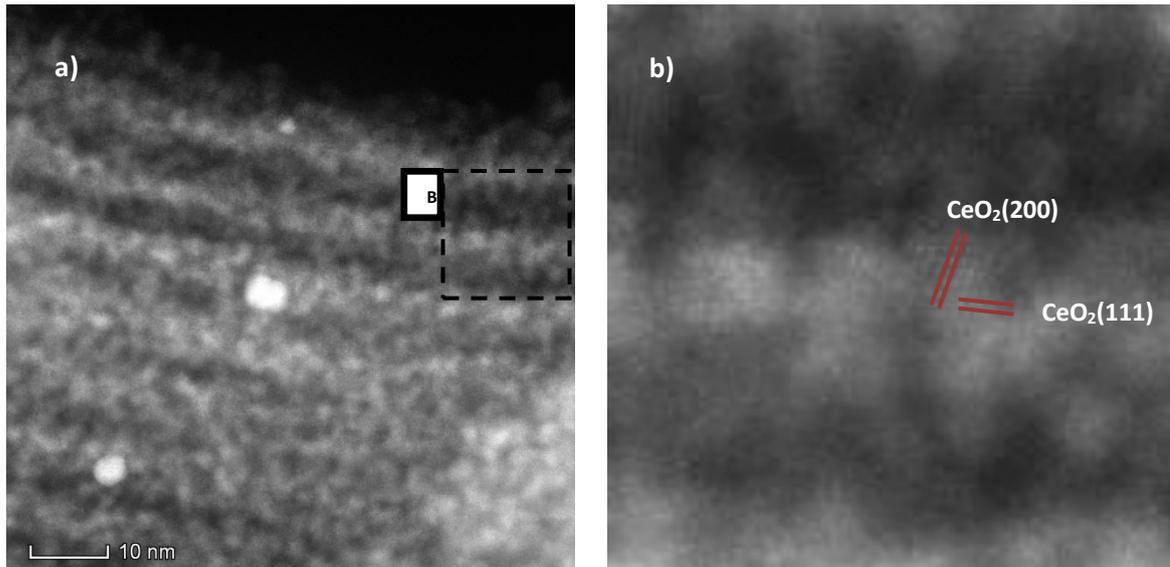


Figura 16: (a) Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução da amostra $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$. Na região quadriculada realizou-se um (b) aumento de 4x para visualização dos planos cristalinos da céria.

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis para se obter informações a respeito da morfologia das nanopartículas de ouro. Na Figura 17 tem-se o gráfico de $F(R)$ (normalizado) em função do comprimento de onda, no qual pode-se observar a banda plasmônica das nanopartículas de ouro entre 500 – 550 nm em todas as amostras. O fato de que há apenas uma banda de absorção plasmônica sugere que a população majoritária de nanopartículas de ouro é esférica, de forma que os resultados de DRS concordam com a análise TEM.

Todas as amostras contendo céria apresentaram a banda de absorção eletrônica típica deste sólido na região do ultra-violeta, por volta de 350 nm.

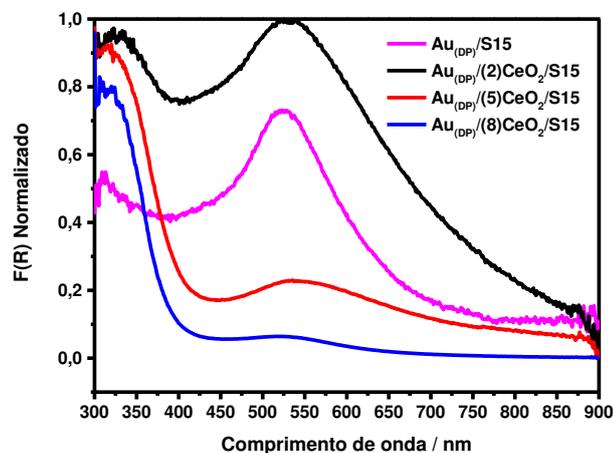


Figura 17: $F(R)$ em função do comprimento de onda para as amostras $Au_{(DP)}/S15$ e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$.

A fim de investigar se a céria encontra-se em regime nanométrico nas amostras $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ analisou-se apenas os suportes $(y)CeO_2/S15$ através das técnicas de Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis e de Espectroscopia Raman. Considerou-se que após a síntese das nanopartículas de ouro, a céria não sofre alteração morfológica.

Na Figura 18(a) tem-se $F(R)$ normalizado em função do comprimento de onda para os suportes $(y)CeO_2/S15$, e na Figura 18(b) tem-se uma estimativa do valor de *band gap* do CeO_2 em cada suporte, a partir da interseção da extrapolação da parte linear da curva de $(F(R) \times hv)^2$ em função da energia em eV, com o eixo das abcissas.

Segundo a literatura^{38,66}, as energias de *band gap* (E_g) do óxido $CeO_2(IV)$ (*bulk*) é 3,15 eV. Quando um semiconductor está no regime nanométrico, as bandas de valência e de condução apresentam diminuição da densidade de estados nos limites dessas bandas, devido ao efeito de confinamento quântico, de forma que, com a redução do tamanho da nanopartícula, maior é a energia de *band gap*.

De acordo com a Figura 18 (b) as energias de *band gap* para os suportes $(2)CeO_2/S15$, $(5)CeO_2/S15$ e $(8)CeO_2/S15$ são de 3,5 eV, 3,3 eV e 3,3 eV, respectivamente. O fato de que o valor de E_g das amostras $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$, é superior ao valor de E_g do CeO_2 *bulk*, indica que o CeO_2 encontra-se em regime de confinamento quântico. Ademais, os resultados indicam que a amostra $(2)CeO_2/S15$ apresenta tamanho de cristalito inferior às amostras $(5)CeO_2/S15$ e $(8)CeO_2/S15$.

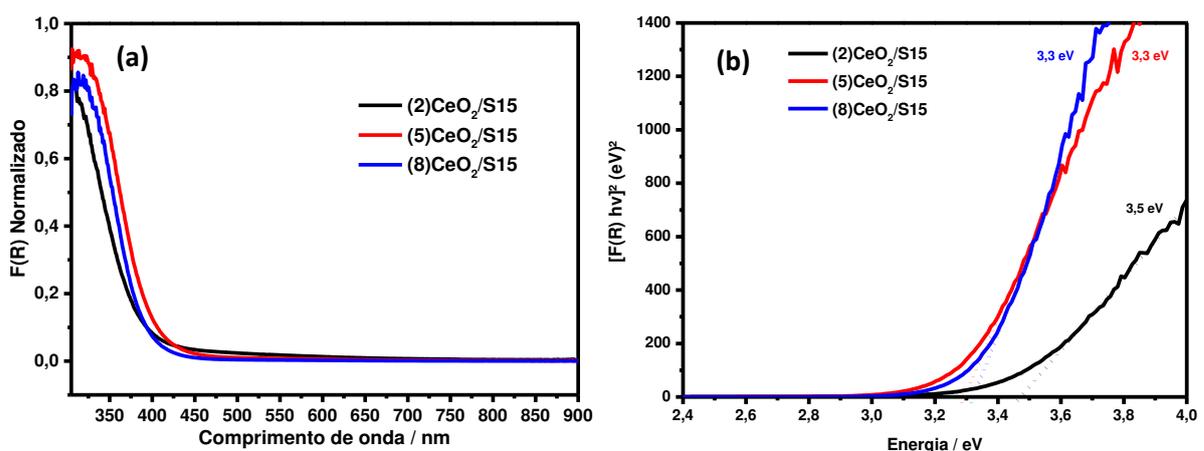


Figura 18: (a) $F(R)$ em função do comprimento de onda para os suportes óxidos $(y)CeO_2/S15$. (b) $(F(R) \cdot hv)^2$ em função da energia em hv . O *band gap* do CeO_2 foi encontrado por extrapolação da porção linear de cada gráfico.

Na Figura 19 encontra-se os espectros Raman dos suportes $(\gamma)\text{CeO}_2$. O óxido de cério estendido (*bulk*) apresenta uma banda de espalhamento Raman (T_{2g}) em 464 cm^{-1} referente à vibração da rede cristalina (fônons de rede). Além disso, a região entre 550 cm^{-1} e 595 cm^{-1} refere-se à presença de vacâncias de oxigênio e de impurezas⁶⁷.

Souza e Silva et al (2011) reportaram que a banda T_{2g} da céria se desloca para menores números de onda à medida que o tamanho do cristalito é reduzido.³⁸ Os suportes $(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$, $(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e $(8)\text{CeO}_2/\text{S15}$ apresentaram valores de deslocamento Raman de 448 cm^{-1} , 449 cm^{-1} e 455 cm^{-1} , respectivamente. Visto que tais valores são inferiores à 464 cm^{-1} , trata-se de mais uma evidência de que a céria encontra-se em regime de confinamento quântico. Além disso, os resultados indicam que a amostra $(8)\text{CeO}_2/\text{S15}$ apresenta maior tamanho de cristalito em relação às outras. Logo, através das técnicas de DRS e Raman verificou-se que os ciclos de impregnação e decomposição levaram à síntese de materiais com diferentes tamanhos de cristalito.

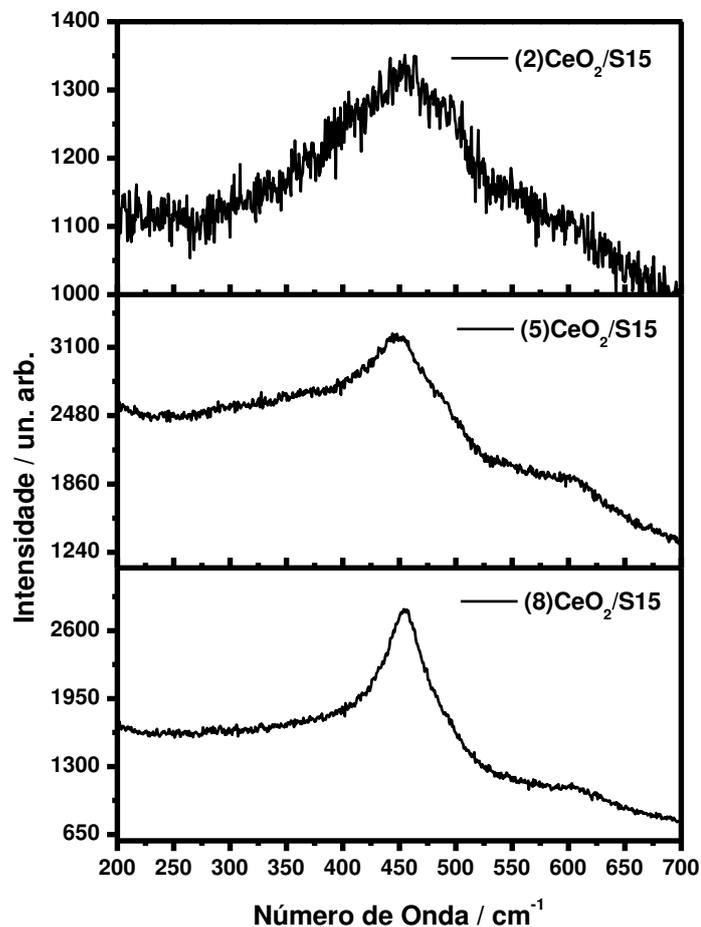


Figura 19: Espectroscopia Raman das amostras $(\gamma)\text{CeO}_2/\text{S15}$.

A fim de se investigar os valores de área superficial, volume e distribuição do volume dos poros das amostras SBA-15, $Au_{(DP)}/S15$, $(y)CeO_2/S15$, e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8) obteve-se isotermas de sorção-desorção de N_2 , a 77 K (Figura 20).

Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, um perfil típico de materiais mesoporosos que é resultado de adsorção em multicamada seguida de um súbito aumento do volume de gás adsorvido devido à condensação capilar. A preservação do perfil da isoterma em todas as amostras indica que a estrutura da SBA-15 não foi alterada após a deposição do óxido de cério e de ouro na sílica mesoporosa.^{38,46}

A histerese presente nas isotermas obtidas (Figura 20) é explicada pela condensação capilar, fenômeno no qual a adsorção de N_2 em multicamadas leva à condensação deste gás nos poros do adsorbato, levando a um grande aumento do volume de gás adsorvido. A fase líquida e vapor do gás são separados fisicamente por um menisco. Há diferenças na pressão relativa na qual os processos de condensação capilar do adsorbente e sua evaporação ocorrem, levando à formação da histerese^{38,46}. De acordo com Zhao, Wan e Zhou, (2013)⁴⁶ há 4 tipos de histereses, conforme mostrado na Figura 21.

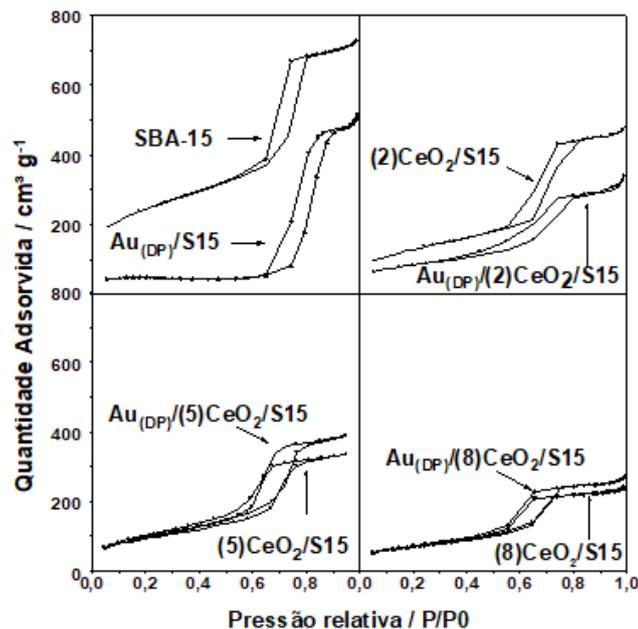


Figura 20: Isotermas de fisissorção de N_2 (77K) para as amostras SBA-15, $(y)CeO_2/S15$ e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$.

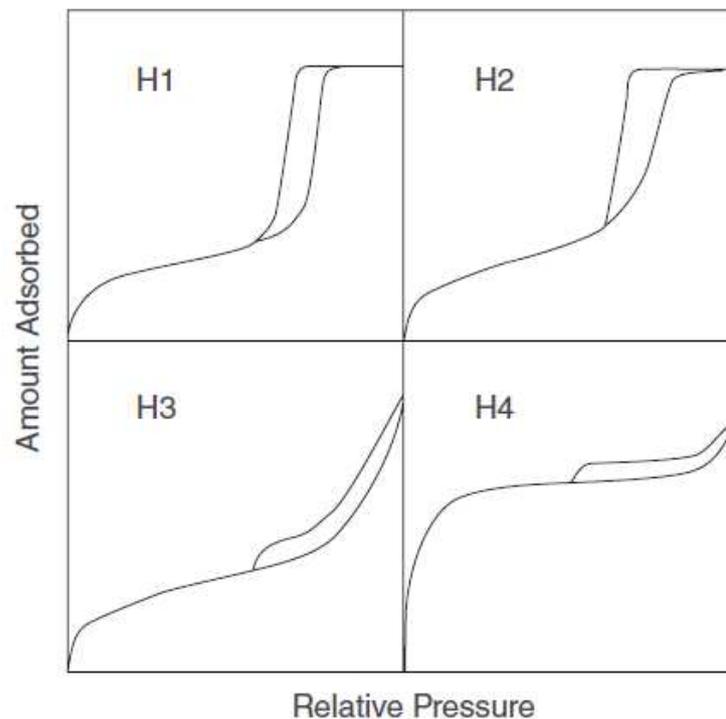


Figura 21: Tipos de histerese⁴⁶.

A SBA-15 apresenta histerese do tipo H1, com ramos paralelos e quase verticais na porção de condensação capilar, cujo perfil indica que há alto grau de uniformidade nos tamanhos dos poros e que os mesmos possuem formatos cilíndricos bem definidos⁶⁸. Pode-se observar que as amostras contendo CeO₂ e Au exibem: uma histerese mais ampla; adsorção mais gradual (a isoterma é menos íngreme na porção de condensação capilar); e a condensação capilar começa em pressões relativas (P/P₀) menores em relação à SBA-15. Tais fatores sugerem que a deposição das nanopartículas ocorreu na superfície interna dos poros, havendo perda de sua uniformidade e diminuição da sua largura³⁸.

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos de área superficial BET (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para a SBA-15 e para as amostras contendo CeO₂ e Au. A redução da área superficial, do diâmetro e volume dos poros é justamente um indicativo de que a céria e o ouro foram depositados no interior dos poros da SBA-15 sem levar a sua total obstrução.

Tabela 3: Propriedades de textura das amostras SBA-15, Au_(DP)/S15, (y)CeO₂/S15 e Au_(DP)/(y)CeO₂/S15.

	Área Superficial BET (S _{BET})(m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (D _p)(nm)	Volume dos poros (V _p) (cm ³ g ⁻¹)
SBA-15	820	7,5	0,93
Au_(DP)/S15	366	11	1,0
(2)CeO₂/S15	542	6,4	0,78
(5)CeO₂/S15	334	6,2	0,47
(8)CeO₂/S15	248	6,0	0,37
Au_(DP)/ (2)CeO₂/S15	418	6,9	0,71
Au_(DP)/ (5)CeO₂/S15	349	6,8	0,56
Au_(DP)/ (8)CeO₂/S15	256	6,3	0,41

Colocando-se os suportes em ordem decrescente do diâmetro dos poros, tem-se a seguinte sequência: SBA-15 > (2)CeO₂/S15 > (5)CeO₂/S15 > (8)CeO₂/S15. Tal tendência é coerente com o fato de que a amostra com 8 CIDs de CeO₂ tem maior quantidade de óxido depositado no interior dos poros, deixando-os com menor diâmetro. Adicionalmente, observou-se que a ordem decrescente do diâmetro das nanopartículas de ouro foi: Au_(DP)/SBA-15 > Au_(DP)/(2)CeO₂/S15 > Au_(DP)/(5)CeO₂/S15 > Au_(DP)/(8)CeO₂/S15. Tal fator evidencia que a formação de ouro foi delimitada pelas paredes dos poros da SBA-15, conforme o esperado.

Os teores nominais de ouro e de céria foram calculados baseando-se no volume de solução precursora capaz de preencher totalmente os poros de 1 g de SBA-15, cujo valor é de 0,93 cm³ g⁻¹ (Tabela 4). Desta forma, no primeiro CID é possível impregnar no máximo 0,93 mL de solução de Ce(hex)₃ em hexano 0,75 mol L⁻¹ em um grama de SBA-15, que por sua vez, após a decomposição, geraria 0,12 g de CeO₂. A partir disso, espera-se que as amostras sintetizadas neste trabalho, contendo 2, 5 e 8 CIDs de céria possuam teores de 19 % m/m, 37 % m/m e 49 % m/m de CeO₂, respectivamente. O cálculo do teor foi realizado dividindo-se a massa de CeO₂ depositado pela soma da massa de cério depositado com um grama de SBA-15.

A partir da análise termogravimétrica (Figura 22) da SBA-15 impregnada com a solução precursora de céria (Ce(hex)₃/S15), observou-se uma perda de massa

de 21 %, a 600 °C (temperatura da etapa de decomposição da síntese), cujo valor corresponde a uma deposição de CeO_2 correspondente a 14 % a cada CID.

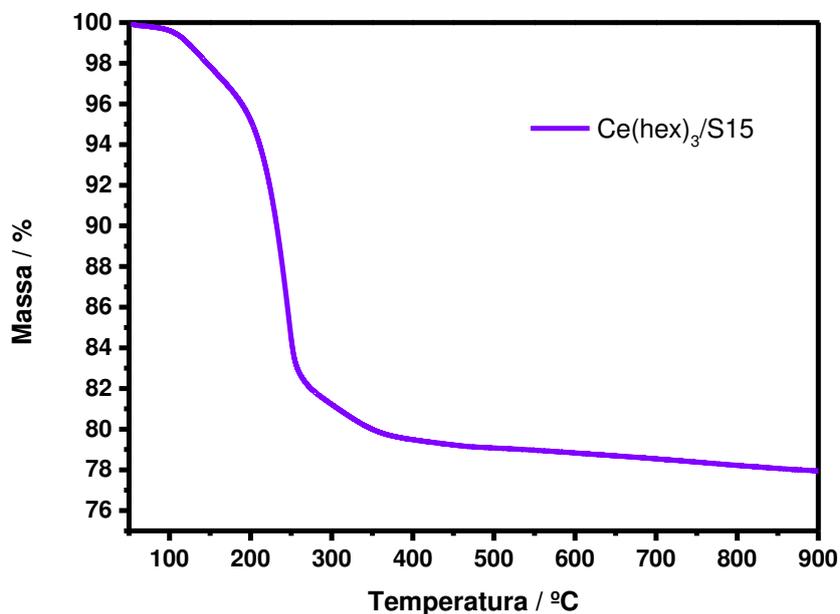


Figura 22: Análise termogravimétrica da SBA-15 impregnada com uma solução de hexanoato de cério em hexano a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com os resultados de fluorescência de raios X, os teores de CeO_2 nas amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$, $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e $\text{Au}_{(\text{DP})}/(8)\text{CeO}_2/\text{S15}$ foram de 27 %, 52 % e 57%, respectivamente. Levando-se em conta que à medida que o número de CIDs aumenta, o volume do poro diminui, é esperado que o teor de CeO_2 se distancie do previsto com o aumento do número de ciclos de impregnação e decomposição, de forma que os teores de óxido obtidos por XRF são compatíveis com os teores estimados pelos cálculos e pelo TGA.

De maneira análoga, o teor nominal de ouro esperado para todas as amostras é de 0,16 % m/m (correspondendo a $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol de Au / g de catalisador}$). A partir da técnica ICP-OES, obteve-se os seguintes teores de Au para as amostras $\text{Au}_{(\text{DP})}/\text{S15}$, $\text{Au}_{(\text{DP})}/(2)\text{CeO}_2/\text{S15}$, $\text{Au}_{(\text{DP})}/(5)\text{CeO}_2/\text{S15}$ e $\text{Au}_{(\text{DP})}/(8)\text{CeO}_2/\text{S15}$: 0,15% m/m; 0,30 % m/m; 0,17 % m/m e 1,1 % m/m. Os teores superiores ao nominal, provavelmente, advêm de nanopartículas de ouro depositadas na parte externa dos grãos da SBA-15. Na Tabela 5, têm-se a quantidade em mols de ouro e de céria por grama de catalisador.

Tabela 4: Quantidade de ouro e de céria (em mol por grama de catalisador), obtidos por ICP-OES e XRF, respectivamente.

Amostra	Au (10^{-6} mol g ⁻¹ de catalisador)	CeO ₂ (10^{-3} mol g ⁻¹ de catalisador)
Au_(DP)/S15	7,71 ± 0,43	-
Au_(DP)/(2)CeO₂/S15	1,56 ± 0,60	1,58
Au_(DP)/(5)CeO₂/S15	8,71 ± 0,55	3,03
Au_(DP)/(8)CeO₂/S15	57,6 ± 7,9	3,33

4.3 - Síntese e caracterização das amostras (y)CeO₂/Au_(Red)/S15

O tamanho das nanopartículas do metal é um dos fatores que influencia a atividade catalítica. Logo, a fim de se garantir a uniformidade do teor e tamanho das nanopartículas de ouro, sintetizou-se uma grande quantidade de suporte do tipo Au_(Red)/S15, utilizando-se o método de deposição por redução. A partir disso, pequenas porções deste suporte seriam utilizadas para depositar diferentes quantidades de óxido de cério pelo método *MOD*, a fim de se avaliar posteriormente a variação da atividade catalítica, conforme o teor de CeO₂. Com o intuito de se aumentar a interação entre a sílica e o sal precursor de ouro, foi realizada a modificação superficial da SBA-15 através da funcionalização dos grupos silanois com um líquido iônico.

Um líquido iônico (LI) é definido como um sal que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente. De acordo com Welton (1999), os líquidos iônicos não são voláteis, pois apresentam baixa pressão de vapor.⁶⁹

A reação da síntese do líquido iônico cloreto de 1-metil-3-[(3-trimetoxissilano)-n-propil]-imidazólio (Imi⁺Cl⁻) trata-se de uma substituição nucleofílica, na qual, o 1-metilimidazol atua como nucleófilo e o 3-cloropropiltrimetoxissilano atua como eletrófilo (Figura 23).⁵⁵

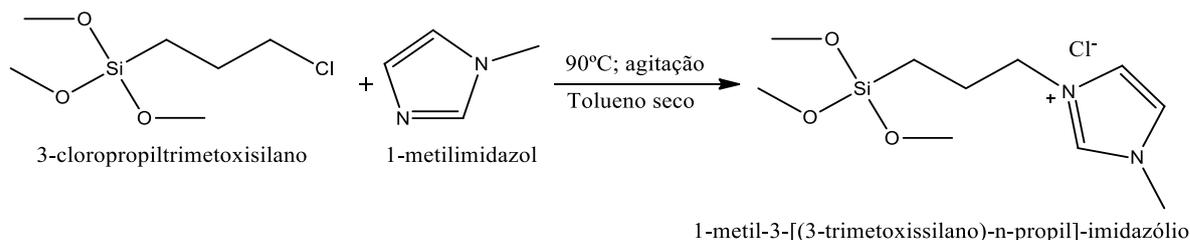


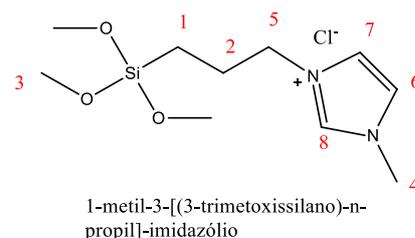
Figura 23: Síntese do 1-metil-3-[(3-trimetoxissilano)-n-propil]-imidazólio⁵⁵.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ do Imi^+Cl^- deve apresentar oito picos de deslocamento químico, cada um devido aos diferentes ambientes químicos nos quais os hidrogênios estão submetidos.

Na Tabela 6, há a comparação entre os valores de deslocamento químico para os picos do Imi^+ e os descritos na literatura⁷⁰. Pode-se notar que os valores são bem próximos, de forma que a síntese do Imi^+ foi confirmada pela técnica de $^1\text{H-NMR}$.

Tabela 5: Deslocamentos químicos da análise $^1\text{H-NMR}$ para a molécula Imi^+Cl^- , utilizando-se o DMSO-d_6 como solvente. Os hidrogênios estão indicados na molécula livre ao lado da tabela.⁷⁰

H	Deslocamento Químico		Atribuição
	Literatura	Amostra	
1	0,55	0,54	m ; 2H ; $-\text{CH}_2\text{-Si-}$
2	1,81	1,82	m ; 2H; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$
3	3,46	3,45	s ; 9H ; $\text{CH}_3\text{-O-}$
4	3,83	3,83	s; 3H ; $-\text{N-CH}_3$
5	4,11	4,11	t; 2H ; $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
6	7,69	7,65	d ; 1H ; Me-N-CH-CH-
7	7,75	7,72	d; 1H ; $\text{CH-CH-N-CH}_2\text{-}$
8	9,11	9,10	s ; 1H, N-CH-N-
	2,5		DMSO-d_6
	2,3		tolueno



Após a destilação utilizando-se o rotaevaporador, apenas as frações de tolueno foram removidos do IL. Outros contaminantes de origem orgânica (provavelmente provenientes dos reagentes de partida), ou de subprodutos da reação não foram removidos.

O Imi⁺Cl⁻ foi sintetizado com o objetivo de funcionalizar a SBA-15 (Figura 24a), a fim de se ancorar o precursor de Au (AuCl₄⁻) no suporte mesoporoso funcionalizado através de troca iônica entre os cloretos (Figura 24b), para posterior redução do metal com um agente redutor.⁵⁵

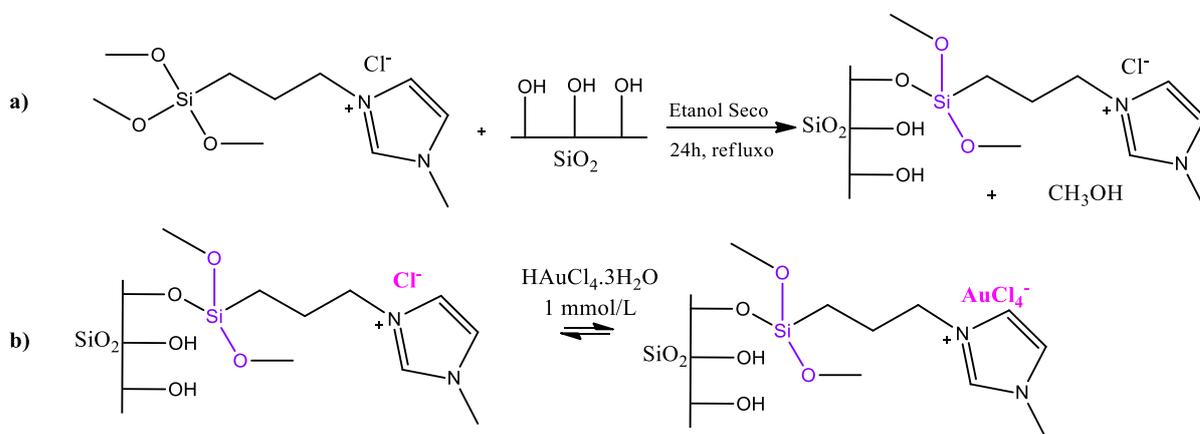


Figura 24: (a) Funcionalização da SBA-15 com Imi⁺Cl⁻. (b) Troca iônica entre íons cloreto e íons tetracloouroato presentes na sílica funcionalizada.

Para confirmação da funcionalização utilizou-se a Espectroscopia Magnética Nuclear ²⁹Si-NMR (Figura 25) e ¹³C-NMR (Figura 26). No espectro de ²⁹Si-NMR, a SBA-15 apresentou os picos Q², Q³ e Q⁴ típicos de materiais à base de sílica, em - 90 ppm, -100 ppm e -110 ppm, que se referem, respectivamente: (a) aos grupos silanois vicinais, Si(OSi)₂(OH)₂; (b) aos grupos silanois presentes nas espécies Si(OSi)₃-OH e (c) aos átomos de Si nas espécies Si(OSi)₄, respectivamente. Após a funcionalização, além dos picos típicos da SBA-15, observou-se a presença de dois novos picos: T³, em - 66 ppm, referente à ligação entre o átomo de Si com três grupos -OSi e com um grupo orgânico, [Si(OSi)₃C-]; e T⁴, em - 57 ppm, referente à ligação de um átomo de Si com dois grupos -OSi, um grupo hidroxila ou metóxi, e um grupo orgânico, [Si(OSi)₂(OH)₃C-] ou [Si(OSi)₂(OCH₃)₃C-].

Na Figura 26 têm-se o espectro de ¹³C-NMR e as atribuições^{55,71} dos picos de acordo com a molécula livre desenhada ao lado. Os picos assinalados com o termo “Et” referem-se aos carbonos do etanol, sendo este o solvente utilizado na etapa de funcionalização, e que permaneceu retido na sílica mesmo após a secagem. Visto que ambos os espectros estão compatíveis com a literatura, a funcionalização da SBA-15 com o Imi⁺Cl⁻ foi confirmada.

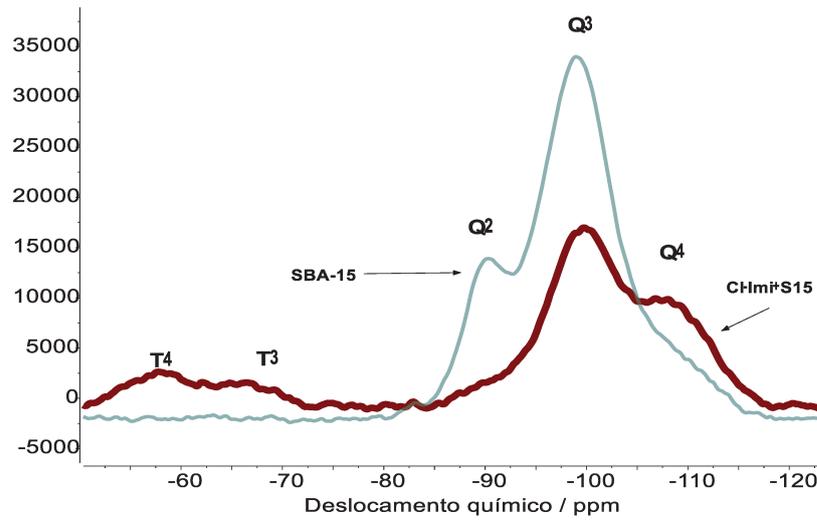


Figura 25: Espectro de ^{29}Si -NMR das amostras SBA-15 e ClImi+S15.

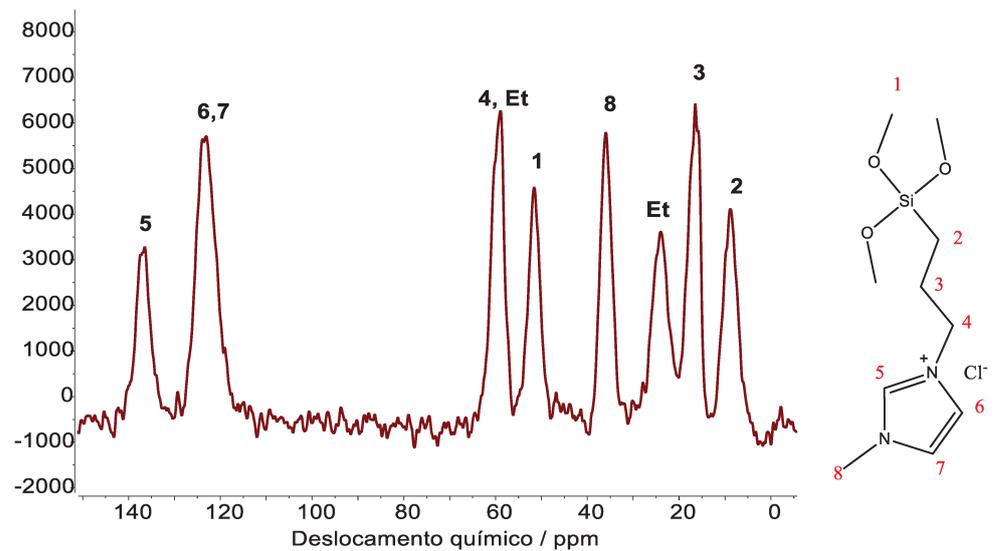


Figura 26: Espectro de ^{13}C -NMR da amostra ClImi+S15.

Na Figura 27 têm-se as isotermas de sorção/dessorção de N_2 da SBA-15 e da SBA-15 após a funcionalização. Pode-se observar que o perfil típico da SBA-15 foi mantido, no entanto, houve alteração das propriedades texturais, conforme a Tabela 7.

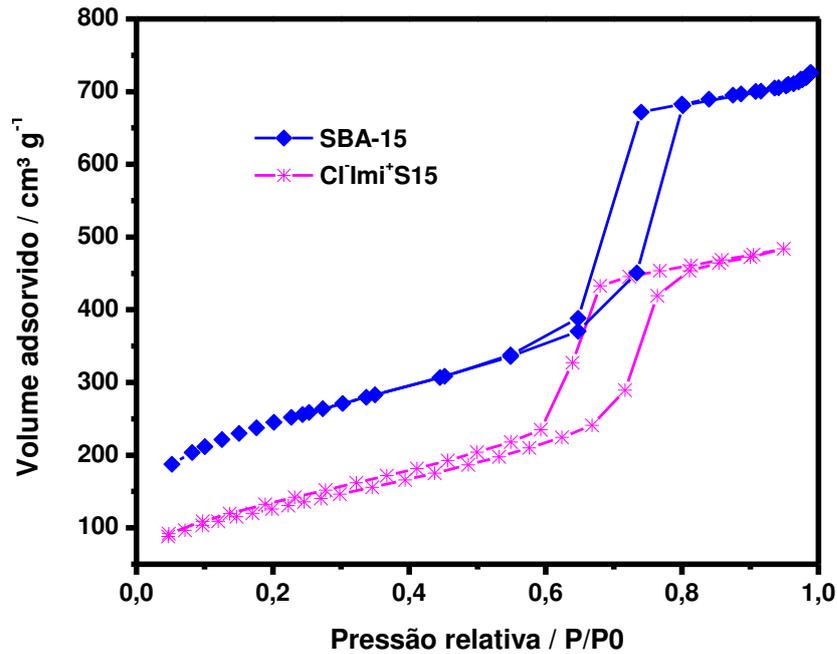


Figura 27: Isotermas sorção/dessorção de N₂, a 77 K das amostras SBA-15 e Cl-Imi+S15.

Tabela 6: Propriedades texturais das amostras SBA-15 e Cl-Imi+S15.

Amostra	Área Superficial BET (S_{BET})(m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (D_p)(nm)	Volume dos poros (V_p) (cm ³ g ⁻¹)
SBA-15	820	7,5	0,93
Cl-Imi+S15	463	6,5	0,68

Para a quantificação do grau de funcionalização empregou-se a análise termogravimétrica, cujas curvas de perda de massa em função da temperatura encontram-se na Figura 28 para as amostras SBA-15 e Cl-Imi+S15.

Para o cálculo do grau de funcionalização fez-se duas considerações. Primeiramente, verificou-se que ambas as amostras apresentaram perda de 1,4 % de massa a 50 °C, associada à umidade remanescente. Logo, considerou-se que, a 50 °C, as massas apresentadas pelas amostras representavam 100% de cada material. Além disso, visto que a partir de 800°C tanto a SBA-15 quanto o Cl-Imi+S15 apresentaram perda de massa equivalente devido a condensação dos grupos –OH, considerou-se que a decomposição do grupo Imi+Cl⁻ ocorreu totalmente a 800 °C.

A partir destas considerações, verificou-se que a amostra $\text{Cl}^- \text{Imi}^+ \text{S15}$ apresentou perda de massa de 12,5%, o que equivale a um grau de funcionalização de 0,1428 g de $\text{Imi}^+ \text{g}^{-1}$ de SBA-15 ou 0,75 mmol g^{-1} de SBA-15. A determinação do grau de funcionalização é importante, porque seu valor reflete na capacidade de troca iônica da amostra.

Para expressar o grau de funcionalização em mmol g^{-1} , considerou-se apenas o fragmento orgânico decomposto do $\text{Imi}^+ \text{Cl}^-$, que possui massa molar de 189,8 g mol^{-1} . A massa molar do fragmento orgânico foi calculado levando-se em consideração os seguintes fatores: a molécula $\text{Imi}^+ \text{Cl}^-$ possui massa molar de 280,8 g mol^{-1} ; após a funcionalização, ocorre perda de um grupo metoxi (31,03 g/mol) havendo liberação de metanol (Figura 24a); durante a análise termogravimétrica, o $\text{Imi}^+ \text{Cl}^-$ só perde sua fração orgânica, permanecendo-se no cadinho o átomo de silício e dois átomos de oxigênio (coloridos na Figura 24a). Logo, o cálculo da massa molar do fragmento orgânico decomposto na análise termogravimétrica seria: 280,8 g mol^{-1} (massa molar do $\text{Imi}^+ \text{Cl}^-$) – 31,03 g mol^{-1} (grupo metoxi) – 1 átomo de silício (28,08 g mol^{-1}) – 2 átomos de oxigênio (32 g mol^{-1}) = 189,8 g mol^{-1} .

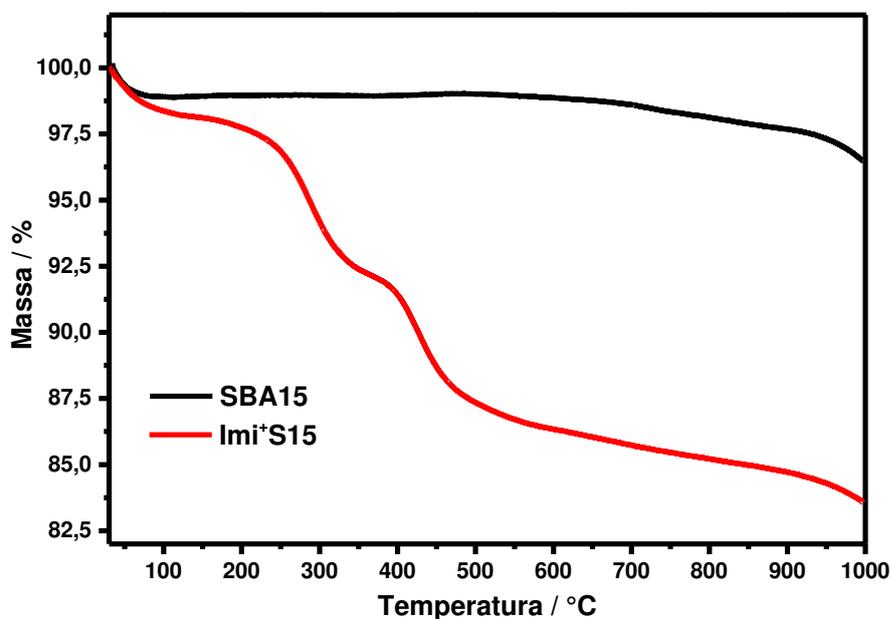


Figura 28: Curvas de perdas de massa em função da temperatura para as amostras SBA-15 e $\text{Imi}^+ \text{S15}$.

A redução do precursor de ouro foi realizada utilizando-se dois agentes redutores: o boroidreto de sódio (NaBH_4) e o complexo borano morfolina $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})\text{BH}_3]$, gerando nanopartículas de ouro com tamanhos médios de $8,0 \pm 3,5 \text{ nm}$ e $6,5 \pm 1,2 \text{ nm}$, respectivamente (Figura 29).

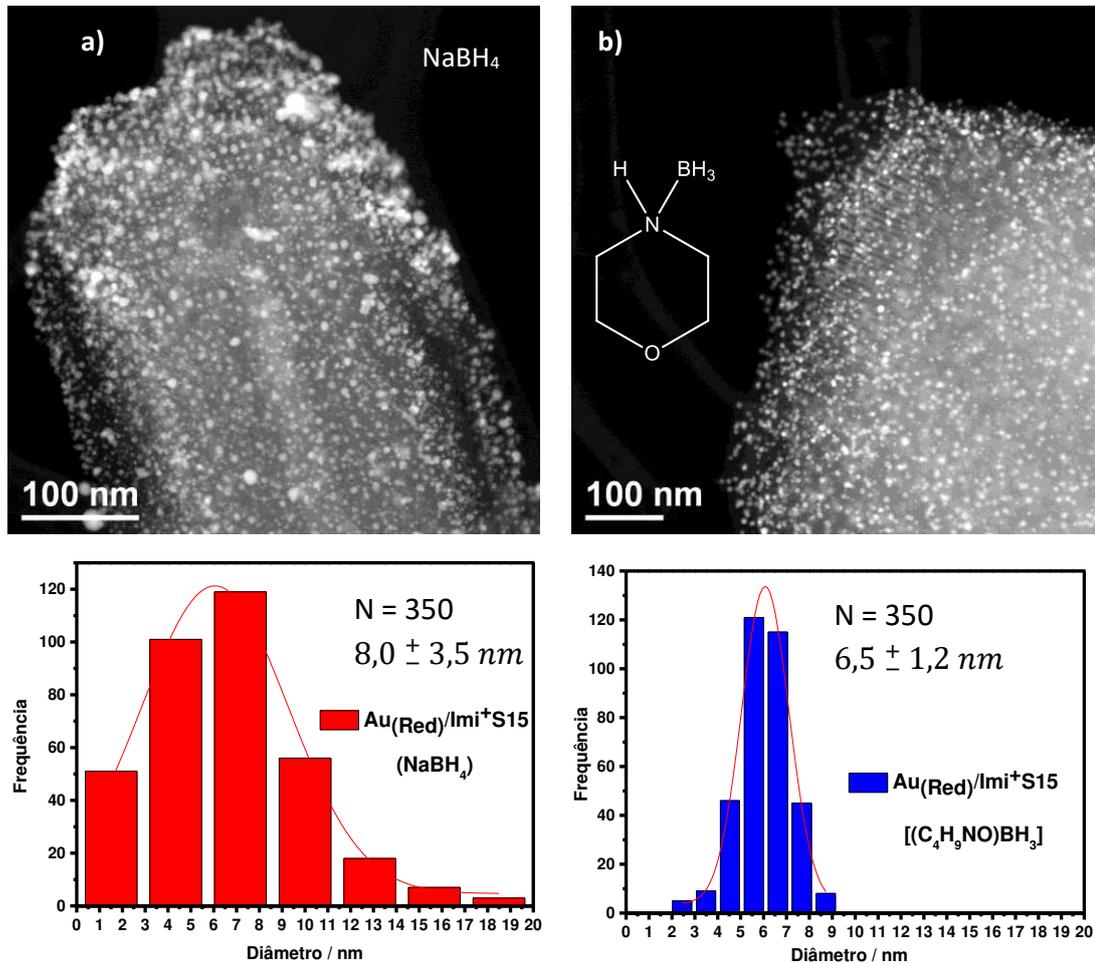


Figura 29: Microscopias e distribuição de tamanho das amostras do tipo $\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{Imi}^+\text{S15}$ sintetizadas utilizando-se o (a) boroidreto de sódio e o (b) complexo borano morfolina como agentes redutores.

Através da técnica de difração de raios X confirmou-se a presença de ouro metálico na estrutura da amostra $\text{Au}_{(\text{Red})}/\text{Imi}^+\text{S15}$ reduzida pelo complexo borano morfolina (Figura 30).

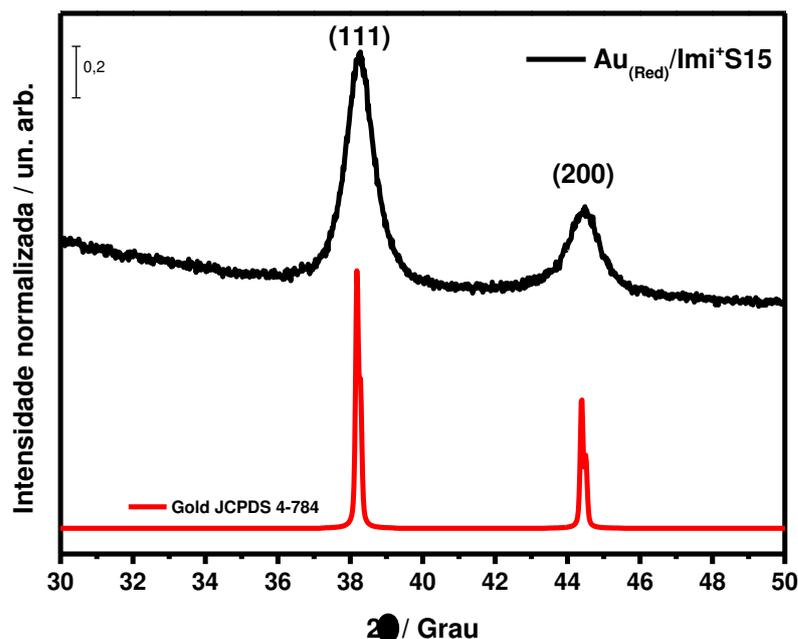


Figura 30: DRX da amostra $Au_{(Red)}/Imi^+S15$ sintetizada por redução das nanopartículas de ouro com o complexo borano morfolina.

Visto que a amostra reduzida pelo $[(C_4H_9NO)BH_3]$ apresentou nanopartículas de ouro com menor distribuição e menor tamanho médio, escolheu-se essa matriz para depositar as nanopartículas de céria. Primeiramente, foi necessária a remoção do líquido iônico por calcinação a 700 °C. De acordo com o teste de estabilidade térmica realizado por Fattori et al, o tratamento térmico para a remoção do Imi^+Cl^- funcionalizado na SBA-15 não afeta a morfologia nem a distribuição das nanopartículas de ouro, havendo apenas aumento de 1,7 nm em seu tamanho.⁵⁵

Após a deposição de CeO_2 (com 5 CIDs), observou-se que as nanopartículas de ouro da amostra $(5)CeO_2/Au_{(Red)}/S15$ se aglomeraram na parte externa da SBA-15 (Figura 31), muito provavelmente seguindo o fenômeno de migração seguido de coalescência⁷², no qual a partícula como um todo se locomove do interior do poro para a parte externa. Em seguida, devido ao contato entre duas ou mais nanopartículas, sob ação da temperatura, ocorre o crescimento da partícula. Acredita-se que na amostra em questão, o mecanismo de migração das nanopartículas teve relação com a difusão dos gases da decomposição do precursor da céria ($Ce(hex)_3$); com a temperatura (600 °C) e tempo (6 h) da decomposição que podem ter promovido a fusão e conseqüente mobilidade de partículas menores no interior da matriz; e com o fato de que a sílica tem mais afinidade com a céria do que com o ouro.

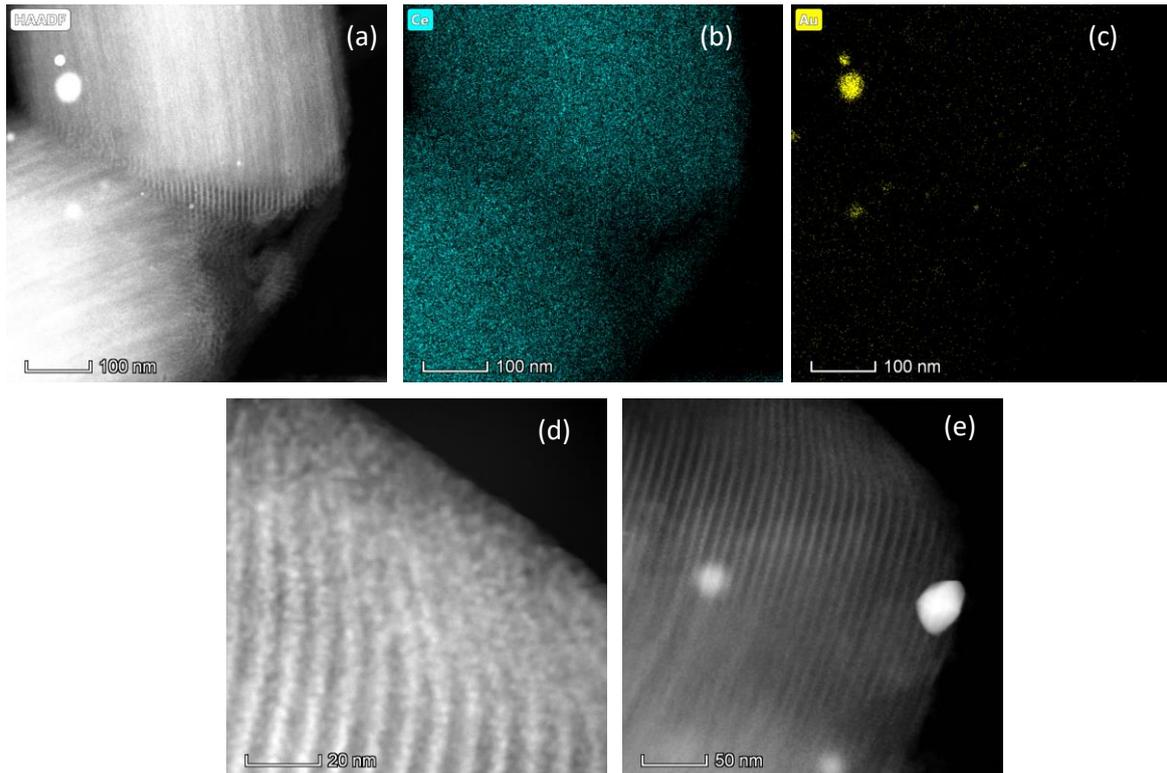


Figura 31: (a, d, e) Micrografias da amostra (5)CeO₂/Au_(Red)/S15. Mapeamento químico de (b) cério e de (c) ouro na amostra (5)CeO₂/Au_(Red)/S15. Em (d) é possível observar as nanopartículas de CeO₂ no interior dos poros da SBA-15, e em (e) observa-se a aglomeração das nanopartículas de ouro na superfície externa da SBA-15 após a deposição de 5 CIDs de CeO₂.

Dado que não foi possível a síntese de CeO₂ no suporte Au_(Red)/S15 pelo método escolhido (*MOD*), apenas as amostras do tipo Au_(DP)/(y)CeO₂/S15 foram avaliadas através do teste catalítico.

É importante salientar que outros métodos de deposição de óxido cério podem ser investigados em futuros trabalhos. Por exemplo, no método de impregnação (*incipient wetness impregnation*), a solução contendo o precursor de céria (que pode ser o nitrato de cério, Ce(NO₃)₃·6H₂O), pode ser preparada contendo uma concentração correspondente ao teor de céria desejado na amostra. Após impregnação do suporte, lavagem, e secagem (a 100 °C), faz-se apenas uma etapa de calcinação (a 500 °C)⁵⁷. Logo, pode-se investigar, se após tal procedimento, as nanopartículas de ouro suportadas na sílica funcionalizada também sofreriam sinterização após apenas uma etapa de calcinação.

4.4 – Teste catalítico com as amostras $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$

A conversão de CO, a seletividade a CO_2 e a conversão de O_2 das amostras $Au_{(DP)}/S15$ e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8) nos dois ciclos encontram-se na Figura 32. Segundo a literatura, através da técnica de dessorção a temperatura programada de CO (TPD-CO, do inglês *Temperature Programmed Desorption of CO*), o óxido de cério não apresenta picos de dessorção de CO_2 ⁶⁴. Dessa forma, o óxido de cério geralmente apresenta baixas conversões de CO em CO_2 (valores em torno de 5%), de forma que neste trabalho não avaliou-se a atividade catalítica dos suportes $(y)CeO_2/S15$.

É importante salientar, que os catalisadores sintetizados possuem teores variáveis tanto de ouro quanto de céria. Além disso, apesar das amostras $Au_{(DP)}/S15$ e $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2$ e 5) apresentarem tamanhos de nanopartículas de ouro similares (entre 8 e 9 nm), a amostra $Au_{(DP)}/(8)CeO_2/S15$ contém nanopartículas com tamanho médio de 4,1 nm. Dessa forma, a atividade catalítica de cada amostra reportada nas Figuras 32, não são comparáveis entre si.

Em todos os gráficos (Figura 32), é possível observar que a resposta catalítica durante a rampa de aquecimento do 1º ciclo se difere das demais. Tal tendência é ainda mais evidente para a amostra $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$, na qual, não foi realizada uma etapa de redução sob fluxo de H_2 antes do teste catalítico. Por exemplo, nesta amostra, na primeira rampa de aquecimento, a conversão de CO aumenta progressivamente até atingir o máximo de 33 %, a 225 °C. Já, na última rampa de esfriamento (ciclo 2), o máximo de conversão de CO atingiu maiores valores, com um deslocamento para menores temperaturas (61 %, a 125 °C). Para esta amostra, existem duas possíveis explicações para tal variação de comportamento: (a) o ouro não encontrava-se totalmente reduzido no início do ciclo catalítico, contudo, sob ação da temperatura e da atmosfera altamente redutora (70 % de H_2), o metal sofreu redução de forma que a atividade catalítica foi melhorada nas etapas posteriores; (b) a possível presença de cloro residual proveniente do precursor metálico ($HAuCl_4.3H_2O$) nos sítios ativos do catalisador pode ter afetado a resposta catalítica à baixas temperaturas. O cloro residual tem sido reportado na literatura como um interferente para a atividade catalítica a baixas temperaturas. Através da adsorção de cloretos nos sítios ativos do catalisador e formação de estruturas do tipo Ce-O-Cl^{22,64}, a mobilidade do oxigênio da rede cristalina do óxido redutível é reduzida, e

consequentemente a formação de CO_2 a partir do mecanismo de Mars Van-Krevelen é dificultada. Porém, após o primeiro ciclo catalítico, o cloro residual é removido do catalisador através da sua redução, de forma que a resposta catalítica desloca-se para menores temperaturas.

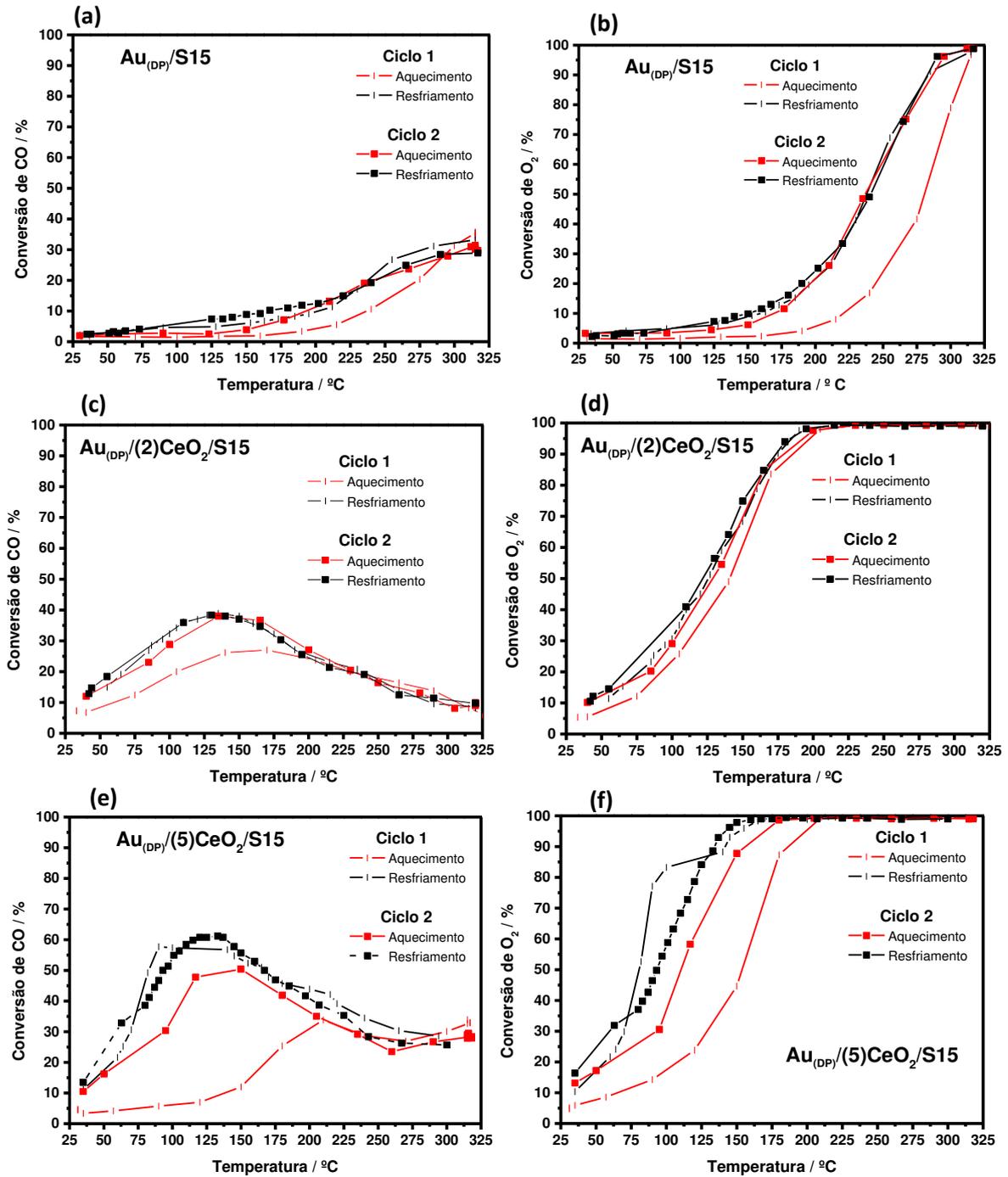


Figura 32: Continua na próxima página.

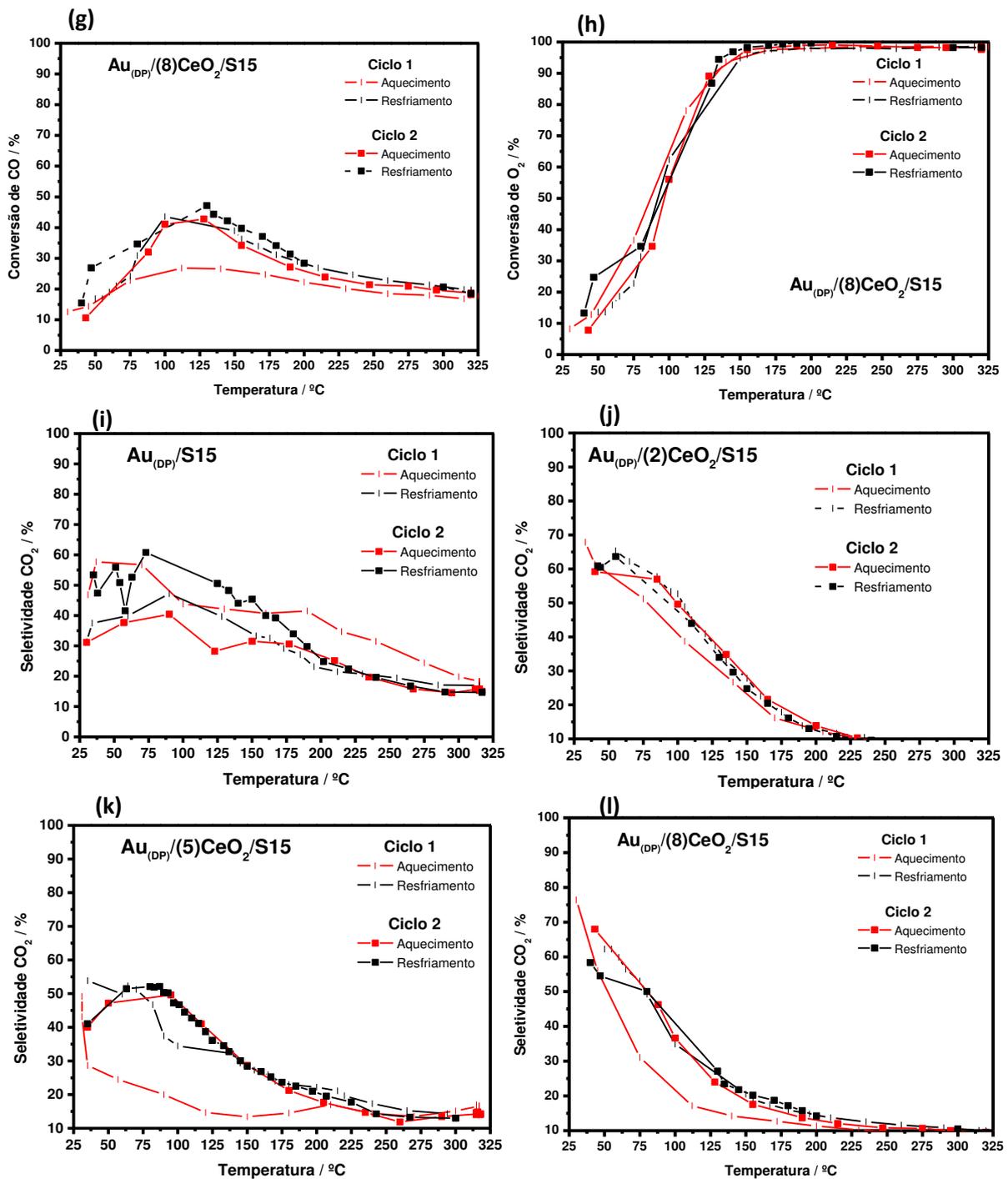


Figura 32: (a, c, e, g) Conversão de CO %; (b, d, f, h) conversão de O₂, e (i, j, k, l) seletividades a CO₂ durante os dois ciclos catalíticos, das amostras Au_(DP)/S15 e Au_(DP)/(y)CeO₂/S15 (y = 2, 5 e 8), respectivamente.

Para que a atividade catalítica das amostras sejam comparáveis entre si, normalizou-se a produção de CO₂, os consumos de CO e O₂ por mol de ouro e por mol de céria (Figura 33), como também por área metálica (Figura 34), utilizando-se apenas a resposta catalítica obtida na rampa de resfriamento do segundo ciclo. Para

a amostra $Au_{(DP)}/(8)CeO_2/S15$ utilizou-se os dados da rampa de resfriamento do primeiro ciclo, visto que há mais pontos de medida na região de baixas temperaturas.

Pode-se observar que a resposta catalítica apresentou maior dependência com a variação do teor de céria [Figura 33, (a, c, e)]. Em contrapartida, não houve quase nenhuma alteração com a variação do teor de ouro [Figuras 33 (b, d, f)], dado que a produção de CO_2 , e consumos de O_2 e CO para cada amostra exibiu valores na ordem de 10^{-3} .

As temperaturas de máxima conversão de CO para as amostras $Au_{(DP)}/S15$, $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8) foram de $300\text{ }^\circ\text{C}$, $135\text{ }^\circ\text{C}$, $125\text{ }^\circ\text{C}$ e $100\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (Figura 33e).

De acordo com o trabalho de Haruta et al (1993)⁷³, nanopartículas de ouro ($\approx 20\text{ nm}$) apresentaram máxima conversão de CO a CO_2 na reação de oxidação de CO (TOX- CO , do inglês *Total Oxidation of CO*), também na temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, sob as seguintes condições reacionais: 1% de CO ; ar seco de balanço a 1 atm; fluxo de 67 mL min^{-1} . Em contrapartida, quando as nanopartículas de ouro estavam ancoradas em suportes óxidos, a temperatura de conversão máxima de CO em CO_2 foi reduzida consideravelmente. De forma análoga, a mesma tendência de redução das temperaturas de máxima conversão de CO na presença de um óxido foi observada neste trabalho, indicando que a atividade catalítica a baixas temperaturas é dependente da interação óxido/metálico.

Nas temperaturas de máxima conversão de CO , as amostras $Au_{(DP)}/S15$, $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8) produziram 0,30; 0,20; 1,2; e 0,06 mol de CO_2 por mol de Au , respectivamente (Figura 33a). Logo, o catalisador contendo 5 CIDs de céria exibiu maior produção de CO_2 em relação aos outros.

O óxido de cério é redutível e, portanto, o sistema catalítico $Au-CeO_2$ deve seguir tanto o mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood quanto o de Mars-Van Krevelen¹⁶. A presença de maiores quantidades de céria no catalisador, pode aumentar a quantidade de fornecimento de oxigênio pela rede do óxido, favorecendo a formação de CO_2 (e também de H_2O por *spillover*). De fato, observou-se um aumento na produção de CO_2 (por mol de Au) e no consumo de O_2 (por mol de Au) [Figura 33 (a, c)] com o aumento do teor de céria nas amostras contendo 2 CIDs e 5 CIDs de CeO_2 .

No entanto, a partir da amostra contendo 8 CIDs de céria, pode-se observar que o aumento progressivo do teor de céria não refletiu em um aumento na produção

de CO_2 , havendo decréscimo na resposta catalítica em relação aos outros catalisadores (Figura 33 a,c,e). De acordo com a Tabela 4, esta amostra apresentou área superficial de $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e volume médio de poros de $0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (equivalente a pouco menos da metade do valor de V_p da SBA-15). Portanto, o aumento da quantidade de CIDs de céria pode ter dificultado o acesso dos gases de reação às regiões de interface entre óxido/metálico, reduzindo a atividade catalítica.

As curvas do consumo de CO (Figura 33, c) e de produção de CO_2 (Figura 33, a) refletem a estequiometria da reação de oxidação do monóxido de carbono (1 mol de CO : 1 mol de CO_2), evidenciando que o produto majoritário da conversão de CO foi o CO_2 . De fato, verificou-se que a razão da quantidade em mols de carbono liberados no reator dividido pela quantidade de entrada, admitiu valores em torno de ~ 1 . Logo, os catalisadores sintetizados não promoveram significativamente as reações competitivas de metanação e desproporcionamento do monóxido de carbono.

No entanto, em todas as amostras observou-se que o aumento da temperatura levou à maior consumo de O_2 e menor seletividade a CO_2 . Tal tendência é explicada pelo fato de que em altas temperaturas a reação de oxidação de H_2 torna-se mais favorecida e compete com a oxidação do CO. Portanto, a reação competitiva de oxidação de hidrogênio não foi evitada, resultando em baixas seletividades, o que não é desejável para a reação de PrOx-CO.

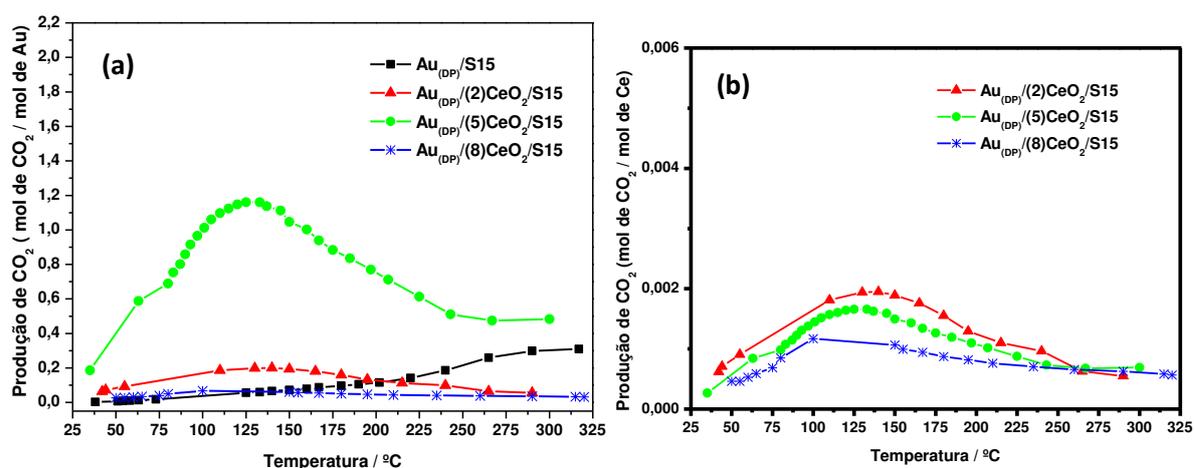


Figura 33: Continua na próxima página.

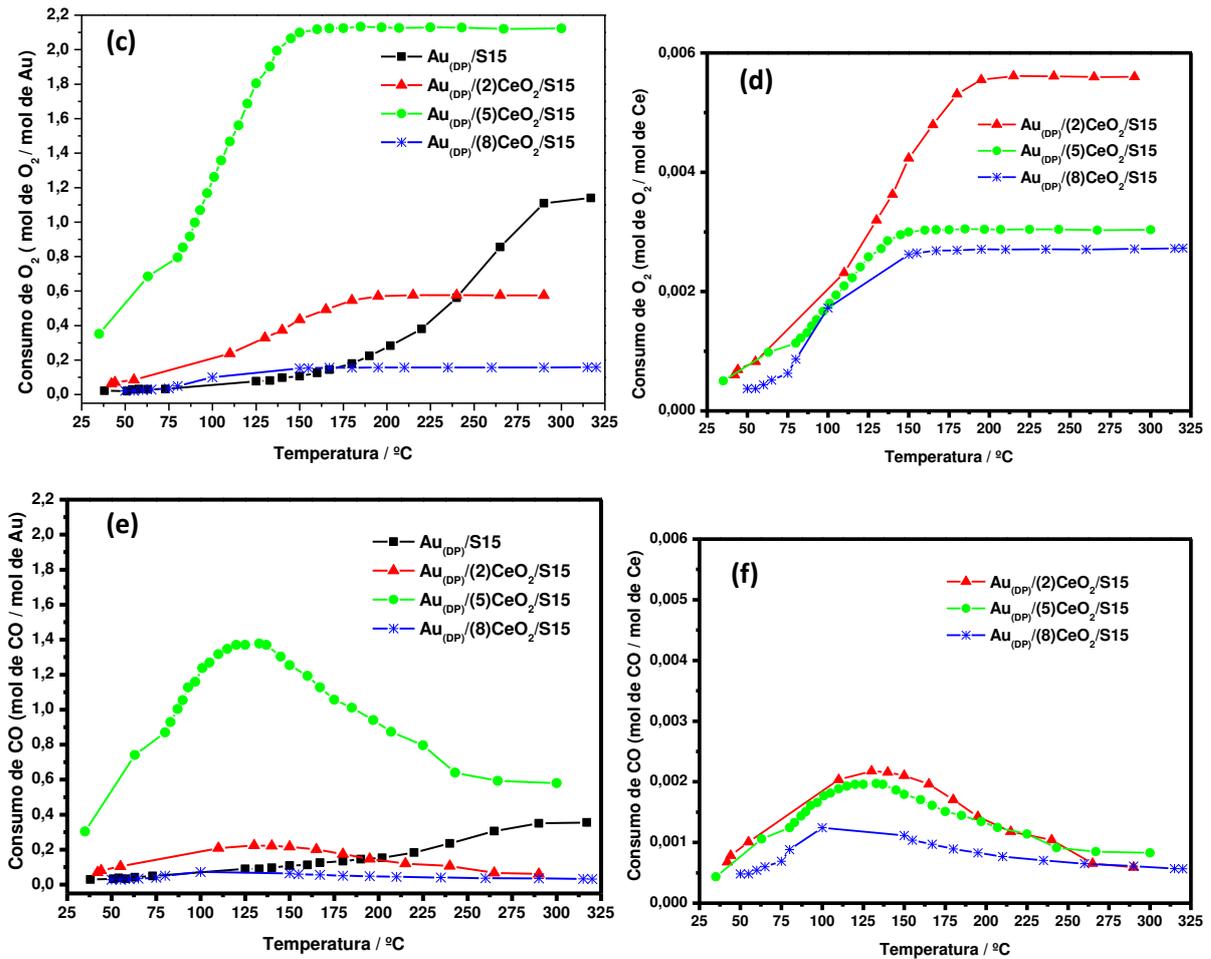


Figura 33: (a, b) Produção de CO₂ (em mol) (c, d) consumo de O₂ (em mol) (d,e) consumo de CO (em mol); por mol de ouro e por mol de céria, respectivamente.

A área metálica de cada catalisador foi estimada teoricamente, conforme explicado a seguir. Inicialmente, calculou-se o volume total (V_T) ocupado pelo ouro a partir da densidade do ouro ($d_{Au} = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$, a 25 °C), sendo que os valores de massa de ouro (m_{Au}) foram obtidos pela técnica de ICP-OES (Eq. 24). O volume ocupado por uma nanopartícula de ouro (V_{esfera}) foi calculado a partir da equação do volume de uma esfera (Eq. 25), na qual r é o valor do raio da nanopartícula, que foi obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. O número de nanopartículas presentes ($n_{esferas}$) foi calculado pela Equação 26. Por fim, a área metálica (A) foi calculada a partir da equação da área superficial de uma esfera (Eq. 27).

A partir das massas das amostras Au_(DP)/S15 e Au_(DP)/(y)CeO₂/S15 (y = 2, 5 e 8) colocadas no reator catalítico ($\approx 50 \text{ mg}$), obteve-se os respectivos valores de

área metálica 25,7; 58,7; 34,4 e 430 cm². O catalisador contendo 8 CIDs de céria apresentou valor de área metálica bem superior devido ao seu menor tamanho de nanopartícula e maior teor de ouro.

$$d_{Au} = m_{Au}/V_T \quad \therefore V_T = m_{Au}/d_{Au} \quad (24)$$

$$V_{esfera} = 4/3 \pi r^3 \quad (25)$$

$$n_{esferas} = V_T/V_{esfera} \quad (26)$$

$$A = n_{esferas} * 4 \pi r^2 \quad (27)$$

Na Figura 34 têm-se a resposta catalítica normalizada pela área metálica. Novamente a amostra Au_(DP)/(5)CeO₂/S15 exibiu maior produção de CO₂ em relação aos outros catalisadores. Visto que a amostra Au_(DP)/(8)CeO₂/S15 não apresentou produção de CO₂ e consumo de O₂ e CO substancialmente maior em relação às outras amostras, após a normalização pela área metálica, a resposta catalítica mostrou ser relativamente menor.

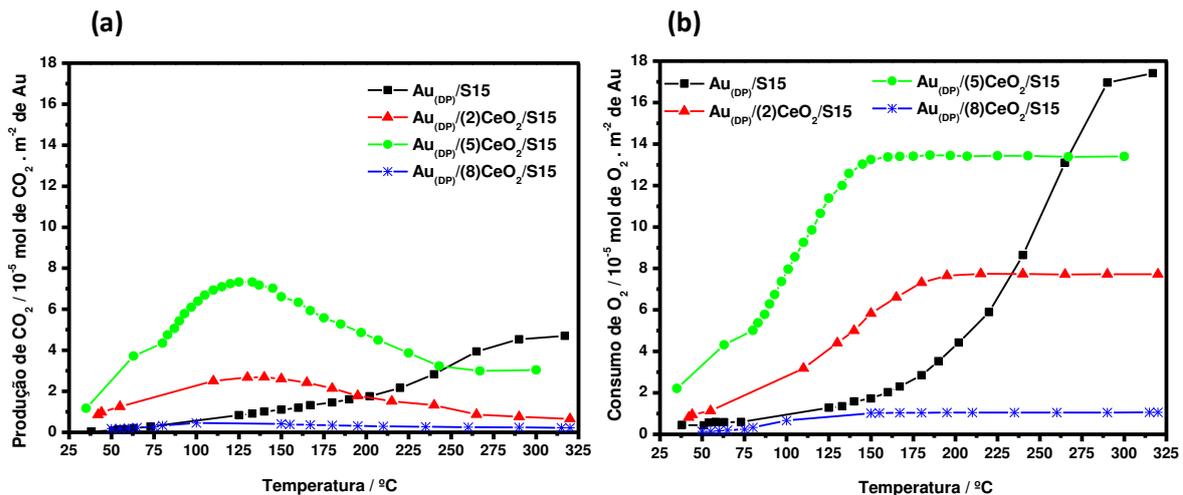


Figura 34: Continua na próxima página.

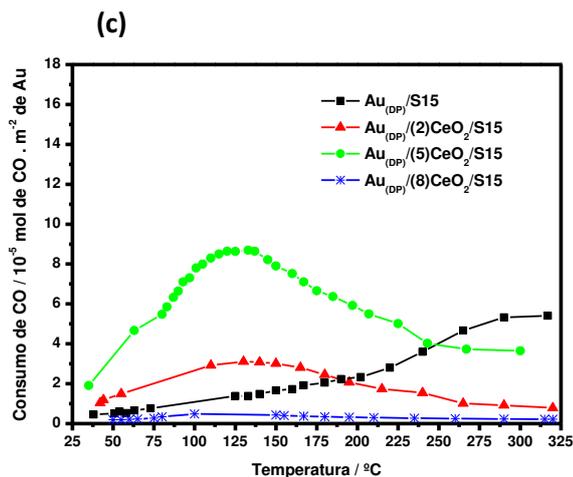


Figura 34: Produção de CO₂, consumos de O₂ e CO por área metálica.

Na Figura 35, estão apresentadas as imagens de microscopia de cada amostra após a reação. As nanopartículas de ouro se mantiveram bem distribuídas ao longo da SBA-15, mesmo após a catálise. No entanto, nas Figuras 35(b) e (d), pode-se encontrar nanopartículas de ouro com aspecto alongado no sentido do poro da SBA-15.

Tal comportamento também foi reportado pelo trabalho de Bore et al, no qual estudou-se a atividade catalítica para a reação de oxidação de CO (TOX) a 400 °C, de nanopartículas de ouro suportadas em diferentes sílicas mesoporosas (MCM-41, SBA-11, SBA-12, HMM-2 e SBA-15). Foi observado que, em outras matrizes, após a catálise, as nanopartículas de ouro aumentavam levemente de tamanho, porém continuavam com morfologia esférica. Já na SBA-15, as nanopartículas de Au mostraram-se alongadas após a reação. Bore et al atribuíram este fenômeno ao fato de que as paredes da SBA-15 são mais espessas do que de outros materiais mesoporosos, e conseqüentemente, a SBA-15 seria mais resistente para evitar a sinterização das nanopartículas (por exemplo, a SBA-15 contém paredes com espessura de 3,1 – 6,4 nm enquanto a MCM-41 possui paredes de 1,0 – 1,5 nm)⁷⁴.

Ainda segundo Bore, o crescimento das nanopartículas de ouro no interior de uma matriz mesoporosa pode ocorrer de acordo com dois mecanismos: migração de partículas seguido por coalescência e amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*). Este último fenômeno, envolve a migração de *adatoms* (pequenos átomos que se encontram na superfície de um cristal) de partículas menores para partículas

maiores e trata-se do mecanismo mais provável para explicação da aglomeração longitudinal de Au nos poros da SBA-15.^{72,74}

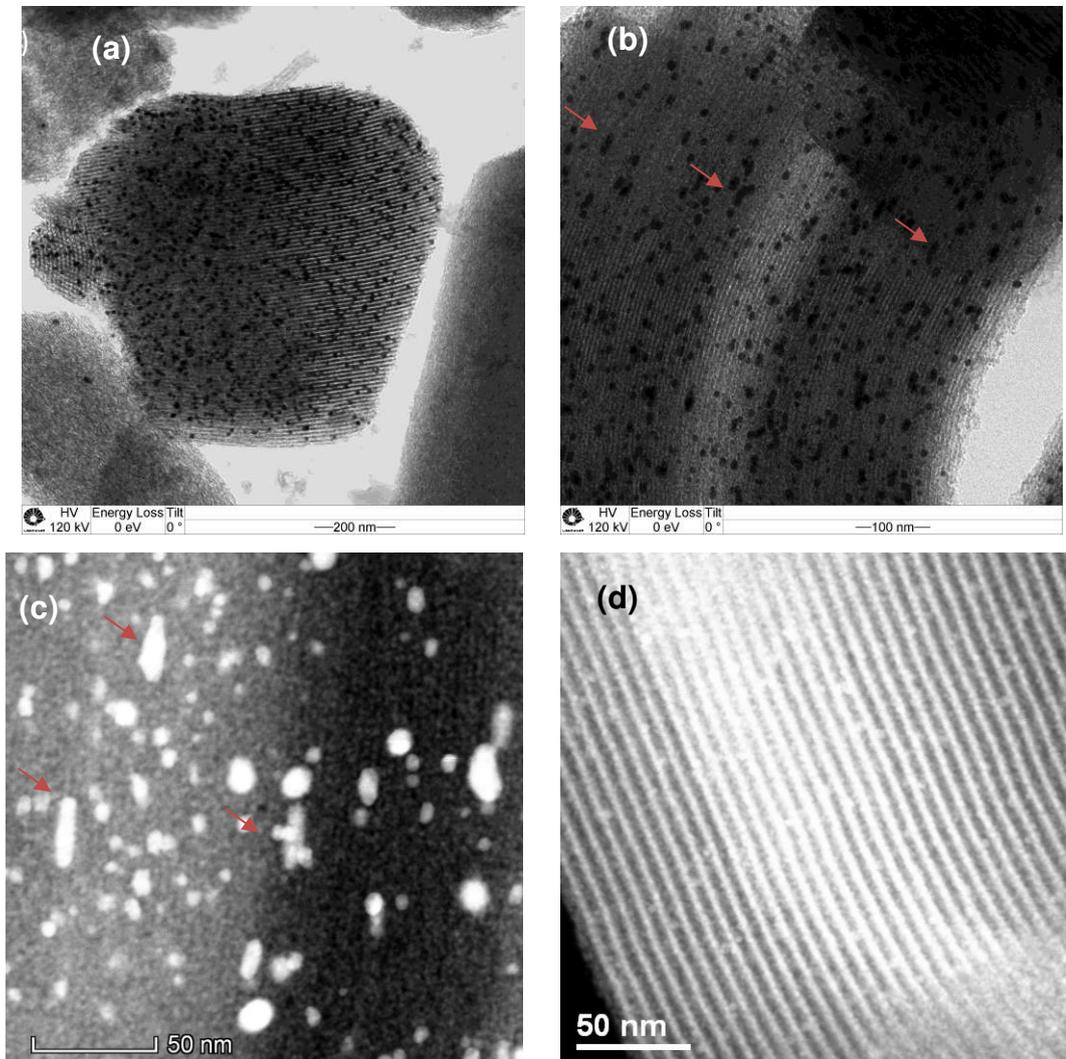


Figura 35: Microscopias eletrônicas de transmissão das amostras (a) $Au_{(DP)}/S15$, (b) $Au_{(DP)}/(2)CeO_2/S15$, (c) $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ e (d) $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ após a catálise.

5 - CONCLUSÕES

A SBA-15 sintetizada apresentou área superficial de $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e tamanho de poros em torno de 7,5 nm. Embora a sílica não seja ativa cataliticamente para a reação de PrOx-CO, a sua alta área superficial é importante, pois, isso implica que os óxidos/metais depositados no interior dos poros também terão área superficial considerável, fator importante para a catálise. Além disso, o tamanho controlado dos poros da SBA-15 mostrou-se de grande ajuda para o controle do tamanho das nanopartículas depositadas em seu interior.

Os ciclos de impregnação e decomposição de precursores metalorgânicos mostraram-se eficazes para decorar os poros da SBA-15 com o óxido de cério, levando à formação de materiais com área superficial por volta de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Através das técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia foi possível confirmar a presença de CeO_2 suportado na sílica. Como não foi possível calcular o tamanho do cristalito do óxido de cério através da equação de Scherrer, por DRS e por Espectroscopia Raman confirmou-se que a céria encontrava-se em regime de confinamento quântico (implicando um tamanho nanométrico). Além disso, também foi possível observar que a técnica de ciclos de impregnação e decomposição levou à síntese de CeO_2 com diferentes tamanhos de cristalito. Através da técnica TEM estimou-se que as nanopartículas de céria apresentaram tamanhos entre 2 - 4 nm.

A síntese de nanopartículas de ouro nos suportes $(y)\text{CeO}_2/\text{S15}$ pelo método de deposição-precipitação mostrou-se eficaz, levando à formação das nanopartículas no interior dos poros da SBA-15. Além disso, observou-se que o tamanho das nanopartículas foi controlado pelo diâmetro médio dos poros do suporte $(y)\text{CeO}_2/\text{SBA-15}$. Através da técnica de Difração de Raios X e por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva, confirmou-se a formação de ouro metálico.

O líquido iônico foi sintetizado e utilizado para funcionalizar a SBA-15, sendo que o suporte $\text{Im}^+\text{Cl}^-\text{S15}$, mostrou-se adequado para a síntese de nanopartículas de ouro através de troca iônica, seguido por redução. No entanto, após a deposição de CeO_2 pelo método *MOD* houve sinterização das nanopartículas. Desta forma, acredita-se que o emprego de outra metodologia de deposição de CeO_2 pode

trazer resultados positivos e novas técnicas de síntese podem ser empregadas em trabalhos futuros.

O catalisador $Au_{(DP)}/S15$ apresentou conversão máxima de CO a 300 °C na reação de PrOx-CO. Em contrapartida, os máximos de conversão de CO dos catalisadores $Au_{(DP)}/(y)CeO_2/S15$ ($y = 2, 5$ e 8) foram deslocados para menores temperaturas (entre 100 e 135 °C), evidenciando a importância da interação óxido/metálico para a catálise na reação de PrOx-CO em baixas temperaturas.

A amostra $Au_{(DP)}/(5)CeO_2/S15$ apresentou melhor atividade catalítica, havendo produção de 1,2 mol de CO_2 por mol de ouro, na temperatura de 135 °C. Não observou-se as reações competitivas do tipo metanação e desproporcionamento de CO. No entanto, em altas temperaturas a conversão de H_2 é favorecida, e foi observada em todas as amostras, de forma que foram obtidos baixos valores de seletividade à formação de CO_2 .

Os sucessivos ciclos de impregnação e decomposição trouxeram melhoria na atividade catalítica comparando-se as amostras contendo 2 e 5 CIDs. Em contrapartida, a amostra $Au_{(DP)}/(8)CeO_2/S15$ exibiu perda substancial de área superficial, o que pode ter dificultado o acesso dos gases de reação aos sítios ativos do catalisador.

6 - REFERÊNCIAS

1. BP Magazine. *BP Statistical Review of World Energy 2018*. (2018).
2. Baird, C. & Cann, M. *Environmental Chemistry*. 4 ed. 831 p. (2002)
3. Panwar, N. L., Kaushik, S. C. & Kothari, S. Role of renewable energy sources in environmental protection : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 1513–1524 (2011).
4. Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. 360 p. (2003).
5. Wee, J. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1720–1738 (2007).
6. Abdalla, A. M. *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers. Manag.* **165**, 602–627 (2018).
7. Ferreira-Aparicio, P., Conde, J. J. & Chaparro, A. M. *Fundamentals and components of portable hydrogen fuel-cell systems. Portable Hydrogen Energy Systems, Chapter 2* (2018).
8. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67**, 597–611 (2017).
9. Reddy, G. K. & Smirniotis, P. G. *Water Gas Shift Reaction: Research, Developments and Applications*. **136** (2015).
10. Reina, T. R. *et al.* Could an efficient WGS catalyst be useful in the CO-PrOx reaction? *Applied Catal. B, Environ.* **150–151**, 554–563 (2014).
11. Laguna, O. H. *et al.* Gold supported on CuO_x/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX). *Fuel* **118**, 176–185 (2014).
12. Cohn, J. G. E. Process for selectively removing carbon monoxide from hydrogen-containing gases - Patent 3,216,782. 3–5 (1965).
13. Cohn, J. G. E. Process for selectively removing carbon monoxide from hydrogen-containing gases - Patent 3,216,783. 3–5 (1965).
14. Fukuoka, A., Kimura, J., Oshio, T., Sakamoto, Y. & Ichikawa, M. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10120–10125 (2007).
15. Carvalho, D. R., Aragao, I. B. & Zanchet, D. Pt-CeO₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method : Impact of Calcination Parameters on

- the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 3405–3412 (2018).
16. Polster, C. S., Zhang, R., Cyb, M. T., Miller, J. T. & Baertsch, C. D. Selectivity loss of Pt/CeO₂ PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. *J. Catal.* **273**, 50–58 (2010).
 17. Morfin, F., Nassreddine, S., Rousset, J. L. & Piccolo, L. Nanoalloying effect in the preferential oxidation of CO over Ir – Pd Catalysts. *ACS Catal.* 2161–2168 (2012). doi:10.1021/cs3003325
 18. Gamarra, D. & Martínez-arias, A. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O. *J. Catal.* **263**, 189–195 (2009).
 19. Polster, C. S., Nair, H. & Baertsch, C. D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst. *J. Catal.* **266**, 308–319 (2009).
 20. Jardim, E. D. O. *et al.* Superior performance of gold supported on doped CeO₂ catalysts for the preferential CO oxidation (PROX). *Appl. Catal. A, Gen.* **487**, 119–129 (2014).
 21. Wang, Y. H. *et al.* Selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures and kinetics investigation on platinum-gold supported on zinc oxide catalyst. *J. Power Sources* **155**, 440–446 (2006).
 22. Liu, K., Wang, A. & Zhang, T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over Platinum Group Metal catalysts. *ACS Catal.* **2**, 1165–1178 (2012).
 23. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.* 405–408 (1987).
 24. Schubert, M. M. *et al.* CO oxidation over supported gold catalysts -"Inert" and 'active' support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.* **197**, 113–122 (2001).
 25. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Verh. deut. Phys. Ges.* **345**, 1361–1403 (1918).
 26. Hinshelwood, C. N. *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems.* (1929).
 27. Mars, P. & Van-Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **3**, 41–59 (1954).

28. Conner, W. C. & Falconer, J. L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **95**, 759–788 (1995).
29. Mariño, F., Descorme, C. & Duprez, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Appl. Catal. B Environ.* **54**, 59–66 (2004).
30. Mariño, F., Descorme, C. & Duprez, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). *Appl. Catal. B Environ.* **58**, 175–183 (2005).
31. Huang, Y., Wang, A., Wang, X. & Zhang, T. Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over iridium catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 3880–3886 (2007).
32. Gschneidner, K. A. & Eyring, L. *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths vol 11.* (1988).
33. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. & Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry.* (Division of Chemical Education, 1999).
34. Yee, A., Morrison, S. J. & Idriss, H. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR. *J. Catal.* **186**, 279–295 (1999).
35. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
36. Greenwood, N. N. *Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry.* (1968).
37. Gschneidner, K. A. & Eyring, L. *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths vol 29.* 419 (2000).
38. Souza e Silva, J. M. de *et al.* Synthesis and structural characterization of nanometric ceria highly dispersed in SBA-15 with oxygen exchange capacity. *J. Mater. Chem.* **21**, 15678–15685 (2011).
39. Reinhardt, K. & Winkler, H. Cerium Mischmetal, cerium alloys, and cerium compounds. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **8**, 41–56 (2012).
40. Taylor, K. C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **35**, 457–481 (2006).
41. Stambouli, A. B. & Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6**, 433–455 (2002).
42. Yabe, S. & Sato, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *J. Solid State Chem.*

- 171, 7–11 (2003).
43. Tabakova, T. *et al.* Effect of synthesis procedure on the low-temperature WGS activity of Au/ceria catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **49**, 73–81 (2004).
 44. Scirè, S., Minicò, S., Crisafulli, C., Satriano, C. & Pistone, A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **40**, 43–49 (2003).
 45. Kundakovic, L. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation. *J. Catal.* **179**, 203–221 (1998).
 46. Zhao, D., Wan, I. & Zhou, W. *Ordered Mesoporous Materials*. (2013).
 47. Qi, J. *et al.* Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8937–8941 (2012).
 48. International Union Of Pure and Applied Chemistry - Physical Chemical Division. Physisorption Data For Gas / Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
 49. Beck, J. S. *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
 50. Zhao, D. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*. **279**, 548–552 (1998).
 51. Ravikovitch, P. I. & Neimark, A. V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFIT Method. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6817–6823 (2001).
 52. Mehrabadi, Bahareh A. T.; Eskandari, S., Khan, U., White, R. D. & Regalbuto, J. R. in *Advances in Catalysis Vol 61* 35 (2017).
 53. Voorde, M. Van De. *Nanotechnology in Catalysis*. 1158 p. (2017).
 54. Haruta, M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chem. Rec.* **3**, 75–87 (2003).
 55. Fattori, N. *et al.* Ion-Exchange Properties of Imidazolium-Grafted SBA-15 toward AuCl₄⁻ Anions and Their Conversion into Supported Gold Nanoparticles. *Langmuir* **28**, 10281–10288 (2012).
 56. Damasceno, J. P. V., Maroneze, C. M., Strauss, M., Sigoli, F. A. & Mazali, I. O. Preparation of supported AuPd nanoalloys mediated by ionic liquid-like functionalized SBA-15: Structural correlations concerning its catalytic activity.

- New J. Chem.* **40**, 6636–6642 (2016).
57. Escamilla-Perea, L. *et al.* SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO₂: Structural characteristics and CO oxidation activity. *Appl. Catal. A Gen.* **381**, 42–53 (2010).
 58. Brunauer, S., Emmet, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 59. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
 60. Karvaly, B. & Hevesi, I. Investigations on Diffuse Reflectance Spectra of V₂O₅ Powder. *Z. Naturforsch* **A26**, 245–249 (1971).
 61. Carvalho, D. R., Aragao, I. B. & Zanchet, D. Pt-CeO₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method: Impact of Calcination Parameters on the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 3405–3412 (2018).
 62. Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* **3**, 91–112 (2016).
 63. Zanella, R., Delannoy, L. & Louis, C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition – precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A Gen.* **291**, 65–72 (2005).
 64. Jardim, E. O. *et al.* Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt/Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H₂ (PROX). *J. Colloid Interface Sci.* **443**, 45–55 (2015).
 65. Nolan, M., Fearon, J. E. & Watson, G. W. Oxygen vacancy formation and migration in ceria. *Solid State Ionics* **177**, 3069–3074 (2006).
 66. Prokofiev, A. V., Shelykh, A. I. & Melekh, B. T. Periodicity in the band gap variation of Ln₂X₃ (X = O , S , Se) in the lanthanide series. *J. Alloys Compd.* **242**, 41–44 (1996).
 67. Filtschew, A., Hofmann, K. & Hess, C. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *J. Phys. Chem.* **120**, 6694–6703 (2016).
 68. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **41**, 207–219 (1998).
 69. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and

- Catalysis. *Chem. Rev.* **99**, 2071–2083 (1999).
70. Coll, C. *et al.* A new approach for the selective and sensitive colorimetric detection of ionic surfactants in water. *J. Mater. Chem.* **20**, 1442–1451 (2010).
 71. Han, P., Zhang, H., Qiu, X., Ji, X. & Gao, L. Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction. *J. Mol. Catal. A* **295**, 57–67 (2008).
 72. Hansen, T. W., Delariva, A. T., Challa, S. R. & Datye, A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening? *Acc. Chem. Res.* **46**, 1720–1730 (2013).
 73. Haruta, M. *et al.* Low-Temperature Oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄. *J. Catal.* **144**, 175–192 (1993).
 74. Bore, M. T. *et al.* The Role of Pore Size and Structure on the Thermal Stability of Gold Nanoparticles within Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. B* **109**, 2873–2880 (2005).