UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

VITOR CARLOS COLETTA

Síntese e caracterização dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 aplicados à catálise da reação de deslocamento gás-água

São Carlos
2017

VITOR CARLOS COLETTA

Síntese e caracterização dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 aplicados à catálise da reação de deslocamento gás-água

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

.Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa

São Carlos
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Coletta, Vitor Carlos

Síntese e caracterização dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 aplicados à catálise da reação de deslocamento gás-água / Vitor Carlos Coletta; orientador Valmor Roberto Mastelaro - versão corrigida -- São Carlos, 2017.
100 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. SrTiO_3 . 2. Reação de deslocamento gás-água. 3. Metais de transição. 4. Hidrogênio. I. Mastelaro, Valmor Roberto, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação.

A Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf, Dr^a. Francielle Candian Firmino Marcos, Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Dr^a. Maria Inês Basso Bernardi, Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves e Prof. Alain Michalowicz pela colaboração.

Aos colegas do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea (IQSC) e das disciplinas do Programa de Pós-Graduação.

Aos funcionários do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos e do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela estrutura para as medidas de absorção e difração de raios X.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materias Funcionais (CDMF) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

À família pelo apoio para a realização deste trabalho.

RESUMO

COLETTA, V. C. **Síntese e caracterização dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 aplicados à catálise da reação de deslocamento gás-água.** 2017. 100 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um óxido de estrutura perovskita e tem sido intensamente estudado para uso em diversas aplicações, entre elas, como suporte catalítico. Entretanto, sua utilização especificamente na reação de deslocamento gás-água ainda é pouco explorada. Esta reação é de interesse para a produção de hidrogênio livre de CO, necessário para aplicações como o abastecimento de células de combustível. Este trabalho de tese teve como objetivo o estudo dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 como catalisadores para a reação de deslocamento gás-água, uma vez que, dentre os metais de baixo custo, Cu e Ni são altamente ativos para esta reação. As amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com calcinação em N_2 e O_2 , possibilitando a obtenção de partículas de maior área superficial em comparação com a calcinação convencional em atmosfera ambiente. Para as amostras CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 , o suporte SrTiO_3 foi sintetizado pelo método de sol-precipitação e a impregnação com cobre e níquel foi realizada por via úmida. As técnicas de absorção e difração de raios-X *in situ* em condições de reação mostraram a estabilidade da estrutura e do estado de oxidação após o tratamento de redução. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM) em conjunto com a espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX) foram utilizadas a fim de estabelecer uma relação entre a atividade catalítica e o teor a dispersão de fase ativa sobre o suporte. Todas as composições estudadas se mostraram ativas entre 250 e 350°C, entretanto, a composição NiO/SrTiO_3 com 10% de Ni apresentou o melhor resultado, com uma conversão de CO a 350°C, próxima ao equilíbrio e estável por um período mínimo de 10 h.

Palavras-chave: SrTiO_3 . Reação de deslocamento gás-água. Metais de transição. Hidrogênio.

ABSTRACT

COLETTA, V. C. **Synthesis and characterization of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 and NiO/SrTiO_3 compounds applied to catalysis of the water-gas shift reaction.** 2017. 100 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Strontium titanate (SrTiO_3) is an oxide of perovskite structure and has been extensively studied for use in several applications, including as catalytic support. However, its use specifically in the water-gas shift reaction is still little explored. This reaction is of interest for the production of CO-free hydrogen, required for applications such as in fuel cell. This work aimed to study $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 and NiO/SrTiO_3 compounds to be applied as catalysts for the water-gas shift reaction, since, among the low-cost metals, Cu and Ni are highly active for this reaction. The $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ samples were synthesized by the polymeric precursor method with the samples submitted to a N_2 and O_2 calcination, making possible to obtain particles with a larger surface area compared to conventional calcination in ambient atmosphere. For the CuO/SrTiO_3 and NiO/SrTiO_3 samples, the SrTiO_3 support was synthesized by the sol-precipitation method and the impregnation with copper and nickel on the support was performed by a wet method. The *in situ* X-ray absorption and diffraction techniques under reaction conditions showed the stability of the structure and the oxidation state after the reduction treatment. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) images in conjunction with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used in order to establish a relationship between the catalytic activity and the content and dispersion of the active phase on the support. All the compositions studied were active at 250 to 350 °C, however, the NiO/SrTiO_3 sample with 10% of Ni presented the best result, with a CO conversion at 350 °C, close to equilibrium and stable for a minimum of 10 h.

Keywords: SrTiO_3 . Water-gas shift reaction. Transition metals. Hydrogen.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de raios X de energia dispersiva (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EXAFS	Estrutura fina de absorção de raios X (<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>)
HAADF	Campo escuro anular de alto ângulo (<i>High-angle annular dark field</i>)
HTS	Deslocamento de alta temperatura (<i>High-temperature shift</i>)
LTS	Deslocamento de baixa temperatura (<i>Low-temperature shift</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PEMFC	Célula de combustível de membrana de transferência de prótons ou célula de combustível de membrana de eletrólito polimérico (<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> ou <i>Polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)
PROX	Oxidação preferencial de CO (<i>Preferential oxidation of CO</i>)
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão e varredura (<i>Scanning transmission electron microscopy</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>)
TPR	Redução a temperatura programada (<i>Temperature-programmed reduction</i>)
WGS	Deslocamento gás-água (<i>Water-gas shift</i>)
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (<i>X-ray absorption near edge spectroscopy</i>)
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Produção de hidrogênio	17
2.2	Células de combustível	18
2.3	A reação de deslocamento gás-água (WGS).....	20
2.3.1	Catalisadores para a reação de deslocamento gás-água contendo cobre	24
2.3.2	Catalisadores para a reação de deslocamento gás-água contendo níquel	26
2.4	O titanato de estrôncio e suas aplicações em catálise	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Síntese dos catalisadores.....	29
3.1.1	Catalisadores $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	29
3.1.2	Catalisadores CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3	30
3.2	Caracterização das amostras	31
3.3	Medidas de atividade catalítica.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	Catalisadores $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	37
4.1.1	Difração de raios X (DRX) <i>ex situ</i>	37
4.1.2	Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET	39
4.1.3	Análise da Redução à temperatura programada (TPR)	43
4.1.4	Medidas de área metálica por quimissorção de N_2O	44
4.1.5	Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	44
4.1.6	Análise por Difração de raios X <i>in situ</i>	46
4.1.7	Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	46
4.1.8	Medidas de atividade catalítica.....	51
4.1.9	Experimentos <i>in situ</i> de absorção e de difração de raios X sob reação de deslocamento gás-água	52
4.1.10	Conclusão parcial sobre as propriedades das amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	54
4.2	Catalisadores CuO/SrTiO_3	55

4.2.1	Difração de raios X (DRX) <i>ex situ</i>	55
4.2.2	Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET	55
4.2.3	Análise da Redução à temperatura programada (TPR)	58
4.2.4	Medidas de área metálica por quimissorção de N ₂ O.....	59
4.2.5	Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	59
4.2.6	Análise por Difração de raios X <i>in situ</i>	60
4.2.7	Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	61
4.2.8	Medidas da atividade catalítica	64
4.2.9	Experimentos <i>in situ</i> de absorção e de difração de raios X sob a reação de deslocamento gás-água.....	65
4.2.10	Conclusões parciais sobre as propriedades das amostras do sistema CuO/SrTiO ₃	67
4.3	Catalisadores NiO/SrTiO ₃	67
4.3.1	Difração de raios X (DRX) <i>ex situ</i>	67
4.3.2	Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET	68
4.3.3	Análise da Redução à temperatura programada (TPR)	70
4.3.4	Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	71
4.3.5	Análise por Difração de raios X <i>in situ</i>	72
4.3.6	Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	73
4.3.7	Medidas da atividade catalítica	76
4.3.8	Experimentos <i>in situ</i> de absorção e de difração de raios X sob reação de deslocamento gás-água.....	77
4.3.9	Conclusões parciais sobre as propriedades das amostras do sistema NiO/SrTiO ₃	79
5	CONCLUSÕES.....	81
	REFERÊNCIAS	83
	Apêndice A – A técnica de espectroscopia de absorção de raios X.....	93
	Apêndice B – Espectros de XPS dos elementos Sr, Ti, O e C	99

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado um promissor portador de energia, com uma densidade de energia de 143 MJ/kg, cerca de três vezes maior que as de combustíveis baseados em hidrocarbonetos.¹ No aspecto ambiental, a importância do hidrogênio se dá devido à possibilidade de utilização em células de combustível, que convertem a energia química de um portador e do oxigênio do ar em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas.^{2,3} Veículos elétricos em que a energia é gerada por células de combustível são uma alternativa menos poluente que os automóveis convencionais equipados com motores de combustão interna, mesmo considerando-se as emissões na produção do combustível.⁴ O processo de conversão de energia em células de combustível também é mais eficiente, uma vez que não envolve a combustão.¹⁻² Além das aplicações em transportes, as células de combustível possuem as chamadas aplicações estacionárias, como a geração de energia para residências, e as aplicações portáteis.²⁻³

A forma de produção de hidrogênio mais utilizada na indústria é conhecida como reforma a vapor do metano (reação 1), em que o metano, presente no gás natural ou no biogás, reage com vapor d'água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono.⁵⁻⁶

Células de combustível do tipo membrana de transferência de prótons (PEMFC) têm se destacado pela versatilidade em aplicações práticas de conversão de energia, entretanto, possuem eletrodos de platina, que são contaminados se expostos ao CO, mesmo a concentrações da ordem de 10 ppm.^{2,7} Portanto, o produto da reforma do metano não pode ser utilizado diretamente como combustível nas células do tipo PEMFC e deve passar por processos para que a concentração de CO seja minimizada, como a reação de deslocamento gás-água (WGS) (reação 2) seguida pela oxidação preferencial de CO (PROX)^{6,8-9}

A reação WGS é exotérmica e realizada em duas faixas de temperatura: uma mais baixa (LTS, 200-300°C), em que a formação dos produtos H₂ e CO₂ é mais favorável termodinamicamente, e outra mais alta (HTS, 300-450°C), em que a cinética é mais rápida.

Na indústria, são utilizados tipicamente catalisadores de Cu/ZnO-Al₂O₃ para as baixas temperaturas e de Fe₂O₃-Cr₂O₃ para as altas temperaturas.^{6,8-9} A baixa atividade dos catalisadores de Fe e Cr a menores temperaturas se deve à concentração parcial de CO₂ retardar a velocidade da reação, enquanto nos catalisadores de cobre este efeito é desprezível.¹⁰ Os catalisadores de Cu/ZnO-Al₂O₃ podem apresentar problemas como piroforicidade e aglomeração das partículas metálicas.⁹ Como alternativa, catalisadores contendo metais nobres suportados em óxidos de terras raras têm sido estudados, mas o alto custo destes materiais dificulta a aplicação dos mesmos em larga escala, tornando importante o estudo de catalisadores contendo metais de menor custo, como cobre ou níquel, em diferentes suportes.⁸ Os óxidos de cério (CeO₂), de titânio (TiO₂), de zinco (ZnO) e de zircônio (ZrO₂) têm sido comumente estudados como suportes para a reação de deslocamento gás-água.

O titanato de estrôncio (SrTiO₃) tem sido estudado para uso em diversas aplicações, entre elas na catálise como suporte, por manter sua estrutura e a dispersão dos sítios ativos a temperaturas necessárias para as reações.¹¹⁻¹⁸ Entretanto, ao nosso conhecimento, este composto não foi ainda testado para atuar como suporte à reação de deslocamento gás-água especificamente. Para sua aplicação em catálise, é importante que o suporte tenha uma grande área superficial, interação eletrônica com o metal e boa estabilidade térmica.¹⁹⁻²¹

Os métodos de síntese do composto SrTiO₃ foram aprimorados nos últimos anos, como por exemplo, o método dos precursores poliméricos com a calcinação do pó precursor feita em atmosfera inerte. A realização da calcinação nestas condições decompõe os resíduos orgânicos em carbono, impedindo o crescimento e a coalescência das partículas, processos esses que ocorrem quando a calcinação é realizada atmosfera ambiente.²² A aplicação deste tipo de calcinação em amostras nanoestruturadas de SrTiO₃ mostrou a formação de partículas de contornos bem definidos com um aumento na área superficial em comparação com as amostras obtidas pela calcinação convencional, em atmosfera ambiente.

Como foi comentado anteriormente, o elemento ativo tem um papel muito importante na atividade catalítica do material.²¹ Metais de transição têm a habilidade de quimissorver moléculas como CO. Esta quimissorção deve ser intermediária, pois se for muito forte os sítios ficam bloqueados e se for muito fraca a reação não ocorre. A quimissorção é atribuída à ocupação parcial dos orbitais d, sendo que menores preenchimentos formam ligações mais fortes.²¹ O elemento cobre, além de ser utilizado como meio ativo na reação WGS, tem sido comumente empregado na catálise de reações como PROX,²³ reforma do metanol²⁴ e síntese

do metanol a partir do gás de síntese (mistura de CO e H₂).²⁵ O elemento níquel tem sido amplamente estudado para a reforma do etanol,²⁶ do glicerol,²⁷ e do bio-óleo.²⁸

A partir dos resultados satisfatórios em relação à síntese do composto SrTiO₃ para ser aplicado como suporte catalítico e da necessidade da preparação de catalisadores alternativos aos tradicionais como Cu/ZnO-Al₂O₃ e aqueles que fazem uso de metais nobres como elementos ativos, neste trabalho de tese está sendo proposta a realização da síntese e a caracterização dos compostos SrTi_{1-x}Cu_xO₃, CuO/SrTiO₃ e NiO/SrTiO₃ nanoestruturados visando sua aplicação na catálise da reação de deslocamento gás-água. Ao nosso conhecimento, este é o primeiro estudo de aplicação do composto SrTiO₃ contendo cobre ou níquel na reação WGS.

Esta Tese de Doutorado é apresentada da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura onde são apresentados trabalhos relevantes relacionados à reação WGS e à possível utilização do composto SrTiO₃ como suporte catalítico. No Capítulo 3, apresentamos os métodos utilizados na preparação das amostras bem como as técnicas utilizadas em sua caracterização. Os resultados e discussão são apresentados no Capítulo 4. Finalmente, no Capítulo 5, é apresentada a conclusão bem como as sugestões de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é detalhado o contexto da produção de hidrogênio para células de combustível, em que se insere a reação de deslocamento gás-água. São apresentadas suas características e trabalhos relevantes na literatura sobre o desenvolvimento de catalisadores para a reação, com ênfase em materiais onde o cobre ou o níquel foram utilizados como elementos ativos. São apresentadas ainda as principais propriedades do composto SrTiO_3 e a bibliografia sobre sua possível utilização como suporte em catálise.

2.1 Produção de hidrogênio

O início da produção de hidrogênio em larga escala data do fim do século XVIII, com a finalidade de inflar balões.²⁹ Este processo consistia no contato da água com ferro aquecido resultando em hidrogênio e óxido de ferro e foi proposto por Lavoisier.

No final do século XIX e começo do século XX, havia uma grande demanda de amônia para ser utilizada como fertilizante, o que motivou o desenvolvimento do processo Haber-Bosch, patenteado em 1910.³⁰ Neste processo, o hidrogênio reage com nitrogênio produzindo amônia, tornando o hidrogênio uma importante matéria-prima.

Outro importante uso do hidrogênio é a hidrogenação de compostos orgânicos insaturados, que foi descoberta por Paul Sabatier em 1897³¹ e tem aplicações na indústria alimentícia, petroquímica e farmacêutica.³²

Mais recentemente, estudos relacionados à produção de hidrogênio têm sido motivados principalmente pela aplicação em células de combustível (seção 2.2).

Atualmente, a principal forma de produção de hidrogênio na indústria é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, introduzida em 1930 e impulsionada em 1962, com a construção de reatores operando em 15 bar.³³ Nesse processo, o hidrocarboneto, geralmente o metano, reage com vapor d'água produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (reação 1).^{5-6,33} São utilizados como fonte de metano principalmente combustíveis fósseis como o gás natural, porém, é possível também a obtenção do metano no biogás, produzido pela decomposição de matéria orgânica.⁵ A reforma do metano também tem atraído interesse para a produção de hidrogênio na própria estação de abastecimento (*on site*), em reformadores numa escala menor que a industrial, eliminando a necessidade de transporte e armazenamento de hidrogênio.³⁴

Outro método de produção de hidrogênio é a eletrólise da água, isto é, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, tipicamente de metais inertes, submersos em água.³⁵ Como a autoionização da água é baixa, geralmente são adicionados eletrólitos, como um ácido, uma base ou um sal. No ânodo, uma oxidação ocorre, fornecendo elétrons (reação 3).

Estes elétrons reduzem cátions H^+ no cátodo, produzindo H_2 (reação 4).

Existem outras técnicas de decomposição da água, como fotocatalítica,³⁶ biológica³⁷ e termo-solar.³⁸ Embora estas formas de produção de hidrogênio utilizem fontes renováveis, por questões econômicas, a reforma do metano ainda é dominante em larga escala.

2.2 Células de combustível

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia de um combustível em energia elétrica.² O processo de conversão de energia em motores a combustão interna gera emissões causadoras de problemas ao meio ambiente, como aquecimento global e chuva ácida. Já as células de combustível têm um processo limpo de conversão de energia e são consideradas uma tecnologia importante para a redução de emissões de poluentes.^{2-4,39} Em comparação com baterias, células de combustível têm como vantagens proporcionar um curto tempo de abastecimento (de 3 a 5 min) e uma longa autonomia (cerca de 500 km) para veículos, dados semelhantes aos dos convencionais automóveis movidos a gasolina.^{3,39}

Uma célula de combustível consiste basicamente de um eletrodo para o combustível (ânodo), um eletrodo para oxidação (cátodo) e um eletrólito.² Há diferentes tipos de células de combustível, nomeados principalmente de acordo com o material do eletrólito, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Tipos de células de combustível e suas principais características

Tipo	Eletrólito típico	Eletrodos típicos	Aplicações
Célula de combustível de membrana de transferência de prótons (PEMFC)	Membrana polimérica	Baseados em platina	Transportes, estacionárias e portáteis
Célula de combustível de óxido sólido (SOFC)	Zircônia sólida estabilizada com ítrio (YSZ)	Ânodo: composto níquel-YSZ Cátodo: manganato de lantânio dopado com estrôncio (LSM)	Estacionárias
Célula de combustível de carbonato fundido (MCFC)	Carbonato alcalino (de lítio, potássio ou sódio) fundido em cerâmica	Ânodo: níquel e cromo Cátodo: óxido de níquel	Estacionárias
Célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico em carbetto de silício	Baseados em platina	Estacionárias e transportes
Célula de combustível alcalina (AFC)	Solução aquosa de hidróxido de potássio	Baseados em níquel	Estacionárias
Célula de combustível de metanol direto (DMFC)	Membrana polimérica	Baseados em platina e rutênio	Portáteis e transportes

Fonte: Adaptada de SHARAF et al. ²

As células de combustível de membrana de transferência de prótons, também conhecidas como de membrana de eletrólito polimérico, (PEMFCs) em particular têm se destacado pela versatilidade, baixas temperaturas de operação (60-180°C), alta densidade de potência e curto tempo de inicialização.^{2,40-41} Por empregarem eletrodos de platina, requerem hidrogênio livre de CO como combustível. O funcionamento é esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula de combustível do tipo PEMFC.

Fonte: Adaptada de WANG et al. ⁴¹

No ânodo, uma molécula de hidrogênio é separada em prótons e elétrons, de acordo com a equação 5

Os prótons migram através do eletrólito enquanto os elétrons percorrem um caminho externo até o cátodo, onde reagem com os prótons e oxigênio formando água, como mostra a equação 6

O mecanismo geral produz então água e corrente elétrica a partir do hidrogênio e do oxigênio.

O princípio de funcionamento de uma célula de combustível foi demonstrado pela primeira vez em 1839, por William Grove.⁴² Foram colocadas duas tiras de platina em recipientes de vidro em forma de sino com as extremidades se comunicando com um galvanômetro. Os recipientes foram parcialmente submersos em solução de ácido sulfúrico e um deles foi cheio com hidrogênio e o outro com oxigênio. Observou-se uma corrente elétrica e a formação de água nos recipientes.

Em 1959, Francis Thomas Bacon demonstrou a primeira célula de combustível considerada prática, gerando 6 kW com uma eficiência de 60%.⁴³ Na década de 1960, a Agência Espacial Norte-Americana (NASA) utilizou células de combustível nos programas Apollo e Gemini.⁴⁴ O primeiro protótipo de um automóvel equipado com célula de combustível foi fabricado em 1966 e denominado Electrovan.⁴⁵ A partir da década de 1990, intensificaram-se os estudos sobre células de combustível, levando a uma evolução significativa na redução de custos e na durabilidade nos últimos anos.^{2,41}

2.3 A reação de deslocamento gás-água (WGS)

A reação de deslocamento gás-água (WGS) foi reportada em 1888 por Ludwig Mond e Carl Langer, que buscavam obter hidrogênio puro a partir do gás de Mond, o produto da reação de ar e água passando por carvão resultando principalmente em CO_2 , CO , H_2 e N_2 .⁴⁶

Em 1914, a reação WGS começou a ser empregada na produção de hidrogênio para ser utilizado no processo Haber-Bosch, uma vez que o hidrogênio era obtido pela gaseificação do carvão, que gera CO (reação 7).^{9,46}

À época, o CO era removido por um processo em que reagia com sais de cobre em solução de amônia, o que causava problemas de corrosão.^{9,46-47} Era então necessário um novo processo para remover CO da mistura com H₂. Bosch e Wild executaram a reação WGS com óxidos de ferro e cromo a temperaturas em torno de 500°C reduzindo o conteúdo de CO a 1%. A partir de então, o produto da gaseificação de carbono passou a ser submetido à reação WGS produzindo hidrogênio adicional para o processo Haber-Bosch.^{9,46}

Em seguida, foi introduzido um segundo estágio para a reação, em temperaturas menores (320-360°C), melhorando a conversão de CO.¹⁰ Os materiais contendo óxidos de ferro e cromo têm sido utilizados até os dias atuais na indústria no estágio de mais alta temperatura, enquanto catalisadores contendo cobre são tipicamente utilizados na etapa de menor temperatura.

A reação WGS é exotérmica, portanto, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura. Portanto, a formação de H₂ e o consumo de CO são mais favoráveis termodinamicamente em baixas temperaturas. Por outro lado, a cinética é prejudicada em baixas temperaturas, sendo necessária a realização da reação em duas faixas de temperatura na indústria. Outro fator importante na reação WGS é a razão entre vapor e gás. Aumentando-se a concentração de água, é possível manter uma determinada concentração de equilíbrio de CO a maiores temperaturas, favorecendo a cinética.¹⁰

Os catalisadores de Fe₂O₃-Cr₂O₃, tipicamente utilizados na etapa de maior temperatura, possuem de 8 a 10% de Cr₂O₃, cuja função é de evitar a sinterização do óxido de ferro e a consequente perda de área superficial. A estrutura do catalisador é uma solução sólida com a substituição parcial de íons Fe³⁺ por Cr³⁺ na rede da fase α-Fe₂O₃. No início do processo, o Fe₂O₃ reage com gás de síntese a 300-450°C sendo reduzido para Fe₃O₄ (reações 8 e 9)

A fase Fe₃O₄ é a responsável pela atividade para a reação WGS, portanto, deve ser evitada a redução para FeO ou Fe metálico. A formação de Fe metálico pode desencadear as

reações de metanação (equação 10) e de Boudouard (equação 11), levando a condições desfavoráveis e à desativação do catalisador.⁹

Catalisadores de Cu/ZnO-Al₂O₃ são tipicamente utilizados no estágio de mais baixa temperatura e passam por um processo prévio de redução para a ativação.⁴⁶ Uma vez que são altamente sensíveis ao enxofre, o desenvolvimento de tecnologias de remoção de enxofre no gás de síntese permitiu o uso destes catalisadores. Durante sua ativação e seu uso, pode ocorrer a sinterização do cobre. O óxido de alumínio tem o papel de melhorar a dispersão do cobre, evitando a sinterização.

A reação WGS tem como mecanismos o de oxi-redução e o associativo.⁴⁶ No mecanismo de oxi-redução, vacâncias de oxigênio (V_O) do suporte são ocupadas pelo átomo de oxigênio de uma molécula de água, da qual átomos de hidrogênio são dissociados. Em sinergia, uma molécula de CO adsorvida no metal reage com um átomo de oxigênio na interface com o suporte deixando uma vacância.

No mecanismo associativo, uma molécula de água é adsorvida e dissociada no suporte (equação 14) e uma molécula de CO é adsorvida em um átomo do metal (equação 15), ocorre então a formação de uma espécie intermediária, que pode ser um formiato (equação 16) ou uma carboxila, que se dissocia produzindo H₂ e CO₂ (equações 17 a 19). Os símbolos (*) representam sítios de adsorção.

Os catalisadores convencionais para a reação WGS contendo Fe necessitam de temperaturas acima de 350°C para uma atividade considerável e os catalisadores contendo Cu têm como limitações a piroforicidade, a sinterização do cobre e a necessidade de pré-tratamentos. Por estas razões, recentemente têm sido estudados catalisadores de outros metais, especialmente Au e Pt. Na comparação entre estes dois metais, catalisadores contendo ouro geralmente apresentam maiores atividades em baixas temperaturas (180-250°C) e não necessitam de pré-tratamentos de ativação, porém dependem de métodos de síntese que proporcionem uma alta dispersão, devido à baixa atividade intrínseca do ouro. A atividade dos catalisadores contendo platina é maior em altas temperaturas.⁴⁸⁻⁴⁹

Uma alta atividade para a reação WGS de um catalisador baseado em Au foi reportada pela primeira vez em 1996 com Au/Fe₂O₃.⁵⁰ A atividade foi atribuída à interação das partículas de ouro com o suporte, que já havia sido considerada determinante para a reação de oxidação do CO.⁵⁰⁻⁵¹ Desde então, têm sido estudados catalisadores contendo ouro em diferentes suportes, como TiO₂,⁵² CeO₂,⁵³ ZrO₂,⁵⁴ e óxidos mistos.⁵⁵

A reação WGS foi estudada em catalisadores contendo Pt por ser uma das possíveis reações na operação de catalisadores de três vias, utilizados no controle de emissões automotivas.⁵⁶⁻⁵⁷

Thinon et al. compararam mais de 20 combinações de metal e suporte em condições semelhantes.⁵⁸ Catalisadores contendo Ru e Rh apresentaram metanação (equação 10) significativa e os melhores resultados foram apresentados pelos compostos Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ a 350°C, enquanto catalisadores de cobre e ouro foram mais promissores em temperaturas variando de 250 a 300°C.⁵⁸

Os compostos CeO₂,⁵⁹ TiO₂,⁶⁰ ZrO₂,⁶¹ Al₂O₃,⁶² e óxidos mistos⁶³ têm sido frequentemente estudados como suportes para a deposição de platina como catalisador. Apesar dos resultados promissores destes materiais contendo metais nobres, seu alto custo dificulta sua aplicação em escala industrial, tornando importante o estudo e desenvolvimento de materiais alternativos, com baixo custo e alta atividade e seletividade como por exemplo, os catalisadores a base de cobre e níquel.

É importante ressaltar que além do metal, a escolha do suporte é de grande importância, uma vez que os suportes catalíticos podem contribuir para o aumento da dispersão metálica, redução no teor de coque, além de aumentar a resistência térmica e física dos catalisadores. Neste contexto, o suporte CeO_2 tem se destacado devido à alta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio por meio de um ciclo de conversão entre Ce^{3+} e Ce^{4+} .⁴⁹ Este mecanismo implica na criação de vacâncias de oxigênio que podem atuar no mecanismo da reação como sítios de adsorção de H_2O .⁴⁹ Recentemente, tem sido estudada a dispersão de CeO_2 em Al_2O_3 , diminuindo a quantidade necessária de céria e aumentando a interface metal- CeO_2 em comparação com a formulação Au/CeO_2 e melhorando a mobilidade de oxigênio em comparação com a alumina pura, pela propriedade de oxi-redução da céria.⁶⁴ O composto TiO_2 aplicado como suporte tem como vantagens o baixo custo, boa estabilidade química e não-toxicidade.⁵² A Zircônia tem sido amplamente utilizada como catalisador e como suporte pela alta estabilidade térmica e propriedades de acidez e basicidade.⁶¹

2.3.1 Catalisadores para a reação de deslocamento gás-água contendo cobre

Catalisadores de Cu/ZnO para a reação de deslocamento gás-água foram introduzidos na década de 1960.⁹ Para evitar a sinterização e a consequente diminuição da área superficial do cobre nestes catalisadores, foi estudada a adição de agentes estabilizantes como Cr_2O_3 , $\text{Mn-Cr}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 , tornando a reação de deslocamento de baixa temperatura (LTS) um processo padrão na produção de hidrogênio a partir de matérias-primas contendo carbono.⁹ Atualmente, os catalisadores de $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ são tipicamente utilizados para a reação LTS na indústria.⁹ Estes catalisadores podem sofrer desativação devido a sinterização das partículas de cobre em temperaturas acima de 300°C .⁶⁵⁻⁶⁶

Tentativas têm sido feitas nos últimos anos para a obtenção de catalisadores de cobre alternativos aos de $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ devido à sinterização das partículas de cobre. Tanaka *et al.* investigaram uma série de óxidos do tipo espinélio contendo cobre e mostraram que o óxido CuMn_2O_4 tem atividade semelhante aos catalisadores convencionais de $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$.⁶⁷ A amostra era composta das fases $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ e Mn_2O_3 , reduzidas a Cu e MnO durante a reação.⁶⁷ A temperatura de calcinação ótima foi estimada em 900°C , em que ocorre a decomposição do espinélio em $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ e Mn_3O_4 , tornando o cobre altamente disperso e facilmente reduzido.⁶⁸ A razão molar Cu/Mn foi otimizada para 1/2 por ter o conteúdo máximo de cobre sem agregação.⁶⁸ A substituição parcial de Mn por Fe aumentou a redutibilidade do Cu, melhorando a atividade catalítica.⁶⁹ Tabakova et al. mostraram que o

método de síntese de CuMn_2O_4 por combustão aumenta a dispersão das partículas de cobre e consequentemente a atividade em comparação com o método de coprecipitação.⁷⁰

Outro tipo de suporte estudado recentemente tem sido o CeO_2 devido a alta capacidade de armazenamento de oxigênio, forte interação com o metal e presença de vacâncias de oxigênio. Li et al. mostraram que óxido de cobre adicionado em pequenas quantidades (2-3% em massa) se arranja em pequenos aglomerados com forte interação com a superfície da céria, melhorando significativamente a atividade catalítica.⁷¹ Foi proposto um mecanismo de oxirredução, em que uma molécula de CO adsorvida no aglomerado metálico é oxidada por um átomo da interface entre o suporte e o metal e em seguida uma molécula de água preenche a vacância deixada pelo átomo de oxigênio consumido na oxidação de CO.⁷¹ A adição de promotores ao suporte CeO_2 em catalisadores de cobre tem sido estudada. Maciel et al. mostraram que o composto $\text{CuO/CeO}_2\text{-TiO}_2$ tem uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio e mais forte interação metal-suporte que os compostos CuO/CeO_2 e CuO/TiO_2 , resultando em maior conversão de CO.⁷² Lin et al. substituíram parte dos íons Ce^{4+} por Nb^{5+} , gerando portadores de carga móveis em um catalisador de $\text{CuO/CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.⁷³ Para 1% em massa de Nb_2O_5 , houve melhora na capacidade de adsorção de CO, diminuição do tamanho de partículas de CuO e CeO_2 , aumento da redutibilidade e quantidade apropriada de sítios básicos, levando o máximo de conversão de CO para um valor mais alto e a menor temperatura em comparação com CuO/CeO_2 .⁷³ Pradhan et al. reportaram que um catalisador de Cu suportado em uma solução sólida de CeO_2 e ZrO_2 alcançou maior atividade que Cu/CeO_2 pelo aumento da interação do cobre com o suporte.⁷⁴ Jeong et al. estudaram diferentes porcentagens de substituição de Ce por Zr em CeO_2 e o sistema $\text{Cu/Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ teve uma melhor atividade e estabilidade pela maior mobilidade do oxigênio e interação do Cu com o suporte.⁷⁵

A perovskita La_2CuO_4 com substituição parcial de La por Sr, Ca ou Ce foi estudada como catalisador para a reação de deslocamento gás-água por Maluf e Assaf.⁷⁶ As amostras dopadas com Ce e Ca tiveram um aumento significativo na atividade em comparação com La_2CuO_4 , devido principalmente ao aumento da área de superfície.⁷⁶ Posteriormente, a substituição de La por Ca foi otimizada considerando-se o aumento das vacâncias de oxigênio e a mudança de fase ortorrômbica para tetragonal.⁷⁷ Foram obtidos 55% de conversão de CO por 6 h a 290°C com a amostra de $\text{La}_{1,85}\text{Ca}_{0,15}\text{CuO}_4$.⁷⁷

2.3.2 Catalisadores para a reação de deslocamento gás-água contendo níquel

Além do cobre, o níquel é considerado um metal de grande atividade e de baixo custo para a catálise da reação de deslocamento gás-água. No trabalho de Li et al., como ocorreu com o cobre sobre CeO_2 , o níquel na concentração de 2% em massa apresentou-se bem disperso, melhorando a atividade da cérria.⁷¹ Em um estudo comparativo, Ni e Pd apresentaram atividades semelhantes e muito maiores que Co e Fe sobre cérria, o que foi atribuído ao Co e Fe tenderem a oxidar facilmente nas condições da reação e portanto terem uma menor adsorção de CO.⁷⁸ Poggio-Fraccari et al. estudaram a adição dos dopantes Pr⁷⁹ e Mn⁸⁰ a cérria como suporte do níquel. A dopagem com praseodímio melhorou a redutibilidade da superfície e a capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte.⁷⁹ No caso da cérria dopada com manganês, a melhora da atividade catalítica foi atribuída à formação da fase NiMnO_3 , que evitou a formação de partículas volumosas de níquel.⁸⁰ Ang et al. estudaram a adição de sódio ou potássio a Ni/CeO_2 e observaram que a interação com Ni evitou a formação de subcarbonilas de níquel, responsáveis pela metanação (equação 10), melhorando a atividade para deslocamento gás-água.⁸¹⁻⁸²

Fuentes *et al.* sintetizaram catalisadores utilizando precursores com estrutura da hidrotalcita contendo Ni e Zn como cátions bivalentes e Al como trivalente.⁸³ Após a calcinação, os precursores foram decompostos em ZnO e NiO e apresentaram atividade entre 200 e 350°C.

2.4 O titanato de estrôncio e suas aplicações em catálise

Os materiais de estrutura perovskita na forma mais simples podem ser representados pela fórmula química ABO_3 , em que o sítio A pode ser ocupado por um cátion de metal alcalino, alcalino-terroso ou terra rara e o sítio B geralmente é ocupado por um cátion de metal de transição. Uma das vantagens da estrutura perovskita é a possibilidade de substituição parcial dos íons dos sítios A e B por uma grande variedade de átomos. Esta flexibilidade permite um controle das propriedades do material conservando sua estrutura básica.⁸⁴⁻⁸⁶

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) na forma cristalina possui estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) com parâmetro de rede em torno de 3,90 Å.⁸⁷ Em sua estrutura, os cátions Sr^{2+} ocupam os vértices do cubo, os cátions Ti^{4+} ocupam o centro e os

ânions O^{2-} se encontram nos centros das faces. O $SrTiO_3$ tem sido estudado na forma de pó, filmes e fibras para uso em diversas aplicações, como sensores de gás,⁸⁸⁻⁹¹ eletrodos de células de combustível,⁹² luminescência⁹³ e fotocatalise.⁹⁴⁻⁹⁵ Para aplicações em catálise, $SrTiO_3$ tem atraído interesse tanto como suporte de partículas metálicas¹¹⁻¹⁴ quanto com substituição de parte dos íons da rede,¹⁵⁻¹⁸ devido à sua estabilidade em altas temperaturas e a possibilidade de se manter os íons dispersos quando incorporados à rede.

Enterkin et al. depositaram platina sobre nanocuboides de $SrTiO_3$ para a catálise da oxidação do propano.¹¹ O parâmetro T50% (a temperatura necessária para 50% de conversão) foi de 192°C, 55°C a menos que para um catalisador convencional de $Pt/\gamma-Al_2O_3$ com a mesma quantidade de platina (4,7% em massa). A atividade se manteve estável por 65 h a 250°C. Segundo os autores, a melhor atividade da amostra de $Pt/SrTiO_3$ se deve à orientação das faces do suporte e das partículas de platina, que permitiu a existência de uma estrutura ativa núcleo/casca de Pt/PtO em condições oxidantes, enquanto toda a platina é oxidada no catalisador de $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Os catalisadores de $Pt/SrTiO_3$ também foram estudados por Wang *et al.* na decomposição e na oxidação parcial do metanol.¹² Os resultados de atividade de 200 a 300°C foram superiores aos de catalisadores de platina suportada em $CeO_2-Al_2O_3$, ZrO_2 e carbono, tomados como referência pelos autores.

Glisenti et al. investigaram a atividade dos compostos $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$, $SrTi_{0,7}Cu_{0,3}O_3$, $SrTi_{0,7}Co_{0,15}Cu_{0,15}O_3$ e $CuO/SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$ em relação às reações de oxidação de CO e redução de NO.¹⁵ Na amostra dopada com cobre foram observados traços de CuO por difração de raios X e uma baixa redutibilidade do cobre. Com a amostra de $SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$ foram obtidos 90% de conversão na oxidação de CO a 350°C, por outro lado, esta composição não apresentou atividade para a redução de NO. Supondo que a presença de cobre com alta redutibilidade na superfície contribuiria para a atividade na redução de NO, os autores obtiveram 100% de conversão a 350°C com o compósito $CuO/SrTi_{0,7}Co_{0,3}O_3$.

Gurav et al. estudaram o sistema $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$ ($x = 0,08; 0,15$ e $0,31$) para a reforma seca do metano.¹⁶ Foi observado o aumento tanto da intensidade do pico de difração da fase RuO_2 quanto do parâmetro de rede da fase $SrTiO_3$ com o aumento da substituição de Ti por Ru, indicando que parte dos dopantes ocupou os sítios do Ti na estrutura perovskita. A amostra de concentração intermediária apresentou uma atividade catalítica levemente superior a das outras. Segundo os autores, a incorporação de Ru na rede tem um papel importante ao prevenir a sinterização do metal nas condições da reação. Para a amostra de $x = 0,15$ foi feito um teste de estabilidade e a conversão de CH_4 se manteve em torno de 93% por 100 h a 1073 K (800°C).

López-Suárez et al. estudaram o papel de diferentes tipos de cobre incorporado à rede e cobre impregnado na superfície do composto SrTiO_3 , na catálise da combustão de fuligem em uma mistura de $\text{NO} + \text{O}_2$, simulando uma exaustão típica de motores a diesel.¹⁷ Os resultados de XPS para a transição $\text{Cu } 2p_{3/2}$ mostraram uma energia de ligação menor na amostra com cobre incorporado, que foi atribuída à interação do cobre com a matriz. Essa diferença de interação é confirmada nos perfis de TPR, que mostraram uma temperatura de redução maior na amostra com cobre incorporado. O composto $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$ alcançou o parâmetro T50% a 594°C. Segundo os autores, os sítios ativos na amostra de $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$ não são necessariamente os cátions de cobre, mas estes promovem a atividade do SrTiO_3 .

Pelo fato da amostra de $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_3$ também ter apresentado capacidade de armazenamento de óxidos de nitrogênio (NO_x) e oxidação de NO , López-Suárez et al. a testaram como catalisador de armazenamento e redução de NO_x (NSR).¹⁸ Na amostra de SrTiO_3 , assim que NO é oxidado para NO_2 , parte do NO_2 é liberada, já na amostra com cobre incorporado, todo o NO oxidado a NO_2 é armazenado no catalisador, com o NO_2 sendo liberado apenas quando a temperatura é suficiente para decompor as espécies quimissorvidas. O armazenamento de NO_x por unidade de área foi de 41 $\mu\text{mol/m}^2$ a 300°C, maior que nos catalisadores com metais nobres tomados como referência pelos autores.

Estes resultados mostram que o composto SrTiO_3 apresenta qualidades importantes para ser utilizado em diversas áreas da catálise seja com a incorporação de íons em sua rede, seja atuando como suporte para óxidos de metais de transição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos catalisadores

3.1.1 Catalisadores $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

A síntese dos catalisadores foi realizada através do método dos precursores poliméricos.⁹⁶ O método dos precursores poliméricos é baseado na formação de complexos de metais com agentes quelantes, como o ácido cítrico.⁹⁶ A quelação ocorre quando os sais e o agente quelante são misturados em água. Em seguida, é adicionado a esta solução um polihidroxiálcool, geralmente o etilenoglicol, a fim de promover a polimerização pela reação de esterificação entre os citratos e o poliálcool, que ocorre em temperaturas próximas a 100°C, para formação de uma resina polimérica amorfa, onde os íons metálicos estão distribuídos aleatoriamente. Em seguida, o material é calcinado em temperaturas próximas a 300°C para quebra das cadeias poliméricas e formação do pó precursor, conhecido como ‘Puff’. Após essa etapa, o Puff é calcinado em uma determinada temperatura para a formação da fase desejada.

As vantagens do método dos precursores poliméricos são a versatilidade e relativa simplicidade de sintetizar óxidos de considerável complexidade, boa homogeneidade química proporcionada no controle da estequiometria das amostras e a possibilidade de obter materiais nanoestruturados na forma de pó ou filmes finos.⁹⁷ Porém, esse método apresenta como desvantagem uma grande perda de massa durante o processo de calcinação devido à grande quantidade de material orgânico presente e a formação de partículas fortemente aglomeradas durante o processo de decomposição térmica ou calcinação.⁹⁷

Neste contexto, para síntese das nanopartículas de SrTiO_3 , uma modificação do método dos precursores poliméricos foi utilizada visando a obtenção de um material com maior área superficial específica.²² Após a análise de termogravimetria indicar que a decomposição das espécies orgânicas e formação de fase ocorria entre 400 e 700°C,⁹⁸ a modificação consistiu inicialmente no tratamento térmico do Puff em atmosfera inerte (N_2) a 750°C.²² Após esse tratamento térmico, o material foi calcinado em uma atmosfera rica em O_2 . A primeira etapa decompõe os resíduos orgânicos do Puff formando um pó de carbono, que previne o crescimento das nanopartículas, dando a estas um tamanho da ordem de 10 nm. A etapa seguinte remove completamente o carbono, resultando no material desejado livre do material orgânico, como ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Ilustração esquemática do mecanismo de formação das partículas de SrTiO_3 pelo método dos precursores poliméricos modificado.

Fonte: Adaptada de DA SILVA et al.²²

Neste trabalho, na síntese das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, através do método dos precursores poliméricos, foram utilizados como reagentes os seguintes compostos: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Synth, 99.0%), isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (Aldrich, 97%) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 98%). Quantidades estequiométricas de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram misturadas com ácido cítrico em água destilada, e a razão molar entre ácido cítrico e os cátions $\text{Sr} + \text{Cu}$ foi de 4:1. A solução de citrato de titânio foi preparada dissolvendo-se ácido cítrico e isopropóxido de titânio em água destilada, com razão molar ácido cítrico:Ti de 4:1. Assim, a resina foi preparada misturando-se as soluções de estrôncio-cobre e de titânio mantendo-se as razões molares $\text{Sr}:\text{Ti} + \text{Cu}$ em 1:1. Para a polimerização utilizou-se etilenoglicol a uma razão em massa de 40:60 em relação ao ácido cítrico. Após este processo a resina foi tratada termicamente a 300°C por 8 h para formação do Puff. O material obtido foi calcinado em atmosfera de N_2 a 750°C por 2 h e tratado em atmosfera de O_2 a 500°C por 2 h. Para uma remoção mais efetiva do carbono, o material foi homogeneizado e tratado novamente em atmosfera de O_2 a 500°C por 2 h.

3.1.2 Catalisadores $\text{CuO}/\text{SrTiO}_3$ e $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$

Para a síntese dos materiais ($\text{CuO}/\text{SrTiO}_3$ e $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$) contendo Cu e Ni suportados em SrTiO_3 utilizou-se o método de impregnação.⁹⁹ Este método é utilizado frequentemente na preparação de catalisadores suportados pela execução simples e baixa quantidade de resíduos gerados.⁹⁹ Neste método, o suporte entra em contato com uma solução de um precursor do

metal, geralmente um sal, para que ocorra a adsorção dos íons metálicos no suporte. Posteriormente, a amostra é seca e calcinada para garantir a estabilidade térmica durante a reação.

Para síntese dos materiais impregnados com cobre ou níquel, o suporte, fase SrTiO_3 , foi sintetizado pelo método de sol-precipitação.¹⁰⁰ Foram utilizados 16 mmol de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 95%) e de butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, Bu = butila) (Fluka, 97%), 8 mL de NH_4OH e 0,74 g de polivinilpirrolidona (PVP) dissolvidos em 40 mL de trietilenoglicol (TEG). A solução passou por tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 140°C por 30 min e foi precipitada em água destilada em um volume 30 vezes maior em relação ao solvente. O pó precipitado foi lavado em água destilada, seco e calcinado a 550°C por 2 h. Foi realizada a impregnação com 5, 7 e 10% de Cu ou Ni em massa em relação ao suporte por via úmida⁹⁹ em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As amostras impregnadas com cobre ou níquel foram secas e calcinadas a 400°C e 550°C , respectivamente, por 2 h.

3.2 Caracterização das amostras

As amostras foram inicialmente caracterizadas por difração de raios X¹⁰¹ em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu ($1,54 \text{ \AA}$) no modo de varredura por passos com um intervalo para 2θ de 20 a 100° , passo de $0,02^\circ$ e 3 s de aquisição por ponto. O refinamento de Rietveld¹⁰² foi realizado com o programa *General Structure Analysis System* (GSAS)¹⁰³ utilizando-se como modelos os arquivos de informação cristalográfica (CIF) da base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) das fases SrTiO_3 , SrCO_3 e CuO , números 80873, 15195 e 16025, respectivamente.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)¹⁰⁴ foram obtidas através de um microscópio Zeiss Sigma operado em 4 kV. As imagens de mapeamento por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) foram obtidas com um equipamento Oxford Instruments AZtec com o microscópio operado em 15 kV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e as suspensões foram colocadas em ultrassom e depositadas sobre substratos de Si. Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM),¹⁰⁵ foram utilizados os microscópios Phillips CM200 e FEI Tecnai G² F20 operados em 200 kV. O mapeamento por EDX - TEM foi realizado em um equipamento EDAX DX-4. As amostras foram dispersas como na microscopia de varredura e depositadas em grades de Ni para as composições contendo Cu e vice-versa.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)¹⁰⁶ foram realizadas em um instrumento convencional equipado com analisador hemisférico de alta performance com detector de 128 canais e radiação K α de Al (energia de 1486,68 eV) como fonte de excitação (K-Alpha, Thermo Scientific) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Campinas, proposta 19123). Passos em energia de 200 e 20 eV foram usados para o espectro exploratório e para os espectros de elemento único, respectivamente. A decomposição dos picos foi realizada com o uso de curvas com 70% do tipo gaussiano e 30% do tipo lorentziano, assim como com uma linha de base de Shirley não linear do tipo sigmoidal. Os seguintes picos foram usados para análise quantitativa: C 1s, Cu 2p, Ti 2p e Sr 3d. As frações molares foram calculadas usando-se as áreas dos picos normalizadas com base nos parâmetros de aquisição após a subtração da linha de base Shirley e correção com os fatores experimentais de sensibilidade e transmissão fornecidos pelo fabricante. A componente C-(C, H) do pico C 1s do carbono adventício foi fixada em 284,5 eV para o acerto da escala de energia de ligação. O tratamento dos dados foi realizado com o programa CasaXPS (Casa Software Ltd., Reino Unido).

As medidas de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas com um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750 com 100 mg de amostra e um fluxo de 25 mL/min de uma mistura gasosa de 10% H₂/Ar. O consumo de hidrogênio foi detectado por condutividade térmica (TCD).

Para a determinação da área de superfície metálica e da dispersão do cobre, utilizou-se o método de quimissorção de N₂O.¹⁰⁷ Para a análise, 200 mg de amostra foram utilizados de acordo com as seguintes etapas. Inicialmente, as amostras foram reduzidas em uma mistura de 3% H₂/Ar a um fluxo de 30 mL/min até 350°C a uma taxa de 5°C/min e resfriadas a 60°C em N₂. Em seguida, as amostras foram tratadas em N₂O a um fluxo de 30 mL/min por 30 min para a oxidação dos átomos de cobre na superfície de acordo com a seguinte reação:

Finalmente, as amostras passaram por uma segunda redução com os mesmos parâmetros da primeira para o cálculo do consumo de hidrogênio para reduzir os átomos de cobre na superfície. A área de superfície metálica foi estimada com a equação:

$$\text{Área (m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}) = \frac{\mu\text{mol H}_2 \times FE \times N_A}{10^4 \times C_M \times T_{\text{Cu}}} \quad (21)$$

onde $\mu\text{mol H}_2$ é o consumo de hidrogênio por unidade de massa de amostra ($\mu\text{mol/g}$), FE é o fator estequiométrico 2, N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), C_M é o número de átomos de cobre por unidade de área ($1,47 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$) e T_{Cu} é o teor de cobre.¹⁰⁷ A dispersão foi calculada como a razão entre o conteúdo de cobre na superfície e o total, obtidos a partir do consumo de hidrogênio da segunda e da primeira redução, respectivamente, levando-se em consideração a estequiometria das reações.

Os padrões de difração de raios X *in situ* foram coletados na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (propostas 17001, 17734 e 20160078) com difratômetro Huber, forno Arara e detector Mythen. A varredura foi realizada com um intervalo 2θ de 35 a 45° e energia de 8 keV selecionada com um monocromador de Si (111). Esta região foi selecionada por conter os principais picos das fases CuO e Cu metálico, além do pico atribuído aos planos (111) da fase SrTiO₃. As amostras foram aquecidas em um fluxo de 60 mL/min de 5% H₂/He até a temperatura de redução a 10°C/min e assim que esta temperatura foi atingida, os padrões de difração foram periodicamente coletados *in situ* com a temperatura mantida.

Os espectros XANES e EXAFS¹⁰⁸ nas bordas K do Cu, do Ni e do Ti foram coletados nas linhas XAFS2 (propostas 15960, 16988 e 20160077) e XAFS1 (proposta 18857) do LNLS com o anel síncrotron operando a 1,36 GeV e 100-160 mA. As amostras foram diluídas em nitreto de boro e prensadas na forma de pastilhas e os espectros foram coletados antes e após a redução das amostras. Para a redução, as amostras foram aquecidas em um fluxo de 60 mL/min de 5% H₂/He e a temperatura de redução foi mantida. Os espectros EXAFS só foram coletados após se observar que os espectros XANES não variavam com o tempo. No Apêndice A é apresentada uma introdução à técnica de espectroscopia de absorção de raios X.

Tanto os experimentos de difração quanto de absorção de raios X *in situ* em condições de reação foram realizados com as amostras previamente reduzidas nas condições descritas anteriormente. Após a redução, o reator foi purgado com gás inerte e a temperatura elevada a 350°C. A mistura gasosa foi de 5% CO/He a 60 mL/min e a água foi fornecida por saturador a uma razão molar CO:H₂O = 1:3.

Nas medidas do espectro XANES na borda K do Cu, do Ni e do Ti foram utilizados respectivamente um passo de 0,5; 0,5 e 0,3 eV em torno da borda com 2s de aquisição por ponto. Para comparação entre diferentes amostras, a linha de base foi removida e os espectros foram normalizados tomando-se a primeira oscilação EXAFS como a unidade.

Simultaneamente, foi realizada a medida do espectro XANES das amostras de Cu, Ni e Ti metálico.

Os espectros EXAFS na borda K do Cu foram coletados com passo de 1 eV para o intervalo 8960-9050 eV e 2 eV entre 9050-9900 eV com 2 s de aquisição por ponto para ambos os intervalos. Uma faixa de k de 1,8 a 12,8 $\text{\AA}^{-1}$ foi selecionada para o cálculo da transformada de Fourier. Para o ajuste da contribuição da primeira esfera de coordenação em torno dos átomos de Cu, a transformada inversa de Fourier foi calculada em um intervalo de R de 0,92 a 2,07 $\text{\AA}$ para os espectros coletados à temperatura ambiente e de 1,38 a 2,84 $\text{\AA}$ para os espectros coletados nas condições de redução e de reação. Na borda K no Ni, os espectros EXAFS foram coletados com passo de 1 eV no intervalo 8310-8400 eV e 2 eV no intervalo 8400-9300 eV. A transformada de Fourier foi calculada no intervalo de k de 1,8 a 12,8 $\text{\AA}^{-1}$ e transformada inversa entre 1,46 e 2,76 $\text{\AA}$ para as amostras à temperatura ambiente e entre 1,15 e 1,99 $\text{\AA}$ para as amostras reduzidas e durante a reação. Os espectros filtrados, obtidos com a transformada inversa de Fourier, foram processados com o uso do código *Multiplatform Applications for XAS* (MAX) com as funções deslocamento de fase e amplitude calculadas pelo código *ab initio* FEFF8.2.^{109,110} Amostras de CuO e de NiO foram utilizadas como modelos para as amostras à temperatura ambiente, e Cu e Ni para as amostras reduzidas.

3.3 Medidas de atividade catalítica

As medidas de atividade catalítica foram realizadas com 180 mg de catalisador previamente reduzido com H_2 , de acordo com os dados de redução obtidos por TPR, a 250°C (amostras $SrTi_{1-x}Cu_xO_3$), 300°C (amostras $CuO/SrTiO_3$) e 550°C (amostras $NiO/SrTiO_3$) por 1 h em um microrreator de quartzo de leito fixo. A mistura gasosa utilizada foi de 5% CO/N_2 a um fluxo de 100 mL/min. A razão molar $CO:H_2O$ foi de 1:3, com a água fornecida por uma bomba previamente calibrada. Embora a razão estequiométrica entre CO e H_2O seja de 1:1, um excesso de água geralmente é empregado para evitar reações secundárias e favorecer a formação dos produtos.¹¹¹

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian CP-3800 usando um detector TCD e válvula de injeção automática. O produto da reação foi analisado em colunas paralelas. Uma coluna de peneira molecular foi utilizada para a quantificação do hidrogênio enquanto uma coluna Porapak N foi usada para a análise de CO_2 , CO e N_2 . A água presente na saída do reator foi condensada e removida antes da análise. Para o cálculo da conversão de CO limitada pelo equilíbrio, a constante de

equilíbrio (K_{eq}) para a reação WGS a 250, 300 e 350°C (Tabela 2) foi obtida do *Catalyst Handbook* de Twigg¹¹² e relacionada com as concentrações dos produtos e reagentes de acordo com a equação 22.¹¹³⁻¹¹⁴

Tabela 2 – Constante de equilíbrio (K_{eq}) para a reação WGS.

Temperatura (°C)	K_{eq}
250	83,956
300	38,833
350	20,303

Fonte: TWIGG, M. V.¹¹²

$$K_{eq} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \quad (22)$$

A conversão experimental de CO (X_{CO}) foi calculada como

$$X_{CO} = \frac{\text{mols de } CO_{entrada} - \text{mols de } CO_{saida}}{\text{mols de } CO_{entrada}} \quad (23)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Catalisadores $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

4.1.1 Difração de raios X (DRX) *ex situ*

A Figura 3 apresenta os padrões de DRX coletados à temperatura ambiente para as amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ como preparadas, isto é, sem passar por tratamento de redução. Na Figura 3a são apresentados os difratogramas no intervalo de 2θ de 20 a 100° e na Figura 3b, no intervalo de $31,5$ a 33° , que abrange o pico principal de difração da fase SrTiO_3 . Foi realizado o refinamento de Rietveld para se verificar, com base na variação dos parâmetros de rede da fase principal e da porcentagem da fase cristalina CuO detectada através do difratograma, se ocorreu ou não a incorporação dos átomos de cobre à matriz. Na Figura 3, são apresentados os difratogramas de raios X obtidos experimentalmente, os difratogramas obtidos do refinamento assim como a diferença entre os resultados experimentais e calculados. Como pode ser observado na Figura 3a, todas as amostras possuem uma mesma fase cristalina principal, apresentando uma estrutura do tipo perovskita com o grupo espacial $Pm\bar{3}m$, com a simetria cúbica da fase SrTiO_3 (ICSD nº. 80873). Como esperado, a fase cristalina correspondente a $x = 0,00$ (sem cobre) foi identificada como SrTiO_3 . Para a amostra com $x = 0,03$, devido à pequena quantidade de cobre adicionada a esta amostra, a principal fase cristalina presente também é a SrTiO_3 . Picos de difração de baixa intensidade não relacionados à fase SrTiO_3 tem como origem a formação da fase carbonato de estrôncio (SrCO_3). Os padrões de difração das amostras com $x = 0,06$ até $x = 0,30$ apresentam a fase cristalina perovskita e dois pequenos picos adicionais em $35,6^\circ$ e $38,7^\circ$ atribuídos à fase CuO . À medida que x aumenta de 0,06 a 0,30, observa-se um aumento na intensidade dos picos de CuO , indicando uma maior segregação do cobre. A concentração da fase cristalina CuO foi calculada por refinamento de Rietveld e o resultado é apresentado na Tabela 3.

A Figura 3b apresenta o pico mais intenso dos padrões de difração das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, localizado em $32,3^\circ$ e indexado ao plano (110). Um deslocamento do pico para ângulos menores é observado para $x = 0,06$; 0,09; 0,12 e 0,15. Esse deslocamento sugere a substituição parcial do Ti^{4+} por Cu^{2+} , uma vez que o raio iônico do Cu^{2+} (73 pm) é maior que o do Ti^{4+} (61 pm), levando a uma expansão da cela unitária da estrutura perovskita. Os parâmetros de rede da fase SrTiO_3 , calculados pelo refinamento de Rietveld, são também apresentados na Tabela 3. Foi aplicada uma correção dos deslocamentos dos picos devido à

posição da amostra pelo refinamento do parâmetro “shift” do programa GSAS. O parâmetro de rede da amostra sem cobre, SrTiO_3 , foi determinado como 3,91 Å, que está próximo do reportado no arquivo CIF desta fase.⁸⁷ Para $x = 0,20$ e $x = 0,30$, o pico se desloca no sentido inverso em comparação com $x = 0,15$, o que não é esperado ao se considerar apenas a diferença de raio iônico entre o titânio e o cobre. Por outro lado, de acordo com Janotti et al, a diferença no estado de valência do dopante (Cu) em grandes quantidades pode fazer o sistema diminuir sua energia mudando a posição das bandas de energia com uma compensação no volume, levando a um efeito no parâmetro de rede contrário ao do tamanho do dopante.¹¹⁵ A qualidade do ajuste foi determinada pelos fatores R e χ^2 , que estão em bom acordo com os valores esperados.¹¹⁶

Figura 3 - (a) Padrões de difração de raios X das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$). Os índices cristalográficos correspondem à fase SrTiO_3 , ● a CuO e ▲ a SrCO_3 . (b) Seleção da faixa do pico principal de difração da fase SrTiO_3 . (c) Seleção da faixa dos picos principais de difração da fase CuO .

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

Tabela 3 – Resultados do refinamento de Rietveld para o parâmetro de rede e para a porcentagem da fase cristalina CuO com os fatores de erro R ponderado pelo perfil (R_{wp}), R esperado (R_{exp}) e qualidade do ajuste (χ^2) para as amostras $SrTi_{1-x}Cu_xO_3$.

x	Parâmetro de rede (Å)	% de fase cristalina CuO	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
0,00	$3,91110 \pm 0,00010$	-	0,1386	0,1290	1,161
0,03	$3,91177 \pm 0,00008$	-	0,0860	0,0732	1,390
0,06	$3,91450 \pm 0,00010$	$1,4 \pm 0,1$	0,1155	0,0695	2,778
0,09	$3,91631 \pm 0,00009$	$3,6 \pm 0,1$	0,0761	0,0629	1,475
0,12	$3,91526 \pm 0,00008$	$5,6 \pm 0,1$	0,0706	0,0625	1,284
0,15	$3,91710 \pm 0,00010$	$6,9 \pm 0,2$	0,0772	0,0564	1,890
0,20	$3,91500 \pm 0,00010$	$7,7 \pm 0,2$	0,0664	0,0558	1,427
0,30	$3,91504 \pm 0,00009$	$11,2 \pm 0,2$	0,0627	0,0504	1,558

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

4.1.2 Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET

O efeito da adição do cobre na morfologia das partículas nas amostras $SrTi_{1-x}Cu_xO_3$ com $x = 0,00$; $0,03$; $0,09$ e $0,15$ foi estudado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como esperado do método dos precursores poliméricos, a Figura 4a mostra que as partículas de $SrTiO_3$ estão aglomeradas, porém, os contornos são bem definidos, uma vez que a calcinação em N_2 evita a coalescência.²² A Figura 4b mostra que a substituição de 3% dos átomos de titânio por cobre alterou a morfologia das partículas, que se tornaram maiores e mais compactadas. Esta tendência também é observada com o aumento do nível de substituição para 9 e 15% (Figuras 4c e 4d), indicando um efeito negativo sobre a atividade catalítica para grandes quantidades de cobre. Um comportamento semelhante foi observado por Lee e Huang com o aumento da dopagem do composto $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ com CuO.¹¹⁸ As imagens de TEM de alta resolução (Figura 4e-h) mostram planos atômicos separados por uma distância de 0,28 nm, atribuída ao espaçamento entre os planos (110) da fase $SrTiO_3$, em acordo com os resultados de difração de raios X. Nas condições em que foram obtidas as imagens das Figuras 4a-d, não foi possível realizar o experimento para as amostras com $x = 0,20$ e $0,30$, devido ao acúmulo de cargas. Imagens para estas amostras são apresentadas na Figura 5, com uma menor magnificação.

Figura 4 – Imagens de MEV das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ com $x = 0,00$ (a), $0,03$ (b), $0,09$ (c) e $0,15$ (d) e imagens de TEM de alta resolução para cada amostra (e-h).
Fonte: COLETTA et al.¹¹⁷

A Figura 5 mostra imagens de MEV e os correspondentes mapeamentos por EDX do Cu das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$. O mapeamento mostra que o elemento Cu está presente por todas as partículas uma vez que houve incorporação de cobre nas mesmas. Por outro lado, observa-se que há regiões mais ricas em cobre em comparação com o restante do aglomerado, o que, em conjunto com a análise de difração de raios X, foi atribuído à fase CuO segregada sobre a superfície dos grãos da fase SrTiO_3 . Em comparação com a amostra de $x = 0,15$, a composição com $x = 0,20$ mostra uma maior quantidade de regiões ricas em cobre sem prejuízo para a dispersão. Já para a amostra com $x = 0,30$, o cobre segregado forma aglomerados maiores.

Figura 5 – Imagens de MEV e dos correspondentes mapeamentos do Cu por EDX para as amostras com $x = 0,15$ (a, b), $0,20$ (c, d) e $0,30$ (e, f). Círculos são inseridos em (f) para destacar regiões ricas em cobre.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para avaliar a dispersão do cobre numa escala de tamanho de partícula, foram obtidas também imagens de STEM com detector HAADF (Figura 6). Uma vez que o espalhamento Rutherford é predominante em altos ângulos, imagens de HAADF são sensíveis ao contraste de número atômico.¹⁰⁵ O mapeamento por EDX também foi realizado para confirmar o contraste devido a regiões ricas em cobre. Estas imagens mostram que essas regiões são maiores para a amostra com $x = 0,30$, como observado no mapeamento por EDX realizado no equipamento de MEV.

Figura 6 – Imagens de STEM-HAADF e os correspondentes mapeamentos do Cu por EDX para as amostras com $x = 0,15$ (a, b), $0,20$ (c, d) e $0,30$ (e, f).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4 apresenta os valores de área superficial das partículas de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ obtidos pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A título de comparação, é apresentado o valor para uma amostra de SrTiO_3 preparada pelo método convencional, com calcinação em ar. Confirma-se que a amostra de SrTiO_3 preparada pelo método modificado tem uma maior área superficial em comparação com a mesma composição obtida pelo método convencional, mostrando uma vantagem da calcinação em N_2 seguida pelo tratamento em O_2 para a síntese de catalisadores. Devido à formação de aglomerados, não há uma correlação entre a adição de cobre e a área superficial.

Tabela 4 – Área de superfície das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. * Amostra preparada pelo método convencional.

x	Área de superfície (m^2/g)
0,00*	16
0,00	35
0,03	32
0,06	45
0,09	47
0,12	56
0,15	52

(continua)

(continuação)

Tabela 2 – Área de superfície das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. * Amostra preparada pelo método convencional.

x	Área de superfície (m^2/g)
0,20	30
0,30	25

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Análise da Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 7 mostra os perfis de TPR das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. O pico principal é localizado em torno de 200°C e atribuído à redução de Cu^{2+} para Cu^0 . Para as amostras de x até 0,12 esse pico apresenta um ombro. López-Suárez et al. compararam os perfis de TPR de amostras com cobre suportado em SrTiO_3 e com cobre substituindo sítios do titânio, e mostraram que no primeiro caso, a redutibilidade é maior e a uma temperatura mais baixa.¹⁷ A forma do pico observada nos resultados aqui apresentados pode ser atribuída a uma diferença de interação do cobre com a matriz. Para as amostras com 15% ou mais de substituição nos sítios do titânio, não são observados ombros, o que indica uma predominância do cobre aglomerado.

Picos de redução foram observados também acima de 600°C , como observados por Albaladejo-Fuentes et al. para $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e atribuídos a redução/dessorção do oxigênio da superfície e decomposição da fase carbonato.¹¹⁹ A amostra $\text{SrTi}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ foi reduzida a 800°C por 30 min e o padrão de difração foi coletado imediatamente após. Os picos da fase SrCO_3 , que estavam presentes antes da redução, não foram encontrados no padrão da amostra reduzida, mostrando que a redução acima de 600°C pode ser atribuída à decomposição da fase carbonato.

Figura 7 - Perfis de TPR das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ .Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

4.1.4 Medidas de área metálica por quimissorção de N₂O

Uma correlação entre atividade para a reação de deslocamento gás-água e a área de superfície de cobre metálico foi observada por Sagata et al. para diferentes suportes.¹²⁰ Portanto, foram realizadas medidas da área de superfície metálica e da dispersão do cobre para as amostras com $x = 0,15, 0,20$ e $0,30$. É mostrado na Tabela 5 que a área por unidade de cobre diminui com o aumento da quantidade de cobre, indicando que as partículas se tornam maiores à medida que x aumenta. Considerando-se a área por unidade de catalisador, o valor aumenta para a amostra de $x = 0,20$ em comparação com a de $x = 0,15$, o que sugere que a maior quantidade de cobre compensa o decréscimo no tamanho de partícula. Porém, quando o valor de x aumenta para $0,30$, a área não aumenta, indicando que as partículas são muito grandes, como pode ser verificado no comportamento da dispersão calculada pela relação entre os átomos de cobre na superfície e o total de átomos de cobre reduzidos, estimados a partir do consumo de hidrogênio no processo de redução após e antes do tratamento com N₂O.

Tabela 5 – Área metálica e dispersão do cobre para as amostras SrTi_{1-x}Cu_xO₃ ($x = 0,15, 0,20$ e $0,30$).

x	Área metálica por unidade de massa de cobre (m ² /g)	Área metálica por unidade de massa de catalisador (m ² /g)	Dispersão (%)
0,15	410 ± 10	21 ± 1	60 ± 1
0,20	350 ± 10	24 ± 1	66 ± 1
0,30	240 ± 10	24 ± 1	46 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.5 Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Medidas de XPS foram realizadas a fim de determinar a composição química e os estados de oxidação dos elementos presentes na superfície das amostras como preparadas. Foram analisados todos os elementos presentes na amostra, mas somente os relativos aos átomos de cobre são apresentados nesta seção. Os espectros relacionados aos demais elementos são apresentados no Apêndice B. A Figura 8 mostra os espectros das amostras com $x = 0,03$ a $0,20$ na região dos picos de Cu 2p. Picos *shake up* e *shake off* ocorrem pelo fotoelétron ejetado perder energia ao excitar um elétron da camada de valência para um nível de maior energia ou para o contínuo.¹²¹ A presença destes picos é uma característica de espectros XPS de CuO e mostra a presença de Cu²⁺ em todas as amostras.¹²² Os picos associados aos orbitais 2p_{1/2} e 2p_{3/2} estão em posições deslocadas comparadas às da fase CuO e são ajustadas com duas componentes, sugerindo uma diferença de interação do cobre com a

matriz devido à incorporação de parte dos átomos de cobre, em bom acordo com o observado por López-Suárez et al.¹⁷ Com o aumento da substituição de átomos de titânio por de cobre, a intensidade relativa dos picos *shake up* e *shake off* e a contribuição da componente de maior energia aumentam, mostrando a segregação do cobre, como observado por difração de raios X.

Os valores de energia de ligação para Sr, Ti e O são próximos aos reportados para a fase SrTiO_3 .¹²³ A Tabela 6 apresenta os resultados da quantificação (% em átomos) dos elementos e as correspondentes energias de ligação dos orbitais de alto spin. A quantidade de cobre na superfície aumenta para valores de x maiores que 0,09, indicando que os átomos de cobre estão na maior parte segregados nessa faixa de substituição. O importante decréscimo da quantidade de titânio em comparação aos outros elementos pode ser atribuído à formação da fase SrCO_3 , aumentando a quantidade de estrôncio, carbono e oxigênio na superfície, dificultando a detecção do titânio.

Figura 8 – Espectros de XPS das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ na região dos picos de Cu 2p.

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

Tabela 6 – Energias de ligação (EL) e porcentagens atômicas dos elementos nas amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

x	Sr 3d _{5/2}		Ti 2p _{3/2}		Cu 2p _{3/2}	
	EL (eV)	%	EL (eV)	%	EL (eV)	%
0,00	132,6	20,63	457,9	12,75	-	-
0,03	132,8	20,59	457,8	6,56	932,2	0,61
0,06	133,1	21,95	457,9	3,80	932,4	0,55
0,09	133,2	22,01	457,9	1,82	932,6	0,40
0,12	133,4	21,84	458,1	4,74	932,7	0,79
0,15	133,0	20,80	457,9	5,56	932,4	1,13

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

4.1.6 Análise por Difração de raios X *in situ*

Para confirmar que especificamente o cobre é reduzido a 250°C, experimentos de difração de raios X *in situ* em uma atmosfera rica em hidrogênio foram realizados. O intervalo de varredura do ângulo 2θ (de 35 a 45°) abrange os picos principais das fases cristalinas SrTiO_3 , CuO e Cu, permitindo o acompanhamento da transição de fase durante o processo de redução.

A Figura 9 apresenta para as amostras com $x = 0,15-0,30$ os padrões de difração *in situ* coletados após 30 min a 250°C em atmosfera redutora. Observa-se o desaparecimento dos picos da fase CuO e o surgimento da fase Cu metálico, confirmando a redução do cobre em todas as amostras.

Figura 9 – Padrões de difração de raios X para as amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0,15; 0,20$ e $0,30$) em condições de redução (após 30 min a 250°C em atmosfera rica em H_2).

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

4.1.7 Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *ex situ* e *in situ*

Experimentos de XAS *ex situ* e *in situ* (sob redução) foram realizados com a finalidade de investigar a estrutura local e eletrônica das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ sob uma atmosfera

oxidante (ambiente) e sob uma atmosfera redutora a 250°C. A Figura 10 mostra os espectros XANES coletados nessas diferentes condições, além dos espectros dos padrões CuO e Cu metálico para comparação. No caso da medida em uma atmosfera oxidante a temperatura ambiente (Figura 10a), os espectros XANES das amostras se assemelham ao do padrão CuO, que apresenta um ombro atribuído à transição $1s \rightarrow 4p$.¹²⁴ O espectro da amostra com $x = 0,03$, em particular, é levemente diferente do espectro da fase CuO, indicando que o cobre tem um ambiente químico diferente quando comparado à fase CuO. Esta diferença foi atribuída ao fato de que para esta amostra, a maior contribuição dos átomos de cobre advém dos átomos que estão substituindo o titânio na rede da fase SrTiO_3 . Um comportamento análogo foi observado por Beale et al. para o composto SrTiO_3 dopado com Ni.¹²⁵ Para as amostras com $x > 0,03$, observou-se que o espectro XANES torna-se mais semelhante ao da fase CuO. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados de difração, que mostraram, além da substituição do titânio pelo cobre, a segregação do cobre com a formação da fase CuO.

Para as amostras reduzidas (Figura 10b), a forma do espectro XANES da amostra com $x = 0,03$ não é idêntica à do Cu metálico, mostrando que a redução do cobre nesta amostra não é completamente atingida. Este resultado indica que os átomos de cobre de fato substituíram os de titânio na rede. Para as amostras com maior concentração de cobre, os espectros XANES estão mais próximos ao da fase Cu metálico, indicando que a redutibilidade do cobre segregado é maior que a do cobre incorporado.

Figura 10 - Espectros XANES das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (a) em condições ambientes e (b) em atmosfera de 5% H_2/He a 250°C. Os espectros dos padrões CuO e Cu metálico são apresentados para comparação.
Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

Foram também coletados espectros EXAFS das amostras com a finalidade de se obter uma descrição quantitativa da ordem local em torno dos átomos de cobre antes e após o

tratamento em atmosfera contendo hidrogênio. A Figura 11 mostra os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ à temperatura ambiente. Os espectros e as respectivas TF são semelhantes aos do padrão de CuO, indicando que a maior parte do cobre é segregada.

Figura 11 – Espectros EXAFS na borda K do Cu (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a temperatura e atmosfera ambientes. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de CuO é mostrado para comparação.

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

Os espectros EXAFS das amostras reduzidas e suas respectivas TF apresentados na Figura 12 são comparados aos espectros do padrão de Cu metálico. As intensidades dos espectros EXAFS e das transformadas de Fourier das amostras reduzidas são consideravelmente menores que do padrão de cobre metálico. É importante notar que os espectros EXAFS das amostras foram coletados a 250°C enquanto o do padrão de Cu foi coletado à temperatura ambiente, ou seja, existe um efeito térmico importante.¹²⁶

A transformada inversa de Fourier do espectro EXAFS correspondente à primeira esfera de coordenação foi realizada e os resultados da simulação são apresentados na Tabela 7. Foram determinados o número de coordenação (N), a distância média de ligação (R) e o fator de Debye-Waller em torno dos átomos de cobre antes e após tratamento térmico em atmosfera redutora. Dentro da margem de erro, em uma atmosfera oxidante e à temperatura ambiente, os parâmetros estruturais das amostras são comparáveis aos da fase CuO, confirmando a predominância de uma estrutura local em torno dos átomos de cobre semelhante à da estrutura CuO.

Figura 12 – Espectros EXAFS na borda K do Cu (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ em condições de redução. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de Cu metálico são mostrados para comparação.

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

No caso das amostras tratadas em uma atmosfera redutora a 250°C, os resultados dos ajustes mostram um menor número de coordenação em torno dos átomos de Cu quando comparados à amostra de Cu metálico. Além disso, o número de vizinhos Cu-Cu não depende da quantidade de cobre presente na amostra. Com base nos padrões de difração das amostras reduzidas, o tamanho de cristalito da fase Cu é da ordem de dezenas de nm, portanto, a diminuição aparente do número de coordenação deve ser atribuída a fatores de desordem térmica e estrutural e não ao tamanho das partículas da fase CuO.¹²⁶

Tabela 7 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a atmosfera e temperatura ambientes e em atmosfera rica em hidrogênio a 250°C. ** Espectro medido à temperatura ambiente.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Atmosfera ambiente - medidas à temperatura ambiente				
CuO	4,1 ± 0,4	0,005 ± 0,001	1,948 ± 0,007	1,01
x = 0,06	4,3 ± 0,5	0,005 ± 0,001	1,945 ± 0,007	2,16
x = 0,09	4,5 ± 0,4	0,005 ± 0,001	1,946 ± 0,008	1,64
x = 0,15	4,4 ± 0,3	0,0052 ± 0,0005	1,946 ± 0,009	1,45
x = 0,20	4,5 ± 0,5	0,005 ± 0,001	1,942 ± 0,008	2,48
x = 0,30	4,2 ± 0,5	0,005 ± 0,001	1,949 ± 0,006	2,07
Atmosfera rica em hidrogênio - medidas a 250°C				
Cu metálico**	12,0 ± 0,6	0,0086 ± 0,0004	2,534 ± 0,004	1,59
x = 0,06	7,4 ± 0,4	0,0138 ± 0,0004	2,52 ± 0,01	2,94
x = 0,09	7,9 ± 0,7	0,0137 ± 0,0008	2,521 ± 0,009	2,29
x = 0,15	7,3 ± 0,9	0,014 ± 0,001	2,52 ± 0,01	2,61
x = 0,20	7 ± 1	0,016 ± 0,001	2,51 ± 0,02	3,18
x = 0,30	6,5 ± 0,8	0,015 ± 0,001	2,51 ± 0,02	2,04

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

Foi também investigado se algum átomo de oxigênio contribui para o sinal do pico principal da transformada de Fourier nas amostras reduzidas. Para isso, foi utilizado um modelo de duas camadas para a simulação consistindo de uma primeira camada de coordenação Cu-O e uma segunda camada de Cu-Cu. A simulação resultou em números de coordenação próximos de zero com uma grande margem de erro. Com base nestes resultados, foi assumido que a primeira camada de coordenação das amostras reduzidas consiste apenas de interações Cu-Cu.

Para confirmar que apenas os átomos de cobre são reduzidos durante o tratamento em atmosfera contendo hidrogênio, espectros XANES *in situ* da borda K do átomo de titânio foram coletados em uma atmosfera oxidante a temperatura ambiente e após a redução a 250°C. O espectro na borda K do átomo de titânio apresentado na Figura 13 está relacionado à excitação permitida por dipolo dos elétrons 1s para os orbitais p.¹²⁷ Observam-se também quatro picos característicos na região pré-borda. O primeiro é associado à transição 1s → 3d (t_{2g}), o segundo é devido à transição 1s → 4p, o terceiro e o quarto são sobrepostos e atribuídos a uma transição de dipolo dos elétrons 1s para os orbitais t_{2g} e e_g nos octaedros de TiO_6 vizinhos.¹²⁷ Para comparação, também é apresentado o espectro do composto $SrTiO_3$ à temperatura ambiente. Como pode ser observado nas Figuras 13a e 13b, não são observadas mudanças no espectro entre as medidas realizadas nas condições ambiente e em uma atmosfera rica em hidrogênio. Desta forma, pode-se concluir que apenas os átomos de cobre foram reduzidos enquanto o estado de oxidação do titânio permaneceu estável. Este resultado está em acordo com os dados de DRX, que mostram que a estrutura de longo alcance da fase perovskita permanece estável em condições de redução.

Figura 13 – Espectros XANES na borda K do Ti (a) a temperatura e atmosfera ambientes e (b) em condições de redução.

Fonte: Adaptada de COLETTA et al.¹¹⁷

4.1.8 Medidas de atividade catalítica

A Figura 14 mostra a conversão de CO para os catalisadores com $0,15 \leq x \leq 0,30$. As amostras com $x \leq 0,12$ apresentaram conversões de no máximo 30% (dados não apresentados). Para indicar que a fase SrTiO_3 é inerte para a reação, é mostrado que a conversão de CO é próxima a zero para a composição com o menor nível de substituição de titânio por cobre entre as amostras estudadas ($x = 0,03$). Nas amostras contendo cobre substituindo titânio em frações iguais ou superiores a 0,15, a atividade aumenta com o acréscimo da temperatura e com o acréscimo da quantidade de cobre, chegando a um valor máximo para $x=0,20$ e diminuindo para $x=0,30$. Estes resultados sugerem que o cobre está bem disperso na faixa de $x = 0,15-0,20$ e que o número de sítios ativos é maior para a amostra com $x=0,20$. Uma possível causa para a diminuição na atividade catalítica da amostra com $x=0,30$ seria uma maior aglomeração da fase CuO na superfície, como mostraram as imagens de mapeamento por EDX com MEV e TEM.

A Figura 14 apresenta os resultados de estabilidade da atividade catalítica a 350°C por 10 h para a amostra com $x=0,20$, que apresentou a maior conversão de CO. O catalisador mostrou uma boa estabilidade até 6 h de reação e um decréscimo na conversão de CO em torno de 10% até 10 h. A sinterização do cobre é geralmente uma das causas para a desativação do catalisador.⁹

Figura 14 – Porcentagem de conversão de CO a diferentes temperaturas para as amostras com $x = 0,15-0,30$ (esquerda) e teste de estabilidade para a amostra com $x = 0,20$ a 350°C (direita).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.9 Experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X sob reação de deslocamento gás-água

Para auxiliar no entendimento do comportamento da atividade catalítica com relação ao conteúdo de cobre, foram executados experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X em condições de reação de deslocamento gás-água. Apenas as três composições com maior atividade foram caracterizadas nessas condições.

A Figura 15 compara os padrões de difração das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$ no intervalo de 2θ de $35-45^\circ$ após 1 h de reação. Este intervalo foi selecionado por conter os principais picos de difração das fases CuO e Cu além do pico associado aos planos (111) da fase SrTiO_3 . A análise mostra que as fases Cu e SrTiO_3 permanecem estáveis durante a reação.

Figura 15 – Padrões de difração de raios X *in situ* das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$ após 1 h de reação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que todas as amostras selecionadas apresentaram um comportamento semelhante durante o experimento de difração *in situ* e a composição com $x = 0,20$ foi a que apresentou a melhor atividade catalítica, os resultados para este catalisador são detalhados na Figura 16. Os padrões de difração coletados em diferentes momentos ao longo do experimento confirmam a estabilidade das fases Cu e SrTiO_3 .

Figura 16 – Padrões de difração de raios X para a amostra com $x = 0,20$ durante reação catalítica.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 17 apresenta os espectros XANES das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$ coletados durante a reação. A análise mostra uma semelhança entre o estado de oxidação das amostras e o do cobre metálico. Em bom acordo com os resultados de difração, o estado metálico do cobre é mantido durante a reação.

Figura 17 – Espectros XANES *in situ* das amostras após 1 h de reação. O espectro da amostra padrão de Cu metálico é apresentado para comparação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 18 mostra os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$ durante a reação. O principal pico da TF é atribuído às ligações Cu-Cu no cobre metálico. Não foram observadas mudanças significativas na posição dos picos em comparação com a amostra padrão de Cu , em bom

acordo com os resultados de DRX e XANES. Há um decréscimo na magnitude dos espectros EXAFS e das TF em comparação com os dados da amostra padrão, obtidos a temperatura ambiente. Este decréscimo é atribuído à desordem do cobre metálico à temperatura da medida. A transformada inversa de Fourier do espectro correspondente à primeira esfera de coordenação foi calculada e os resultados são mostrados na Tabela 8. O número de coordenação é correlacionado com a magnitude da TF e portanto tem um valor menor que o da amostra padrão devido à desordem do cobre.

Figura 18 – Espectros EXAFS das amostras com $x = 0,15$, $0,20$ e $0,30$ e as respectivas TF após 1 h de reação. Os dados da amostra padrão de Cu metálico são apresentados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – Resultados do ajuste do espectro EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2), distância de ligação (R) e fator de qualidade (FQ) das amostras durante reação. ** Espectro obtido à temperatura ambiente.

Amostra	N	σ^2 ($\text{\AA}^2$)	R ($\text{\AA}$)	FQ
Cu metálico**	$12,0 \pm 0,6$	$0,0086 \pm 0,0004$	$2,534 \pm 0,004$	1,59
$x = 0,15$	$7,3 \pm 0,6$	$0,0151 \pm 0,0007$	$2,52 \pm 0,01$	1,37
$x = 0,20$	$7,3 \pm 0,8$	$0,0147 \pm 0,0008$	$2,52 \pm 0,01$	2,94
$x = 0,30$	7 ± 1	$0,016 \pm 0,002$	$2,50 \pm 0,02$	2,12

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.10 Conclusão parcial sobre as propriedades das amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Entre as frações estudadas de substituição de átomos de titânio por cobre no sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, a amostra com $x = 0,20$ apresentou o melhor resultado de atividade catalítica, 74% de conversão de CO a 350°C. Não foi observada uma correlação entre a atividade catalítica e a área superficial ou área metálica. Também não foram observadas diferenças significativas no estado de oxidação ou na estrutura do cobre metálico em condições de

reação. Desta forma, a diferença na atividade catalítica entre as amostras analisadas foi atribuída ao grau de aglomeração do cobre, observado por mapeamento por EDX.

4.2 Catalisadores CuO/SrTiO₃

4.2.1 Difração de raios X (DRX) *ex situ*

A Figura 19 apresenta os padrões de DRX coletados à temperatura ambiente para as amostras CuO/SrTiO₃ como preparadas. Foi verificada a obtenção da fase principal SrTiO₃ com alta cristalinidade e picos largos de difração, indicando como esperado que a mesma é formada por cristalitos nanométricos. Observa-se também a presença de picos de baixa intensidade atribuídos à fase SrCO₃, originada da reação incompleta do precursor Sr(OH)₂ durante a precipitação.¹⁰⁰ O sucesso na impregnação com cobre é verificado pela presença dos picos de difração relacionados à fase CuO.

Figura 19 - Padrões de difração de raios X das amostras CuO/SrTiO₃. Os índices cristalográficos correspondem à fase SrTiO₃, ● a CuO e ▲ a SrCO₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET

A Figura 20 apresenta imagens de MEV e os correspondentes mapeamentos por EDX das amostras CuO/SrTiO₃. Na análise do mapeamento por EDX complementando os dados de difração de raios X, observa-se uma clara separação de fases. As partículas de SrTiO₃ são

nanométricas, porém formam aglomerados. Em relação à fase CuO, observam-se duas diferentes situações: uma parte da fase CuO encontra-se na forma de aglomerado formado por partículas menores de CuO que estão em contato com as partículas de SrTiO₃. Uma outra parte da fase CuO encontra-se dispersa sobre as partículas de SrTiO₃, mostrando que, apesar da formação de um aglomerado de partículas maiores da fase CuO, ocorreu também uma boa dispersão de partículas menores da fase CuO sobre as partículas de SrTiO₃.

Figura 20 – Imagens de MEV das amostras com 5 (a), 7 (b) e 10% de Cu (c) e os correspondentes mapeamentos do elemento cobre por EDX (d-f).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uma visualização das partículas com maior magnificação, a Figura 21 apresenta imagens de TEM e os correspondentes mapeamentos por EDX do elemento Cu das amostras com 5 e 10% de Cu. Confirma-se a tendência observada por MEV da formação de partículas maiores de CuO mas também partículas menores distribuídas sobre a fase SrTiO₃.

Para confirmar a observação de regiões apresentando aglomerados da fase CuO pelo mapeamento por EDX, imagens de TEM de alta resolução foram obtidas (Figura 22). Na Figura 22a, a distância interplanar de 0,23 nm pode ser atribuída aos planos (111) ou (200) da fase CuO. Na Figura 22b, é possível observar diferentes planos. Como observado por Su et al., a distância de 0,27 nm corresponde aos planos (110) e (-110), que formam um ângulo de 107°, enquanto os planos (-110) e (200) formam um ângulo de 54°. ¹²⁸

Figura 21 – Imagens de STEM-HAADF para as amostras CuO/SrTiO_3 com 5 (a) e 10% (b) de Cu e os correspondentes mapeamentos do elemento cobre por EDX (c, d).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Imagens de TEM de alta resolução da fase CuO nas amostras CuO/SrTiO_3 com 5 (a) e 10% (b) de Cu.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 9 apresenta os valores de área superficial das amostras CuO/SrTiO_3 obtidos pelo método de BET. Estes resultados são próximos aos das amostras descritas na seção 4.1,

mostrando que o menor tamanho das partículas de SrTiO_3 obtidas pelo método de sol-precipitação em comparação com o método dos precursores poliméricos foi adequado para a impregnação com cobre. Entre as amostras CuO/SrTiO_3 , o maior valor de área superficial foi de $62,9 \text{ m}^2/\text{g}$, para a amostra com 7% de Cu, porém, como no caso das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, devido a formação de aglomerados de partículas, não foi observada uma correlação entre área superficial e quantidade de cobre.

Tabela 9 – Área superficial das amostras CuO/SrTiO_3 .

% Cu	Área superficial (m^2/g)
5	50
7	63
10	45

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Análise da Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 23 apresenta os perfis de TPR das amostras CuO/SrTiO_3 . A principal redução entre 200 e 300°C é atribuída à mudança do estado de oxidação do cobre de $2+$ para o estado metálico (Cu^0). Observa-se que esse pico de redução apresenta diferentes componentes, o que pode ser atribuído a uma diferença de interação das partículas com o suporte. No caso do óxido de cobre, partículas com menor interação são reduzidas a maiores temperaturas.¹²⁹ Observa-se que a componente de maior temperatura aumenta com a quantidade de cobre, indicando, portanto, uma diminuição da interação do cobre com o suporte. Como observado nas amostras descritas na seção 4.1, a redução também ocorre a temperaturas acima de 600°C , o que pode ser atribuído à liberação de oxigênio da superfície e à decomposição do carbonato.¹¹⁹

Figura 23 – Perfis de TPR das amostras CuO/SrTiO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.4 Medidas de área metálica por quimissorção de N₂O

Os valores de área superficial de cobre metálico obtidos por quimissorção de N₂O são apresentados na Tabela 10. Estes valores são superiores aos das amostras com substituição de titânio por cobre, o que pode ser considerado um fator positivo para a atividade catalítica. Entre as amostras com diferentes teores de cobre, o valor de área metálica é maior para a amostra com 7% de Cu, indicando uma maior aglomeração das partículas de cobre com o aumento do teor para 10%. Por outro lado, este decréscimo da área metálica pode ser atribuído, em parte, a partículas que não interagem com o suporte e, portanto, não causar um efeito negativo significativo sobre a atividade catalítica.

Tabela 10 – Área metálica do cobre para as amostras CuO/SrTiO₃.

% Cu	Área metálica por unidade de massa de catalisador (m ² /g)
5	41 ± 1
7	49 ± 1
10	38 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.5 Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 24 apresenta os espectros de XPS das amostras CuO/SrTiO₃ na região dos picos atribuídos aos orbitais 2p do elemento Cu. Para todas as amostras, como descrito na seção 4.1.5, estes espectros são característicos do estado de oxidação 2+ do cobre. Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros das amostras com diferentes teores de cobre, indicando que os átomos de cobre estão no estado de oxidação 2+ independentemente da quantidade de cobre adicionada.

Figura 24 – Espectros de XPS das amostras CuO/SrTiO₃ com 5 (a), 7 (b) e 10% (c) na região dos picos associados aos orbitais 2p do elemento Cu.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.6 Análise por Difração de raios X *in situ*

Para confirmar que nestas amostras o processo de redução do cobre ocorre em aproximadamente 300°C, experimentos de difração de raios X *in situ* em uma atmosfera rica em hidrogênio foram realizados.

A Figura 25 apresenta os padrões de difração de raios X *in situ* coletados após 30 min a 300°C em atmosfera redutora das amostras contendo 5 e 10% de Cu em massa em relação ao suporte. Observa-se o desaparecimento dos picos da fase CuO e o surgimento de picos relacionados à fase Cu metálica, confirmando o processo de redução do cobre para as ambas as amostras.

Figura 25 – Padrões de difração de raios X para as amostras CuO/SrTiO₃ em condições de redução (após 30 min a 300°C em atmosfera rica em H₂). Os planos indicados correspondem às fases SrTiO₃ e Cu. Os símbolos “#” indicam a fase SrCO₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.7 Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *ex situ* e *in situ*

Experimentos de XAS *ex situ* e *in situ* (sob redução) foram realizados com a finalidade de investigar a estrutura local e eletrônica das amostras CuO/SrTiO₃ sob uma atmosfera oxidante (ambiente) e sob uma atmosfera redutora (hidrogênio) a 300°C. A Figura 26 apresenta os espectros XANES coletados nessas diferentes condições, além dos espectros dos padrões CuO e Cu metálico para comparação.

No caso da medida realizada em uma atmosfera oxidante a temperatura ambiente (Figura 26a), os espectros XANES das amostras se assemelham ao do padrão CuO, que apresenta um ombro atribuído à transição $1s \rightarrow 4p$.¹²⁴

Em bom acordo com os resultados de difração de raios X, os espectros coletados em condições de redução (Figura 26b) assemelham-se ao da fase Cu metálico, indicando a redutibilidade do cobre na superfície do suporte.

Foram também coletados espectros EXAFS das amostras com a finalidade de se obter uma descrição mais quantitativa da ordem local em torno dos átomos de cobre antes e após o tratamento em atmosfera rica em hidrogênio. A Figura 27 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras CuO/SrTiO₃ à temperatura ambiente. Como esperado, por não ter havido uma inserção dos átomos de cobre na estrutura da fase SrTiO₃, os espectros e as respectivas TF são semelhantes aos do padrão de CuO, ou seja, a uma vizinhança diferente da que teriam na fase CuO.

Figura 26 - Espectros XANES na borda K do Cu das amostras CuO/SrTiO₃ (a) em condições ambientes e (b) em atmosfera de 5% H₂/He a 300°C. Os espectros dos padrões CuO e Cu metálico são apresentados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 - Espectros EXAFS na borda K do Cu (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras CuO/SrTiO₃ a temperatura e atmosfera ambientes. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de CuO é mostrado para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros EXAFS das amostras reduzidas e suas respectivas TF apresentados na Figura 28 são comparados aos espectros do padrão de Cu metálico. Como discutido na seção 4.1.7, há um efeito da temperatura sobre a intensidade do espectro EXAFS, portanto, os espectros das amostras reduzidas a 300°C foram coletados após a temperatura ser diminuída para o valor ambiente, para garantir que diferenças entre os espectros em comparação com a amostra padrão sejam atribuídas somente a propriedades estruturais da amostra. As posições dos picos da TF indicam distâncias de ligação entre os átomos de cobre em média semelhantes às do padrão de cobre metálico. Observa-se também uma maior desordem para menores quantidades de cobre. Como observado nas imagens de microscopia, há uma

variedade de tamanhos de partículas, sendo que na amostra com 5% de Cu há uma proporção maior de partículas menores.

Figura 28 - Espectros EXAFS na borda K do Cu (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras CuO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após redução. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de Cu metálico são mostrados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A transformada inversa de Fourier do espectro EXAFS correspondente à primeira esfera de coordenação foi realizada e os resultados da simulação são apresentados na Tabela 11. Foram determinados o número de coordenação (N), a distância média de ligação (R) e o fator de Debye-Waller em torno dos átomos de cobre antes e após tratamento térmico em atmosfera redutora. Dentro da margem de erro, em uma atmosfera oxidante e à temperatura ambiente, os parâmetros estruturais das amostras são comparáveis aos da fase CuO, confirmando a predominância de uma estrutura local em torno dos átomos de cobre semelhante à da estrutura CuO.

No caso das amostras tratadas em uma atmosfera redutora a 300°C e resfriadas à temperatura ambiente, o número de coordenação diminui para as amostras com menor quantidade de cobre em relação à amostra de Cu metálica, indicando uma maior desordem quanto menor a quantidade de cobre.

Tabela 11 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras CuO/SrTiO₃ em condições ambientes e após redução.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Atmosfera ambiente - medidas à temperatura ambiente				
CuO	4,1 ± 0,4	0,005 ± 0,001	1,948 ± 0,007	1,01
5% Cu/SrTiO ₃	4,0 ± 0,3	0,0047 ± 0,0007	1,940 ± 0,007	1,02
7% Cu/SrTiO ₃	4,0 ± 0,5	0,0044 ± 0,0009	1,94 ± 0,01	1,85
10% Cu/SrTiO ₃	4,0 ± 0,5	0,004 ± 0,001	1,94 ± 0,01	0,88

(continua)

(continuação)

Tabela 9 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras CuO/SrTiO₃ em condições ambientes e após redução.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Após redução – medidas à temperatura ambiente				
Cu metálico	12,0 ± 0,6	0,0086 ± 0,0004	2,534 ± 0,004	1,59
5% Cu/SrTiO ₃	8,2 ± 0,5	0,0086 ± 0,0004	2,537 ± 0,005	2,55
7% Cu/SrTiO ₃	9,8 ± 0,5	0,0088 ± 0,0003	2,535 ± 0,004	1,81
10% Cu/SrTiO ₃	12,0 ± 0,5	0,0099 ± 0,0002	2,533 ± 0,008	1,70

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.8 Medidas da atividade catalítica

A Figura 29 apresenta a conversão de CO a 250, 300 e 350°C para as amostras CuO/SrTiO₃. A 350°C, os resultados para as amostras com 5, 7 e 10% de Cu foram, respectivamente, 68, 71 e 93% de conversão de CO, sendo este último resultado próximo ao limite pelo equilíbrio da reação e superior aos de todas as amostras analisadas na seção 4.1. Entre as amostras impregnadas com diferentes teores de cobre, não há uma correlação entre atividade e área metálica, possivelmente pelo fato de parte das partículas de cobre não interagir com o suporte, como observado por microscopia. Observando-se apenas as partículas de cobre sobre o suporte SrTiO₃ observa-se uma maior quantidade de cobre sem alterar a dispersão, o que pode explicar a maior atividade catalítica para a amostra com 10% de Cu.

O teste de estabilidade para a amostra com 10% de Cu a 350°C apresentado na Figura 29b mostra que houve uma perda de atividade catalítica em cerca de 30%, estabilizando-se após cerca de 5 h de reação. Esta desativação é maior comparada à da amostra analisada na seção 4.1, possivelmente por uma maior facilidade de sinterização do cobre.

Figura 29 – (a) Porcentagem de conversão de CO a diferentes temperaturas para as amostras CuO/SrTiO₃ e teste de estabilidade para a amostra com 10% de Cu a 350°C por 10 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.9 Experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X sob a reação de deslocamento gás-água

Foram realizados experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X em condições de reação de deslocamento gás-água. Apenas as composições com maior e menor quantidade de cobre foram caracterizadas nessas condições.

A Figura 30 compara os padrões de difração das amostras com 5 e 10% de Cu após 1 h de reação. A análise mostra que as fases Cu e SrTiO_3 permanecem estáveis durante a reação.

Figura 30 – Padrões de difração de raios X *in situ* das amostras CuO/SrTiO_3 após 1 h de reação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 31 apresenta os espectros XANES das amostras com 5 e 10% de Cu coletados durante a reação. A análise mostra uma semelhança entre o estado de oxidação das amostras e o do cobre metálico. Em bom acordo com os resultados de difração, o estado metálico do cobre é mantido durante a reação.

A Figura 32 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras com 5 e 10% de Cu à temperatura ambiente após 2 h em condições de reação WGS. O pico principal da TF é atribuído às ligações do átomo absorvedor com os primeiros vizinhos na estrutura do cobre metálico. Não foram observadas mudanças significativas na posição dos picos em comparação com a amostra padrão de Cu, em bom acordo com os resultados de DRX e XANES. Observa-se um decréscimo na magnitude dos espectros EXAFS e das TF em comparação com os dados da amostra padrão. Este decréscimo é atribuído à desordem do cobre metálico.

Figura 31 – Espectros XANES *in situ* das amostras após 1 h de reação. O espectro da amostra padrão de Cu metálico é apresentado para comparação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 - Espectros EXAFS na borda K do Cu (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras CuO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após reação. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de Cu metálico são mostrados para comparação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A transformada inversa de Fourier do espectro correspondente à primeira esfera de coordenação foi calculada e os resultados são apresentados na Tabela 12. O número de coordenação é correlacionado com a magnitude da TF e portanto, tem um valor menor que o da amostra padrão devido à desordem dos átomos de cobre.

Tabela 12 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras CuO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após a reação.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Após reação - medidas à temperatura ambiente				
Cu metálico	12,0 ± 0,6	0,0086 ± 0,0004	2,534 ± 0,004	1,59
5% Cu/SrTiO ₃	7 ± 1	0,008 ± 0,001	2,539 ± 0,009	3,23
10% Cu/SrTiO ₃	8,9 ± 0,6	0,0083 ± 0,0005	2,537 ± 0,004	2,68

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.10 Conclusões parciais sobre as propriedades das amostras do sistema CuO/SrTiO₃

Entre os diferentes teores de Cu estudados para o sistema CuO/SrTiO₃, a amostra contendo 10% de Cu apresentou o melhor resultado de atividade catalítica, com 93% de conversão de CO a 350°C. Como no caso do sistema anterior, não foi observada uma correlação entre a atividade catalítica e a área superficial ou área metálica. Entre as amostras com diferentes teores de cobre, não foram observadas diferenças significativas no estado de oxidação ou na estrutura do cobre em condições de reação, portanto, a diferença de atividade entre os teores de cobre foi atribuída ao grau de dispersão das partículas que interagem com o suporte.

Em comparação com as amostras SrTi_{1-x}Cu_xO₃ analisadas na seção 4.1, as amostras CuO/SrTiO₃ apresentaram uma maior atividade catalítica que foi atribuída a uma melhor dispersão do cobre. Por outro lado, observou-se para estas amostras uma maior desativação do catalisador possivelmente devido a uma maior facilidade de sinterização destas amostras.

4.3 Catalisadores NiO/SrTiO₃

4.3.1 Difração de raios X (DRX) *ex situ*

A Figura 33 apresenta os padrões de DRX das amostras NiO/SrTiO₃ como preparadas coletados à temperatura ambiente. O sucesso na impregnação com níquel é verificado pela presença dos picos relacionados à fase NiO, sendo os principais picos localizados em 37,2° e 43,3° (PDF 47-1049).

Figura 33 - Padrões de difração de raios X das amostras $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$. Os índices cristalográficos correspondem à fase SrTiO_3 , ● a NiO e ▲ a SrCO_3 .
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Análise das amostras por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM) e pelo método de BET

A Figura 34 apresenta imagens de MEV e os correspondentes mapeamentos por EDX para as amostras $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$. Ao contrário do que foi observado para as amostras $\text{CuO}/\text{SrTiO}_3$, no caso das amostras $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$, para todas as concentrações, não ocorreu a formação de partículas de óxido de níquel de tamanho superior ao das partículas de SrTiO_3 , sendo este um fator positivo para a atividade catalítica.

Figura 34 – Imagens de MEV das amostras com 5 (a), 7 (b) e 10% de Ni (c) e os correspondentes mapeamentos do elemento Ni por EDX (d-f).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de verificar a dispersão do níquel, imagens de maior magnificação foram obtidas por TEM e os correspondentes mapeamentos do elemento Ni por EDX foram realizados. Observa-se na Figura 35 que as partículas de níquel são bem dispersas sobre a fase SrTiO_3 tanto para a concentração de 5% de Ni quanto para a de 10%.

Figura 35 – Imagens de TEM das amostras com 5 (a) e 10% de Ni (b) e os correspondentes mapeamentos do elemento Ni por EDX (c, d).
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para confirmar a observação da fase NiO pelo mapeamento por EDX, imagens de TEM de alta resolução foram obtidas (Figura 36). A distância interplanar de 0,21 nm foi atribuída aos planos (200) da fase NiO.

Figura 36 – Imagens de TEM de alta resolução da fase NiO nas amostras NiO/SrTiO₃ com 5 (a) e 10% (b) de Ni. Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de área superficial obtidos pelo método BET para as amostras NiO/SrTiO₃. Há uma pequena variação entre os valores para diferentes teores de níquel, porém, não é observada uma correlação direta, pela formação de aglomerados de partículas.

Tabela 13 – Área superficial das amostras NiO/SrTiO₃.

% Ni	Área superficial (m ² /g)
5	52
7	50
10	45

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.3 Análise da Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 37 apresenta os perfis de TPR para as amostras NiO/SrTiO₃. A principal redução entre 300 e 500°C é atribuída à mudança do estado de oxidação do níquel de 2+ para o estado metálico Ni⁰. Para a amostra com 10% de Ni, o pico é posicionado a uma maior temperatura, indicando uma maior interação do níquel com o suporte.¹²⁹ Como observado para as amostras descritas nas seções 4.2 e 4.3, observam-se processos de redução também a temperaturas acima de 600°C, que pode ser atribuída à liberação de oxigênio da superfície e à decomposição de carbonato.¹¹⁹

Figura 37 – Perfis de TPR das amostras NiO/SrTiO₃.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.4 Medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 38 apresenta os espectros de XPS das amostras NiO/SrTiO₃ na região dos picos atribuídos aos orbitais 2p do elemento Ni. Para todas as amostras estes espectros são característicos do estado de oxidação 2+ do níquel.¹³⁰ Não são observadas diferenças significativas entre os espectros das amostras com diferentes teores de níquel, indicando que os átomos estão no estado de oxidação 2+ independentemente da quantidade.

Figura 38 – Espectros de XPS das amostras NiO/SrTiO₃ com 5 (a), 7 (b) e 10% (c) na região dos picos associados aos orbitais 2p do elemento Ni.

4.3.5 Análise por Difração de raios X *in situ*

Para confirmar que nestas amostras o processo de redução do níquel ocorre em aproximadamente 550°C, experimentos de difração de raios X *in situ* em uma atmosfera rica em hidrogênio foram realizados.

A Figura 39 apresenta os padrões de difração de raios X *in situ* coletados após 30 min a 550°C em atmosfera redutora das amostras contendo 5 e 10% de Ni em massa em relação ao suporte. Observa-se o desaparecimento dos picos da fase NiO e o surgimento de picos relacionados à fase Ni metálico, confirmando o processo de redução do níquel para as duas amostras.

Figura 39 – Padrões de difração de raios X para as amostras NiO/SrTiO₃ em condições de redução (após 30 min a 550°C em atmosfera rica em H₂).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.6 Análise por Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *ex situ* e *in situ*

Experimentos de XAS *ex situ* e *in situ* (sob redução) foram realizados com a finalidade de investigar a estrutura local e eletrônica das amostras NiO/SrTiO₃ sob uma atmosfera oxidante (ambiente) e sob uma atmosfera redutora (hidrogênio) a 550°C. A Figura 40 apresenta os espectros XANES coletados nessas diferentes condições, além dos espectros dos padrões NiO e Ni metálico para comparação.

No caso da medida realizada em uma atmosfera oxidante a temperatura ambiente (Figura 40a), os espectros XANES das amostras se assemelham ao do padrão NiO, que apresenta uma absorção atribuída à transição $1s \rightarrow 4p$ e um pequeno pico pré-borda devido à transição $1s \rightarrow 3d$.

Em bom acordo com os resultados de difração de raios X, os espectros coletados em condições de redução (Figura 40b) assemelham-se ao da fase Ni metálico, indicando a redutibilidade do níquel na superfície do suporte.

Figura 40 - Espectros XANES na borda K do Ni das amostras NiO/SrTiO₃ (a) em condições ambientes e (b) em atmosfera de 5% H₂/He a 550°C. Os espectros dos padrões NiO e Ni metálico são apresentados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram também coletados espectros EXAFS das amostras com a finalidade de se obter uma descrição mais quantitativa da ordem local em torno dos átomos de níquel antes e após o tratamento em atmosfera rica em hidrogênio. A Figura 41 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras NiO/SrTiO₃ à temperatura ambiente. Como esperado, por não ter havido uma inserção dos átomos de níquel na estrutura da fase SrTiO₃, os espectros e as respectivas TF são semelhantes aos do padrão de NiO, ou seja, a uma vizinhança diferente da que teriam na fase NiO.

Figura 41 - Espectros EXAFS na borda K do Ni (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras NiO/SrTiO₃ a temperatura e atmosfera ambientes. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de NiO são mostrados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros EXAFS das amostras reduzidas e suas respectivas TF apresentados na Figura 42 são comparados aos espectros do padrão de Ni metálico. Como discutido na seção

4.1.7, observa-se um efeito da temperatura sobre a intensidade do espectro EXAFS, portanto, para garantir que diferenças entre os espectros em comparação com a amostra padrão sejam atribuídas a propriedades estruturais da amostra, os espectros das amostras reduzidas a 550°C foram coletados após a temperatura ser diminuída para o valor ambiente. As posições dos picos da TF indicam distâncias de ligação entre os átomos de níquel em média semelhantes às do padrão de níquel metálico.

Figura 42 - Espectros EXAFS na borda K do Ni (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras NiO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após redução. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de Ni metálico são mostrados para comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A transformada inversa de Fourier do espectro EXAFS correspondente à primeira esfera de coordenação foi realizada e os resultados da simulação são apresentados na Tabela 14. Foram determinados o número de coordenação (N), a distância média de ligação (R) e o fator de Debye-Waller em torno dos átomos de níquel antes e após tratamento térmico em atmosfera redutora. Dentro da margem de erro, em uma atmosfera oxidante e à temperatura ambiente, os parâmetros estruturais das amostras são comparáveis aos da fase NiO, confirmando a predominância de uma estrutura local em torno dos átomos de níquel semelhante à da estrutura NiO. Para os espectros coletados à temperatura ambiente após o processo de redução, o número de coordenação dentro da margem de erro é igual ao do padrão de Ni metálico, indicando que não houve desordem dos átomos de níquel.

Tabela 14 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras NiO/SrTiO₃ em condições ambientes e após redução.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Atmosfera ambiente - medidas à temperatura ambiente				
NiO	6 ± 2	0,005 ± 0,003	2,08 ± 0,03	5,41
5% Ni/SrTiO ₃	6 ± 2	0,008 ± 0,002	2,08 ± 0,03	2,75
7% Ni/SrTiO ₃	6 ± 2	0,006 ± 0,002	2,09 ± 0,02	2,92
10% Ni/SrTiO ₃	6 ± 2	0,007 ± 0,002	2,09 ± 0,02	2,23
Após redução - medidas à temperatura ambiente				
Ni metálico	11,9 ± 0,6	0,0059 ± 0,0004	2,473 ± 0,004	1,45
5% Ni/SrTiO ₃	10,0 ± 0,9	0,0063 ± 0,0006	2,470 ± 0,007	2,74
7% Ni/SrTiO ₃	11,8 ± 0,6	0,0072 ± 0,0003	2,472 ± 0,004	1,03
10% Ni/SrTiO ₃	11,5 ± 0,6	0,0068 ± 0,0003	2,472 ± 0,004	1,04

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.7 Medidas da atividade catalítica

A Figura 43a apresenta a conversão de CO a 250, 300 e 350°C para as amostras NiO/SrTiO₃. Observa-se que para todas as concentrações de Ni, a conversão de CO a 350°C tendeu ao limite pelo equilíbrio da reação. Os resultados foram superiores aos das amostras CuO/SrTiO₃ o que pode ser atribuído à melhor dispersão da fase ativa, observada por microscopia eletrônica. A Figura 43b apresenta o teste de estabilidade da amostra com 10% de Ni por 10 h a 350°C. Houve também uma melhora na estabilidade, possivelmente pela melhor dispersão do níquel ter evitado o processo de sinterização.

Figura 43 – (a) Porcentagem de conversão de CO a diferentes temperaturas para as amostras NiO/SrTiO₃ e (b) teste de estabilidade para a amostra com 10% de Ni a 350°C por 10 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.8 Experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X sob reação de deslocamento gás-água

Foram executados experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios X em condições de reação de deslocamento gás-água. Apenas as composições com maior e menor quantidade de níquel foram caracterizadas nessas condições.

A Figura 44 compara os padrões de difração das amostras com 5 e 10% de Ni após 1 h de reação. A análise mostra que as fases Ni e SrTiO_3 permanecem estáveis durante a reação.

Figura 44 – Padrões de difração de raios X *in situ* das amostras NiO/SrTiO₃ após 1 h de reação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 45 apresenta os espectros XANES das amostras com 5 e 10% de Ni coletados durante a reação. A análise mostra uma semelhança entre o estado de oxidação das amostras e o do níquel metálico. Em bom acordo com os resultados de difração, o estado metálico do níquel é mantido durante a reação.

Figura 45 – Espectros XANES *in situ* das amostras após 1 h de reação. O espectro da amostra padrão de Ni metálico é apresentado para comparação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 46 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) das amostras com 5 e 10% de Ni à temperatura ambiente após 2 h em condições de reação WGS. O pico principal da TF é atribuído às ligações do átomo absorvedor com os primeiros vizinhos na estrutura do níquel metálico. Não foram observadas mudanças significativas na posição dos picos em comparação com a amostra padrão de Ni, em bom acordo com os resultados de DRX e XANES.

Figura 46 - Espectros EXAFS na borda K do Ni (a) e as respectivas transformadas de Fourier (b) das amostras NiO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após reação. O espectro EXAFS e sua respectiva TF da amostra padrão de Ni metálico são mostrados para comparação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A transformada inversa de Fourier do espectro correspondente à primeira esfera de coordenação foi calculada e os resultados são apresentados na Tabela 15. O número de

coordenação, dentro da margem de erro, tem um valor próximo ao da amostra padrão, indicando que não houve desordem dos átomos de níquel.

Tabela 15 – Resultados do ajuste de EXAFS para o número de coordenação (N), fator de Debye-Waller (σ^2) e distância de ligação (R) e o fator de qualidade (FQ) das amostras NiO/SrTiO₃ à temperatura ambiente após a reação.

Amostra	N	σ^2 (Å ²)	R (Å)	FQ
Ni metálico	11,9 ± 0,6	0,0059 ± 0,0004	2,473 ± 0,004	1,45
5% Ni/SrTiO ₃	11,0 ± 0,2	0,0070 ± 0,0001	2,470 ± 0,007	2,79
10% Ni/SrTiO ₃	11,2 ± 0,8	0,0068 ± 0,0005	2,472 ± 0,005	1,33

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.9 Conclusões parciais sobre as propriedades das amostras do sistema NiO/SrTiO₃

As amostras com as três diferentes concentrações de Ni estudadas para o sistema NiO/SrTiO₃ apresentaram conversões de CO próximas ao equilíbrio a 350°C. Não foi observada uma correlação entre a atividade e a área superficial ou a área metálica. Entre as amostras com diferentes teores de Ni, não foram observadas diferenças significativas no estado de oxidação ou na estrutura local dos átomos de níquel em condições de reação, portanto, como nos casos anteriormente discutidos, a diferença de atividade entre as amostras contendo diferentes quantidades de níquel em temperaturas abaixo de 350°C deve estar relacionada ao grau de dispersão da fase NiO sobre o suporte. Nas medidas de atividade catalítica a 350°C, a proximidade entre as atividades catalíticas das amostras pode ser explicada pela semelhança na dispersão da fase NiO sobre o suporte observada por mapeamento por EDX.

As amostras NiO/SrTiO₃ apresentaram uma maior atividade e estabilidade em comparação com as amostras SrTi_{1-x}Cu_xO₃ e CuO/SrTiO₃, analisadas nas seções anteriores, que foi atribuída a uma melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte.

5 CONCLUSÕES

As composições $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, CuO/SrTiO_3 e NiO/SrTiO_3 preparadas através do método dos precursores poliméricos e sol-precipitação com impregnação via úmida foram estudadas como novos catalisadores para a reação de deslocamento gás-água e se mostraram ativas em temperaturas entre 250 e 350°C. Para cada sistema, foram estudadas diferentes concentrações do meio ativo e as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (*in situ* e *ex situ*), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX), método BET, redução à temperatura programada (TPR), quimissorção de N_2O , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e absorção de raios X (*in situ* e *ex situ*).

A caracterização estrutural mostrou que, para todos os sistemas, as partículas de SrTiO_3 são nanométricas e apresentam um certo grau de aglomeração, característica das amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos. Para as amostras com substituição de titânio por cobre ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$), observou-se a segregação do cobre para $x \geq 0,06$ na forma da fase CuO . Para $x = 0,30$, as regiões ricas em CuO são maiores, o que pode explicar a menor atividade desta amostra em comparação com a amostra com $x = 0,20$. Para as amostras impregnadas com cobre (CuO/SrTiO_3), observou-se a formação de partículas de CuO de diferentes tamanhos, sendo, em parte, maiores que as do suporte. No caso das amostras com impregnação com níquel, a fase NiO apresentou uma melhor dispersão sobre o suporte com partículas de tamanho nanométrico.

A partir dos resultados de TPR, foram realizados experimentos *in situ* de absorção e de difração de raios-X em condições de redução, que confirmaram a redução do cobre e do níquel do estado de oxidação 2+ para o estado metálico, enquanto a fase SrTiO_3 permaneceu estável durante o processo de redução. Estas técnicas foram utilizadas também em condições de reação e mostraram que o estado metálico da fase ativa e a estrutura da fase SrTiO_3 permaneceram estáveis nestas condições, independentemente do teor de cobre ou níquel. Em todos os casos, não foram observadas correlações entre área superficial ou área metálica e atividade catalítica. A relação entre atividade e concentração do meio ativo foi então atribuída à dispersão da fase ativa observada por microscopia eletrônica e mapeamento por EDX. As amostras com impregnação com cobre apresentaram uma maior atividade em comparação com as amostras com substituição de titânio por cobre, por outro lado, estas amostras apresentaram uma maior desativação ao longo do tempo. As amostras impregnadas com níquel apresentaram uma maior atividade e estabilidade pela melhor dispersão.

Com base nos resultados deste trabalho, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Síntese e caracterização de catalisadores bimetálicos Cu-Ni suportados em SrTiO_3 para a reação de deslocamento gás-água.
- Testes catalíticos das composições estudadas neste trabalho para diferentes reações, como oxidação preferencial do CO, reforma do metano e síntese do metanol.

REFERÊNCIAS*

- 1 MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3024–3033, 2012.
- 2 SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014. doi:10.1016/j.rser.2014.01.012.
- 3 CURTIN, S.; GANGI, J. **Fuel cell technologies market report 2015**. Washington: Department of Energy, 2016. Disponível em: <https://energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_2015_market_report.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- 4 REICHMUTH, D. S. et al. Comparison of the technical potential for hydrogen, battery electric, and conventional light-duty vehicles to reduce greenhouse gas emissions and petroleum consumption in the United States. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 1200–1208, 2013.
- 5 BRAGA, L. B. et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 166–173, 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.060
- 6 LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16983–17000, 2014.
- 7 ZHANG, H. et al. Investigation of the temperature-related performance of proton exchange membrane fuel cell stacks in the presence of CO. **International Journal of Energy Research**, v. 38, n. 3, p. 277–284, 2014.
- 8 GRADISHER, L.; DUTCHER, B.; FAN, M. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. **Applied Energy**, v. 139, p. 335–349, 2015. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.080
- 9 RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water gas shift catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, n. 3, p. 325–440, 2009.
- 10 LADEBECK, J. R.; WAGNER, J. P. Catalyst development for water–gas shift. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 190–201.
- 11 ENTERKIN, J. A. et al. Propane oxidation over Pt/SrTiO₃ nanocuboids. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 6, p. 629–635, 2011.
- 12 WANG, H. et al. In situ XANES study of methanol decomposition and partial oxidation to

---

* De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6023.

syn-gas over supported Pt catalyst on SrTiO₃ nanocubes. **Catalysis Today**, v. 237, p. 71–79, 2014. doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.008.

13 PAN, X. et al. A novel biomass assisted synthesis of Au–SrTiO₃ as a catalyst for direct hydrogen generation from formaldehyde aqueous solution at low temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 4, p. 1752–1759, 2015.

14 THALINGER, R. et al. Rhodium-catalyzed methanation and methane steam reforming reactions on rhodium-perovskite systems: metal-support interaction. **ChemCatChem**, v. 8, n. 12, p. 2057–2067, 2016.

15 GLISENTI, A. et al. Co- and Cu-doped titanates: toward a new generation of catalytic converters. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 8, p. 1466–1471, 2014.

16 GURAV, H. R. et al. Carbon dioxide reforming of methane over ruthenium substituted strontium titanate perovskite catalysts. **Indian Journal of Chemistry**, v. 51A, n. 9–10, p. 1339–1347, 2012.

17 LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. et al. Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr)TiO₃ perovskite catalysts for soot combustion. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 93, n. 1–2, p. 82–89, 2009.

18 LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. et al. NO_x storage and reduction on a SrTiCuO₃ perovskite catalyst studied by operando DRIFTS. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 261–267, 2011.

19 ENTERKIN, J. A.; POEPPPELMEIER, K. R.; MARKS, L. D. Oriented catalytic platinum nanoparticles on high surface area strontium titanate nanocuboids. **Nano Letters**, v. 11, n. 3, p. 993–997, 2011.

20 SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A.; STACCHIOLA, D. Electronic metal–support interactions and the production of hydrogen through the water-gas shift reaction and ethanol steam reforming: fundamental studies with well-defined model catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 15, p. 1488–1498, 2013.

21 ROQUE-MALHERBE, R.M.A. **The physical chemistry of materials: energy and environmental applications**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. 522 p.

22 DA SILVA, L. F. et al. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1–2, p. 168–173, 2011.

23 BION, N. et al. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks. **Topics in Catalysis**, v. 51, n. 1, p. 76, 2008.

24 IULIANELLI, A. et al. Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 355–368, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.032.

25 GALADIMA, A.; MURAZA, O. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: a review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 303–316, 2015.

- 26 HOU, T. et al. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 132–148, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.12.023.
- 27 SCHWENGBER, C. A. et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259–266, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.279.
- 28 TRANE, R. et al. Catalytic steam reforming of bio-oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6447–6472, 2012.
- 29 LANGINS, J. Hydrogen production for ballooning during the French Revolution: an early example of chemical process development. **Annals of Science**, v. 40, n. 6, p. 531–558, 1983.
- 30 MODAK, J. M. Haber process for ammonia synthesis. **Resonance**, v. 16, n. 12, p. 1159–1167, 2011.
- 31 MORACHEVSKII, A. G. Paul Sabatier (to 150th anniversary of his birthday). **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 11, p. 1909–1912, 2004.
- 32 SANFILIPPO, D.; RYLANDER, P. N. Hydrogenation and dehydrogenation. In: ELVERS, B. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2012. v. 18, p. 451–471.
- 33 ROSTRUP-NIELSEN, J. Steam reforming of hydrocarbons. a historical perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 121–126, 2004. doi: 10.1016/S0167-2991(04)80038-7.
- 34 Plug Power, HyGear to provide reformer tech to fuel cell users. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2016, n. 7, p. 9, 2016.
- 35 WANG, M. et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573–588, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.090.
- 36 AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.101.
- 37 NAJAFPOUR, M. M. et al. Biological water oxidation: lessons from nature. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1817, n. 8, p. 1110–1121, 2012.
- 38 MUHICH, C. L. et al. A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting. **Wiley Interdisciplinary Reviews: energy and environment**, v. 5, n. 3, p. 261–287, 2016.
- 39 GNANN, T.; PLÖTZ, P. A review of combined models for market diffusion of alternative fuel vehicles and their refueling infrastructure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 783–793, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.022.

- 40 MORENO, N. G. et al. Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 897–906, 2015. doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.157.
- 41 WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.
- 42 GROVE, W. R. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. **Philosophical Magazine Series 3**, v. 14, n. 86–87, p. 127–130, 1839.
- 43 WILLIAMS, K. R. Francis Thomas Bacon. 21 December 1904–24 May 1992. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, v. 39, p. 2–18, 1994. doi: 10.1098/rsbm.1994.0001.
- 44 COHN, E. M. NASA's fuel cell program. In: YOUNG, G. J.; LINDEN, H. R. (Ed.). **Fuel cell systems**. Washington: American Chemical Society, 1969. p. 1–8.
- 45 GM marks 50 years of FCEV development, from Electrovan to Chevrolet Colorado ZH2. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2016, n. 11, p. 14–15, 2016.
- 46 MENDES, D. et al. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors — a review. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 111–137, 2010.
- 47 HAASE, D. J. Carbon monoxide. In: MCKETTA, J. J. (Ed.). **Encyclopedia of chemical processing and design: calcination equipment to catalysis**. New York: Marcel Dekker, 1978. v. 6, p. 328–333.
- 48 BURCH, R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 47, p. 5483–5500, 2006.
- 49 CASTAÑO, M. G. et al. Pt vs. Au in water–gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 314, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 50 ANDREEVA, D. et al. Low-temperature water-gas shift reaction on Au/ α -Fe₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: general**, v. 134, n. 2, p. 275–283, 1996.
- 51 HARUTA, M. et al. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. **Journal of Catalysis**, v. 144, n. 1, p. 175–192, 1993.
- 52 PÉREZ, P. et al. Application of Au/TiO₂ catalysts in the low-temperature water–gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4670–4681, 2016.
- 53 LIU, X. et al. A comparative study of the deactivation mechanisms of the Au/CeO₂ catalyst for water–gas shift under steady-state and shutdown/start-up conditions in realistic reformat. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 152–162, 2013. doi: 10.1016/j.jcat.2013.01.001.
- 54 LI, J. et al. Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction: influence of

particle sizes. **Gold Bulletin**, v. 42, n. 1, p. 48–60, 2009.

55 GRINTER, D. C. et al. Water–gas shift reaction over gold nanoparticles dispersed on nanostructured $\text{CeO}_x\text{--TiO}_2$ (110) surfaces: effects of high ceria coverage. **Surface Science**, v. 650, p. 34–39, 2016. doi: 10.1016/j.susc.2015.10.002.

56 WHITTINGTON, B. I.; JIANG, C. J.; TRIMM, D. L. Vehicle exhaust catalysis: I. the relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. **Catalysis Today**, v. 26, n. 1, p. 41–45, 1995.

57 BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 15, n. 1–2, p. 107–114, 1998.

58 THINON, O. et al. Screening of bifunctional water-gas shift catalysts. **Catalysis Today**, v. 137, n. 1, p. 29–35, 2008.

59 TORRENTE-MURCIANO, L.; GARCIA-GARCIA, F. R. Effect of nanostructured support on the WGS activity of Pt/CeO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 71, n. 1, p. 1–6, 2015.

60 AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. Water–gas shift catalysis at corner atoms of Pt clusters in contact with a TiO₂ (110) support surface. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3654–3662, 2014.

61 XIE, H. et al. Synthesis of Na-stabilized nonporous t-ZrO₂ supports and Pt/t-ZrO₂ catalysts and application to water-gas-shift reaction. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 61–73, 2013.

62 KAFTAN, A. et al. KOH-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts for water gas shift and methanol steam reforming: an operando DRIFTS-MS study. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 201, p. 169–181, 2017.

63 SILVA, L. P. C. et al. Sour water–gas shift reaction over Pt/CeZrO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 341, n. 1, p. 1–12, 2016.

64 REINA, T. R. et al. Boosting the activity of a Au/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for the WGS reaction. **Catalysis Today**, v. 253, p. 149–154, 2015. doi: 10.1016/j.cattod.2015.01.041.

65 TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: general**, v. 212, n. 1–2, p. 161–174, 2001.

66 TOHJI, K. et al. The structure of the copper/zinc oxide catalyst by an in-situ EXAFS study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 26, p. 5671–5676, 1985.

67 TANAKA, Y. et al. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels. **Applied Catalysis A: general**, v. 242, n. 2, p. 287–295, 2003.

68 TANAKA, Y. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 2, p. 271–278, 2003.

69 TANAKA, Y. et al. Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. **Applied Catalysis A: general**, v. 279, n. 1–2, p. 59–66, 2005.

- 70 TABAKOVA, T. et al. Highly active copper catalyst for low-temperature water-gas shift reaction prepared via a Cu-Mn spinel oxide precursor. **Applied Catalysis A: general**, v. 451, p. 184–191, 2013. doi: 10.1016/j.apcata.2012.11.025.
- 71 LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000.
- 72 MACIEL, C. G. et al. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO₂-TiO₂ catalysts. **Applied Energy**, v. 112, p. 52–59, 2013.
- 73 LIN, X. et al. Promotion effect of Nb⁵⁺ for Cu/CeO₂ water-gas shift reaction catalyst by generating mobile electronic carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11847–11852, 2013.
- 74 PRADHAN, S. et al. Copper-based catalysts for water gas shift reaction: influence of support on their catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1–2, p. 72–76, 2009.
- 75 JEONG, D. W. et al. A crucial role for the CeO₂-ZrO₂ support for the low temperature water gas shift reaction over Cu-CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 7, p. 3706–3713, 2015.
- 76 MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Effects of the partial replacement of La by M (M=Ce, Ca and Sr) in La_{2-x}M_xCuO₄ perovskites on catalysis of the water-gas shift reaction. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 567–574, 2010.
- 77 MALUF, S. S. et al. Study of La_{2-x}Ca_xCuO₄ perovskites for the low temperature water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: general**, v. 413–414, p. 85–93, 2012. doi: 10.1016/j.apcata.2011.10.047
- 78 HILAIRE, S. et al. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v. 215, n. 1, p. 271–278, 2001.
- 79 POGGIO-FRACCARI, E. et al. Copper and nickel catalysts supported on praseodymium-doped ceria (PDC) for the water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: general**, v. 460–461, p. 15–20, 2013. doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.013.
- 80 POGGIO-FRACCARI, E. et al. Cu/MnO_x-CeO₂ and Ni/MnO_x-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction: metal-support interaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8675–8681, 2014.
- 81 ANG, M. L. et al. Highly active Ni/xNa/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction: effect of sodium on methane suppression. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3237–3248, 2014.
- 82 ANG, M. L. et al. High-temperature water-gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: suppression of methanation via formation of bridging carbonyls. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 130–143, 2015. doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.031
- 83 FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 290–296,

2011.

84 LABHASETWAR, N. et al. Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 36002, 2015.

85 ROYER, S. et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10292–10368, 2014.

86 ZHU, J. et al. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 2917–2940, 2014.

87 ABRAMOV, Y. A. et al. The chemical bond and atomic displacements in SrTiO_3 from X-ray diffraction analysis. **Acta Crystallographica Section B**, v. 51, n. 6, p. 942–951, 1995.

88 DA SILVA, L. F. et al. Ozone and nitrogen dioxide gas sensor based on a nanostructured $\text{SrTi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ thin film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 638, p. 374–379, 2015. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.089

89 MOOS, R. et al. Resistive oxygen gas sensors for harsh environments. **Sensors**, v. 11, n. 4, p. 3439–3465, 2011.

90 ESCANHOELA JÚNIOR, C. A. **Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$** : aplicação como sensor de gás. 2015. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

91 DA SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas**. 2013. 181 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

92 VERBRAEKEN, M. C. et al. Modified strontium titanates: from defect chemistry to SOFC anodes. **RSC Advances**, v. 5, n. 2, p. 1168–1180, 2015.

93 PAZIK, R. et al. Up-conversion emission and in vitro cytotoxicity characterization of blue emitting, biocompatible SrTiO_3 nanoparticles activated with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions. **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 39469–39479, 2016.

94 GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties — a review. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 186, p. 97–126, 2016.

95 DA SILVA, L. F. et al. An understanding of the photocatalytic properties and pollutant degradation mechanism of SrTiO_3 nanoparticles. **Photochemistry and Photobiology**, v. 92, n. 3, p. 371–378, 2016.

96 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US3330697 A. 26 ago. 1963, 11 jul. 1967.

97 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143–152, 1995.

- 98 DA SILVA, L. F. et al. Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173–177, 2009.
- 99 MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687–6718, 2015.
- 100 HAO, Y.; WANG, X.; LI, L. Highly dispersed SrTiO_3 nanocubes from a rapid sol-precipitation method. **Nanoscale**, v. 6, n. 14, p. 7940–7946, 2014.
- 101 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1956. 514 p.
- 102 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 103 LARSON, A.C.; VON DREELE, R. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Report LA-UR-86-748, 1994.
- 104 GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3rd ed. New York: Springer, 2012. 689 p.
- 105 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. 2nd ed. New York: Springer, 2009. 760 p.
- 106 BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical surface analysis: by auger and x-ray photo-electron spectroscopy**. New Jersey: Wiley, 1983. 533 p.
- 107 BOND, G. C.; NAMIJO, S. N. An improved procedure for estimating the metal surface area of supported copper catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 118, n. 2, p. 507–510, 1989.
- 108 IWASAWA, Y. **X-ray absorption fine structure for catalysts and surfaces**. Cingapura: World Scientific, 1996. 410 p.
- 109 MICHALOWICZ, A. et al. MAX (Multiplatform Applications for XAFS) new features. **Journal of Physics: conference series**, v. 430, n. 1, 2013. doi: 10.1088/1742-6596/430/1/012016.
- 110 ANKUDINOV, A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7565–7576, 1998.
- 111 SÁNCHEZ, J. M. et al. Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water–gas-shift catalyst for H_2 and CO_2 production in pre-combustion CO_2 capture. **Fuel**, v. 114, p. 191–198, 2013. doi: 10.1016/j.fuel.2012.02.060
- 112 TWIGG, M. V. **Catalyst handbook**. 2nd ed. Londres: Manson, 1996. 608 p.
- 113 ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory chemical engineering thermodynamics**. 2^a ed. Londres: Pearson, 2012. 912 p.

- 114 KUŠAR, H.; HOČEVAR, S.; LEVEC, J. Kinetics of the water–gas shift reaction over nanostructured copper–ceria catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 63, n. 3–4, p. 194–200, 2006.
- 115 JANOTTI, A. et al. Effects of doping on the lattice parameter of SrTiO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 26, p. 262104, 2012.
- 116 TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- 117 COLETTA, V. C. et al. In situ study of copper reduction in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 2070–2079, 2016.
- 118 LEE, Y. C.; HUANG, Y. L. Effects of CuO doping on the microstructural and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2661–2667, 2009.
- 119 ALBALADEJO-FUENTES, V. et al. $\text{BaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites: the effect of copper content in the properties and in the NO_x storage capacity. **Applied Catalysis A: general**, v. 488, p. 189–199, 2014.
- 120 SAGATA, K.; IMAZU, N.; YAHIRO, H. Study on factors controlling catalytic activity for low-temperature water–gas-shift reaction on Cu-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 201, p. 145–150, 2013. doi: 10.1016/j.cattod.2012.03.064.
- 121 JENSEN, E. T. Surface physics. In: DRAKE, G. W. F. (Ed.). **Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics**. New York: Springer, 2006. p. 1343–1353.
- 122 SCHÖN, G. ESCA studies of Cu, Cu_2O and CuO. **Surface Science**, v. 35, p. 96–108, 1973. doi: 10.1016/0039-6028(73)90206-9
- 123 VASQUEZ, R. P. X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 56, n. 3, p. 217–240, 1991.
- 124 BAIR, R. A.; GODDARD, W. A. Ab initio studies of the x-ray absorption edge in copper complexes. I. atomic Cu^{2+} and CuCl_2 . **Physical Review B**, v. 22, n. 6, p. 2767–2776, 1980.
- 125 BEALE, A. M. et al. Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 25, p. 4391–4400, 2009.
- 126 EISENBERGER, P.; BROWN, G. S. The study of disordered systems by EXAFS: limitations. **Solid State Communications**, v. 29, n. 6, p. 481–484, 1979.
- 127 VRAČAR, M. et al. Jahn-Teller distortion around Fe^{4+} in $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. **Physical Review B**, v. 76, n. 17, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.174107
- 128 SU, D. et al. CuO single crystal with exposed {001} facets - a highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5753, 2014.

doi:10.1038/srep05753.

129 ROBERTSON, S. D. et al. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 424–431, 1975.

130 MANSOUR, A. N. Characterization of NiO by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 3, p. 231–238, 1994.

Apêndice A – A técnica de espectroscopia de absorção de raios X

A absorção de raios X está relacionada à transferência de energia de raios X para elétrons de estados de caroço, que se transferem para estados excitados ou para o contínuo. A quantificação de fótons absorvidos é relacionada ao coeficiente de absorção μ dado pela Lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Onde I é a intensidade do feixe transmitido, I_0 é a intensidade do feixe incidente e t é a espessura da amostra.

O coeficiente de absorção depende da densidade da amostra, ρ , do número atômico, Z , da massa atômica, A , e da energia dos raios X, E , aproximadamente por:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

A dependência de μ com Z^4 permite um bom contraste entre os espectros de absorção de diferentes elementos.

Quando a energia dos raios X incidentes é igual à energia de ligação do elétron de caroço, diz-se que esta é a borda de absorção. Nos experimentos, ajusta-se a energia dos raios X para valores próximos e acima da borda de absorção do elemento de interesse e mede-se μ em função da energia.

Um espectro XAS é dividido em duas regiões: próxima à borda (XANES) e estendida de estrutura fina (EXAFS).

A.1 Descrição teórica do espectro EXAFS

O espectro EXAFS tem origem na dualidade onda-partícula dos elétrons ejetados. Ao ser espalhado por um átomo vizinho, o fotoelétron pode retornar ao átomo absorvedor alterando a probabilidade de absorção, dando origem às oscilações de EXAFS.

A absorção de raios X é uma transição entre estados quânticos, portanto, $\mu(E)$ pode ser descrito pela Regra de Ouro de Fermi:

$$\mu(E) \propto |\langle i|H|f\rangle|^2$$

Onde $\langle i|$ é o estado inicial (raios X e elétron de caroço), $|f\rangle$ é o estado final (vacância no caroço e fotoelétron) e H é o termo de interação. O estado final é perturbado pelo átomo vizinho, uma vez que interage com o fotoelétron, $|f\rangle$ então pode ser descrito como uma contribuição do átomo isolado $|f_0\rangle$ e outra do efeito do átomo vizinho $|\Delta f\rangle$

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle$$

A equação de μ pode ser expandida como

$$\mu(E) \propto |\langle i|H|f_0\rangle|^2 \left[1 + \langle i|H|\Delta f\rangle \frac{\langle f_0|H|i\rangle^*}{|\langle i|H|f_0\rangle|^2} + C.C. \right]$$

Onde C. C. é o complexo conjugado. Os termos podem ser arranjados como

$$\mu(E) \propto \mu_0(E)[1 + \chi(E)]$$

O termo $\mu_0(E) = |\langle i|H|f_0\rangle|^2$ é atribuído à absorção do átomo isolado. A estrutura fina pode ser escrita como

$$\chi(E) \propto \langle i|H|\Delta f\rangle$$

O termo de interação H é proporcional a $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$, onde p é o momento e A é o potencial vetor. Este termo é proporcional a e^{ikr} . O estado inicial é um nível de caroço, representado por uma função delta. O estado final é a função de onda do fotoelétron espalhado, $\psi_s(r)$. A forma integral da expressão de EXAFS pode então ser escrita como

$$\chi(E) \propto \int dr \delta(r) e^{ikr} \psi_s(r) = \psi_s(0)$$

A função de onda do fotoelétron pode ser descrita como uma onda esférica

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr}}{kr}$$

Viajando a uma distância R até o átomo vizinho, sendo espalhada e retornando ao átomo absorvedor. Combinando estes fatores, obtém-se

$$\chi(E) \propto \psi_s(k, r=0) = \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + C.C.$$

Onde $f(k)$ é a amplitude de espalhamento e $\delta(k)$ é o deslocamento de fase. Combinando os termos e incluindo o complexo conjugado, obtém-se

$$\chi(E) = \frac{f(k)}{kR^2} \text{sen}[2kR + \delta(k)]$$

Esta equação foi obtida considerando-se apenas um par de átomos: um absorvedor e um espalhador, entretanto, para um sistema real, é necessário levar em consideração uma média de todos os pares de átomos. Diferenças nas distâncias de ligação são causadas por desordem estática e térmica, tornando a equação de EXAFS em primeira aproximação

$$\chi(E) = \frac{Ne^{-2k^2\sigma^2}f(k)}{kR^2} \text{sen}[2kR + \delta(k)]$$

Como sistemas reais podem ter mais de um tipo de átomo, o formalismo da teoria de EXAFS leva em consideração cada contribuição de átomos de mesmo elemento à mesma distância, conhecida como esfera de coordenação.

$$\chi(E) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2\sigma_j^2} f_j(k)}{kR_j^2} \text{sen}[2kR_j + \delta_j(k)]$$

Onde j representa cada esfera de coordenação.

A função de onda deve ser corrigida para levar em consideração as colisões inelásticas e o tempo de vida da vacância de caroço.

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr} e^{-2r/\lambda(r)}}{kr}$$

Onde λ é o caminho livre médio do fotoelétron, isto é, a distância média que o fotoelétron percorre antes de colidir inelasticamente e antes de a vacância de caroço ser preenchida. Com esta correção, a equação de EXAFS se torna

$$\chi(E) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{kR_j^2} \text{sen}[2kR_j + \delta_j(k)]$$

Pela presença dos termos λ e R^{-2} na equação de EXAFS, a técnica é considerada uma prova da ordem local em torno do átomo absorvedor, com um alcance de aproximadamente 5 Å. As oscilações consistem de várias frequências devido às diferentes esferas de coordenação, por essa razão, transformadas de Fourier são realizadas para a análise. Para extrair a distância de ligação e o número de coordenação, são necessários valores precisos para a amplitude de espalhamento e o deslocamento de fase, $f(k)$ e $\delta(k)$. Atualmente, estes valores são calculados por códigos como FEFF.

A.2 XANES

A teoria para a região de XANES do espectro de absorção de raios X é complexa em comparação com EXAFS e continua sendo objeto de estudos, devido aos efeitos de múltiplos corpos, como perdas inelásticas e amortecimento vibracional. Contudo, uma análise qualitativa do espectro XANES fornece informações sobre o estado de valência e o ambiente de coordenação do átomo absorvedor.

Para a absorção na borda K, o estado de caroço é 1s e a transição permitida por dipolo é para os orbitais p. Deve haver, portanto, estados disponíveis nos orbitais p para que ocorra a transição. Com a diminuição do estado de oxidação, há um deslocamento da banda de absorção para menores energias devido à blindagem da vacância de caroço pelo aumento de cargas negativas.

A intensidade do pico pré-borda fornece informação sobre o ambiente de coordenação. A transição dos orbitais s para d é proibida, porém, em uma simetria tetraédrica, pode haver uma hibridização entre os orbitais p e d, favorecendo a transição e consequentemente uma maior intensidade do pico pré-borda em comparação com a simetria octaédrica.

1 NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 33-74, 2004.

2 REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 621-654, 2000.

3 REHR, J. J. et al. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 21, p. 5503-5513, 2010.

Apêndice B – Espectros de XPS dos elementos Sr, Ti, O e C

Figura B1 – Espectros de XPS nas regiões (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) C 1s para as amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura B2 - Espectros de XPS nas regiões (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) C 1s para as amostras CuO/SrTiO_3 .
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura B3 - Espectros de XPS nas regiões (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s e (d) C 1s para as amostras NiO/SrTiO₃.
Fonte: Elaborada pelo autor.