

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
Programa de Pós-Graduação em Química

NATÁLIA FRATTA DA SILVA

Catalisadores de  $\text{CuCeO}_2/\text{SiO}_2$  aplicados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX- CO)

São Carlos

2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
Programa de Pós-Graduação em Química

NATÁLIA FRATTA DA SILVA

Catalisadores de  $\text{CuCeO}_2/\text{SiO}_2$  aplicados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO).

Dissertação apresentada para ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2021

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.

**Assinatura:** *Natalia Fratta da Silva*  
**Data:** 01/07/2021

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Silva, Natalia Fratta da

Catalisadores de CuCeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aplicados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX- CO) / Natalia Fratta da Silva. — São Carlos, 2021.

73 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Reação de PROX-CO . 2. Catalisadores de CuCe/SiO<sub>2</sub>. 3. Efeito sinérgico .  
4. Efeito da Morfologia . I. Título.



*Dedico este trabalho aos meus pais e irmão que, com muito amor, sempre me apoiaram para realizar meus sonhos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de aprendizado pessoal e profissional e pelas pessoas que colocou em minha vida nessa jornada.

Aos meus pais, Alexandra e José, e irmão Natan, que sempre me apoiaram para realizar meus sonhos e acreditaram em mim.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Elisabete Moreira Assaf, pela orientação, por todos os ensinamentos e pela oportunidade de realizar o mestrado em seu laboratório.

À FUSP- Fundação de Apoio a Universidade de São Paulo pelo apoio financeiro essencial para concretização desse trabalho. Ao Research Centre for Gas Innovation (RCGI) pela oportunidade de participar desse projeto incrível.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela infraestrutura oferecida para realizar o projeto de mestrado.

Ao Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea pelas orientações, discussões em grupo, momentos descontraídos e amizade ao longo desse tempo.

A todos os amigos do Instituto de Química, em especial a Fran, Alessandra, Darlon, Davi, Felipe, Maria, Jackeline pelo apoio, convívio, amizade e força em todos os momentos em que precisei.

À República Dellas e a todos os amigos construídos em São Carlos, pela companhia e momentos vividos que foram excepcionais para concluir essa jornada com muito amor e carinho.

Aos técnicos da CAQI-USP, em especial ao Marcelo, Márcio e Daniel pelo trabalho.

À equipe de Pós-graduação pela prestatividade e amizade, em especial a Gislei.

Aos meus tios Fabina e Frank que me apoiaram durante esta jornada, sem o apoio de vocês eu não teria vindo para a cidade de São Carlos.

A todos vocês que fizeram parte desta trajetória e contribuíram para este trabalho, obrigada pelo apoio e incentivo, sem vocês eu não teria sido capaz.

Muito obrigada a todos!

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.”

*Carl Sagan*

## RESUMO

Neste trabalho, catalisadores de CuCe/SiO<sub>2</sub> foram estudados visando a purificação de H<sub>2</sub> através da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO). Inicialmente, foi realizada a síntese do suporte, SiO<sub>2</sub>, através do método de Stöber, obtendo-se duas geometrias, esfera e bastonete. Em seguida, foram sintetizados os catalisadores de CuO-CeO<sub>2</sub> suportados na SiO<sub>2</sub> com morfologia esférica através do método de impregnação em uma única etapa e na presença de surfactante. Para a síntese dos catalisadores, três teores mássicos de cobre (3%, 5% e 7%) e um único teor mássico de cério (10%) foram avaliados. Além disso, foi investigado o efeito da morfologia da sílica, bastonete e esfera, para o menor teor de cobre. Este teor foi escolhido após avaliar o efeito do teor de cobre para os catalisadores suportados na sílica com morfologia esférica. Os catalisadores foram caracterizados através da análise termogravimétrica (ATG), fisissorção de nitrogênio (B.E.T.), difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), quimissorção de N<sub>2</sub>O, e aplicados na reação PROX-CO. Além disso, os catalisadores (CuCe/SiO<sub>2</sub>(E)) foram submetidos a ensaios *in situ* utilizando espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) durante a quimissorção do CO e sob as condições da reação. O catalisador com menor teor de cobre suportado na sílica com morfologia esférica, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), apresentou a maior conversão do CO ( $X_{CO} = 78\%$ ) e seletividade para o CO<sub>2</sub> ( $S_{CO_2} = 87\%$ ) na temperatura de 150 °C quando comparado com os outros catalisadores suportados na sílica esférica. A maior atividade deste catalisador pode ser atribuída ao menor tamanho das partículas de cobre, maior dispersão metálica e maior interação cobre-céria quando comparado aos outros catalisadores. Além disso, foi evidenciado através da análise de DRIFTS *in situ* que o Cu<sup>+</sup> é um dos sítios ativos durante a reação para todos os catalisadores avaliados. Em relação ao efeito da morfologia da sílica, observou-se que o catalisador suportado na morfologia bastonete, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B), apresentou menor conversão do CO para todas as temperaturas avaliadas quando comparado ao catalisador suportado na morfologia esférica, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). O bom desempenho do catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) na reação de PROX-CO pode estar associado a maior dispersão do cobre e a exposição de diferentes planos cristalinos do CeO<sub>2</sub>, facilitando a adsorção e a conversão do CO.

Palavras-chave: Reação de PROX-CO, Catalisadores de CuCe/SiO<sub>2</sub>, Efeito sinérgico, Efeito da morfologia.



## ABSTRACT

In this work, it was studied CuCe/SiO<sub>2</sub> catalysts in order to purify H<sub>2</sub> through preferential oxidation of carbon monoxide reaction (CO-PROX). Firstly, SiO<sub>2</sub> was synthesized by Stöber method in order to obtain two geometries (sphere and rods). Subsequently, CuO-CeO<sub>2</sub> was impregnated on SiO<sub>2</sub> sphere support by the surfactant-assisted impregnation method. For the synthesis of the catalysts, three copper mass contents (3%, 5%, and 7%) and one cerium mass content (10%) were evaluated. Furthermore, the effect of the morphology of SiO<sub>2</sub> rod and sphere, for the lowest copper content, was investigated. This content was chosen after evaluating the effect of copper content for catalysts supported on SiO<sub>2</sub> sphere. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen physisorption (B.E.T.), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>) and scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N<sub>2</sub>O chemisorption, and applied in the PROX-CO reaction. After characterization, the materials were studied in the preferential oxidation of carbon monoxide reaction (PROX-CO). Furthermore, CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) catalysts were evaluated *in situ* by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) during CO chemisorption and under reaction conditions. The catalyst with the lowest copper content, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), showed the greatest CO conversion ( $X_{CO} = 78\%$ ) and selectivity to CO<sub>2</sub> ( $S_{CO_2} = 87\%$ ) at the temperature of 150 °C. The greater activity of this catalyst can be attributed to the smaller size of the copper particles, higher metallic dispersion, and greater copper-ceria interaction when compared to other catalysts. Besides that, it was evidenced via DRIFTS that Cu<sup>+</sup> is one of the active sites of the reaction for all catalysts. Regarding the effect of silica morphology, it was observed that catalyst supported on SiO<sub>2</sub> rod, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B), presented lower CO conversion at all temperatures evaluated when compared to catalyst supported on SiO<sub>2</sub> sphere, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). The good performance of the 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) catalyst in the PROX-CO reaction may be associated with greater copper dispersion and exposure of different CeO<sub>2</sub> crystalline planes, facilitating the adsorption and CO conversion.

Keywords: CO-PROX reaction. CuCe/SiO<sub>2</sub> catalyst. Synergistic effect. Morphology effect.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Matriz Energética e b) emissões de CO <sub>2</sub> por setor energético.....	14
Figura 2 - Representação da purificação de hidrogênio até sua aplicação na PEMFC. ....	17
Figura 3 - Conversão de CO no equilíbrio termodinâmico e para nanomateriais de manganês do tipo criptomelano (com estrutura OMS = peneiras moleculares octaédricas) modificado por metais de transição (Cu, Co, Ni e Zn). ....	18
Figura 4 - Imagem de MEV das amostras: a) SiO <sub>2</sub> (E), b) SiO <sub>2</sub> (B) e respectiva distribuição de diâmetros de partículas: c) SiO <sub>2</sub> (E), d) SiO <sub>2</sub> (B). ....	30
Figura 5 - Difratoformas de raios X dos suportes: SiO <sub>2</sub> (E) e SiO <sub>2</sub> (B).....	31
Figura 6 - Análise termogravimétrica das amostras: PVP, 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	33
Figura 7 - Difratoformas de raios X para os catalisadores 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	34
Figura 8 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: a) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), b) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e c) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	34
Figura 9 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores: A) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), B) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e C) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E).....	37
Figura 10 - Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para a amostra a) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), b) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e c) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), onde: Sílica (Azul), Oxigênio (amarelo), Cobre (Vermelho) e Cério (verde). ....	38
Figura 11 - Perfil de TPR-H <sub>2</sub> das amostras de 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	39
Figura 12 - (a) Conversão de CO (b) conversão de O <sub>2</sub> e (C) seletividade para CO <sub>2</sub> .....	41
Figura 13 - DRX dos catalisadores após a redução com H <sub>2</sub> a 250 °C/1h (a) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) (b) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e (c) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	42
Figura 14 - Espectros de DRIFTS in situ durante a adsorção/dessorção dos catalisadores reduzidos: (a) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), (b) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e (c) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	43
Figura 15 - Espectros de DRIFTS in situ dos catalisadores na reação de PROX-CO até 100 °C e após a limpeza com N <sub>2</sub> : (a) 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), (b) 5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E) e (c) 7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E). ....	44
Figura 16 - (a) Conversão de CO (b) conversão de O <sub>2</sub> e (C) seletividade para CO <sub>2</sub> .....	45
Figura 17 - Difratoformas de raios X para os catalisadores Cu/SiO <sub>2</sub> (E), Ce/SiO <sub>2</sub> (E). ....	47
Figura 18 - Análise termogravimétrica dos materiais de Cu/SiO <sub>2</sub> (E), Ce/SiO <sub>2</sub> (E). ....	48

Figura 19 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: a) Ce/SiO <sub>2</sub> (E), b) 3Cu/SiO <sub>2</sub> (E). .....	48
Figura 20: Análise termogravimétrica dos materiais de Cu/SiO <sub>2</sub> (E). .....	50
Figura 21 - Perfil de TPR-H <sub>2</sub> das amostras de 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E), 3Cu/SiO <sub>2</sub> (E) e Ce/SiO <sub>2</sub> (E). ..	51
Figura 22 - Conversão de CO (a) Cu/SiO <sub>2</sub> (b) Ce/SiO <sub>2</sub> (E). .....	52
Figura 23 - Espectros de DRIFTS in situ do catalisador 3Cu/SiO <sub>2</sub> (E) a) durante a adsorção/dessorção b) reação de PROX-CO até 100 °C e após a evacuação (CO off).....	53
Figura 24: Difratoograma de raios X para os catalisadores 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B). .....	55
Figura 25 - Análise termogravimétrica da amostra 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B). .....	56
Figura 26: Perfil de TPR-H <sub>2</sub> da amostra de 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B).....	57
Figura 27: (a) Conversão de CO (b) conversão de O <sub>2</sub> e (C) seletividade para CO <sub>2</sub> .....	59
Figura 28 - (a) Conversão de CO (b) conversão de O <sub>2</sub> e (C) seletividade para CO <sub>2</sub> .....	60
Figura 29 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B). .....	62
Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para o catalisador 3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B).....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) e o respectivo volume total de poros dos suportes. .....	32
Tabela 2 - Composição química média dos elementos impregnados nos suportes (EDX) e área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) dos catalisadores.....	35
Tabela 3 - Área superficial metálica e dispersão do cobre ( $D_{Cu}$ ) das amostras de $CuCe/SiO_2$ .	36
Tabela 4 - Área do pico integrada dos perfis de TPR $H_2$ dos catalisadores através da função Gaussiana.....	40
Tabela 5 - Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) e o respectivo volume total de poros dos catalisadores.....	49
Tabela 6 - Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) do suporte e do catalisador. ....	56
Tabela 7 - Área do pico integrada dos perfis de TPR $H_2$ dos catalisadores através da função Gaussiana.....	58
Tabela 8 - Área superficial metálica e dispersão do cobre ( $D_{Cu}$ ) das amostras de $3CuCe/SiO_2(B)$ e $3CuCe/SiO_2(E)$ . ....	61
Tabela 9 - Análise elementar do catalisador $3CuCe/SiO_2(B)$ .....	63

## SUMÁRIO

<b>1 REVISÃO BIBLOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
1.1 Produção de energia limpa e renovável.....	14
1.2 Oxidação preferencial de CO.....	17
1.3 Catalisadores baseados em CuO-CeO <sub>2</sub> .....	19
1.4 SiO <sub>2</sub> .....	21
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
3.1 Síntese dos catalisadores.....	25
3.1.1 Síntese do suporte de sílica com morfologias esférica (E) e bastonete (B)	25
3.1.2 Síntese dos catalisadores de CuO-CeO <sub>2</sub> suportados em sílica esférica.....	25
3.1.3 Síntese dos catalisadores de Cu/SiO <sub>2</sub> (E) e Ce/SiO <sub>2</sub> (E).....	26
3.1.4 Síntese do catalisador de CuO-CeO <sub>2</sub> suportado em sílica bastonete.....	26
3.2 Caracterizações.....	26
3.3 Reações catalíticas.....	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
4.1 Morfologia da Sílica.....	30
4.2 Catalisador CuCe/SiO <sub>2</sub> (E): Efeito do teor de cobre.....	32
4.2.1 Reação de PROX-CO real.....	44
4.3 Efeito de cada elemento (Cu e Ce) no catalisador.....	46
4.4 Efeito da morfologia do suporte sobre o catalisador mais ativo: Sílica bastonete	54
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>6 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>66</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

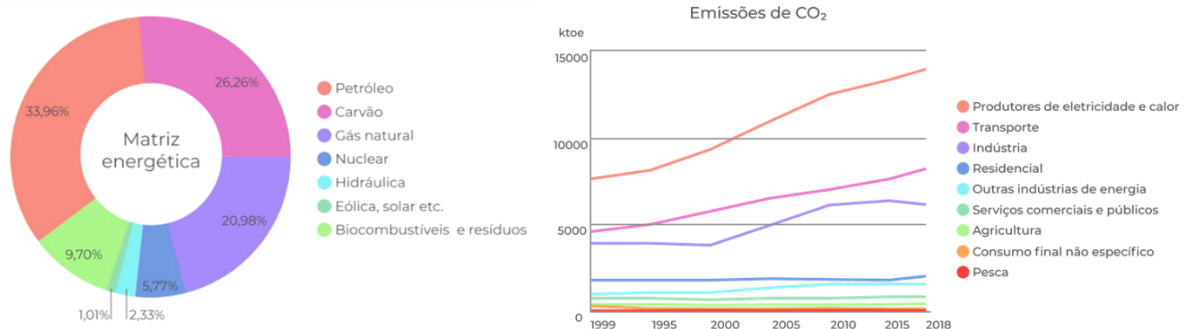
## 1 REVISÃO BIBLOGRÁFICA

### 1.1 Produção de energia limpa e renovável

A demanda energética tem aumentado no mundo devido ao crescimento populacional, o que acarretou no aumento de energia obtida de fontes não-renováveis, que ocasionam diversos danos ao meio ambiente (SUN; WANG, 2014). É possível observar, na matriz energética, Figura 1a, que o petróleo, carvão e o gás natural representam aproximadamente 80% na produção energética (International Energy Agency, 2020), e que o petróleo continua sendo a fonte mais utilizada dos combustíveis fósseis (33,96%), seguido do carvão (26,26%) e gás natural (20,98%).

O aumento do consumo dos combustíveis fósseis vem provocando inúmeros problemas ambientais, pois a queima destes está diretamente ligada ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, que é um dos principais gases responsáveis pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas (HÖÖK; TANG, 2013). Como pode ser observado na Fig. 1b, as emissões de CO<sub>2</sub> nos últimos anos vêm aumentando e os principais setores energéticos responsáveis são os produtores de eletricidade, calor, transporte e as indústrias.

Figura 1 - a) Matriz Energética e b) emissões de CO<sub>2</sub> por setor energético.



Fonte: Adaptado da fonte: (International Energy Agency, 2020).

Diante disso, a busca por fontes alternativas e sustentáveis de energia tem sido objeto de estudos de diversas pesquisas, procurando minimizar o impacto ambiental ao planeta (SUN; WANG, 2014).

O hidrogênio tem se destacado por ser um portador de energia sustentável. Porém, ele não é encontrado de forma livre na natureza (HOSSEINI; WAHID, 2016; MAZLOOMI; GOMES, 2012). Ele é considerado uma fonte secundária de energia, que é gerada a partir de outras fontes naturais. O hidrogênio é o elemento químico mais leve e abundante existente, é um gás inodoro, insípido e incolor. Seu rendimento energético é aproximadamente três vezes maior que os combustíveis de hidrocarbonetos, por exemplo, a gasolina (HOSSEINI; WAHID, 2016).

A produção mundial de hidrogênio é cerca de 70 bilhões de toneladas por ano para aplicações químicas, como síntese de amônia, hidrogenação e refino de petróleo (International Energy Agency, 2020).

Comercialmente, o hidrogênio pode ser obtido através de reações de reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma auto térmica do gás natural. Atualmente, aproximadamente 50% da produção mundial de hidrogênio é proveniente da reforma a vapor do metano (equação 1) (MAZLOOMI; GOMES, 2012; SUN; WANG, 2014). Neste processo a água reage com hidrocarbonetos (gás natural), resultando em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Esta reação é endotérmica e ocorre a temperaturas elevadas, envolvendo a quebra do metano diretamente a gás de síntese, que incide em uma mistura de H<sub>2</sub> e CO.



Atualmente, estes métodos de produção de hidrogênio são os mais viáveis economicamente e já estabelecidos comercialmente. Entretanto, é insustentável que a economia do hidrogênio seja proveniente e impulsionada apenas por fontes derivadas dos hidrocarbonetos (EDWARDS; KUZNETSOV; DAVID, 2007). É, portanto, de interesse explorar outros meios para a produção de hidrogênio a partir de energias renováveis, como energia fotovoltaica, eólica, por meio da eletrólise da água ou a partir da biomassa. Porém o elevado custo financeiro destas alternativas torna a sua aplicação comercialmente inviável (HOSSEINI; WAHID, 2016).

Uma interessante aplicação para o H<sub>2</sub> é a sua utilização em células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC: *próton exchange membrane fuel cell*) para geração de eletricidade. Além de ser mais eficiente que os motores a combustão, o conjunto célula a combustível e motor elétrico é isento da formação de CO<sub>2</sub> e outros gases tóxicos para a camada de ozônio durante seu funcionamento.

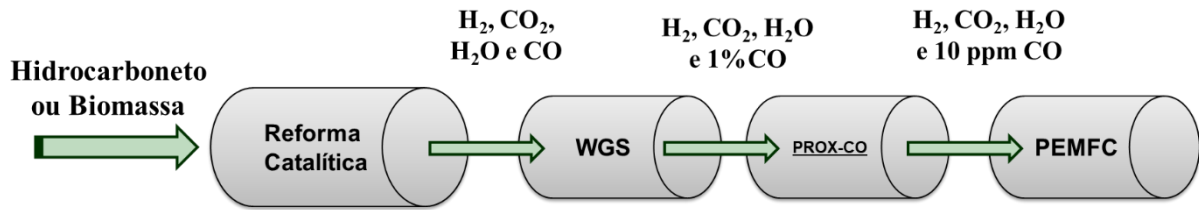
A célula do tipo PEMFC consiste basicamente de dois eletrodos e um eletrólito. O hidrogênio (H<sub>2</sub>), utilizado como combustível, é alimentado no anodo e a alimentação do oxidante (O<sub>2</sub>) é realizado pelo catodo. Os produtos gerados neste sistema são apenas a energia e água (HOSSEINI; WAHID, 2016). Devido a sua alta eficiência, baixa temperatura de operação (50 - 250 °C) e aplicação em diversos sistemas de pequena ou grande escala, essas células vêm atraindo um grande interesse comercial (DINCER, 2008; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009). Porém, o H<sub>2</sub> obtido no processo de reforma a vapor apresenta grandes quantidades de CO, o que é indesejável para a sua aplicação direta na célula do tipo PEMFC. Os catalisadores de Pda célula PEMFC são facilmente envenenados por CO e, portanto, torna-se necessário diminuir o teor desse composto para cerca de 10 ppm na corrente de hidrogênio, antes de ser alimentada diretamente na célula. Diante disso, a purificação dos produtos obtidos no processo de reforma se torna necessária. Dentre os métodos de purificação subsequentes a reforma que podem ser empregados, destacam-se a reação de deslocamento gás-água (do inglês “water-gas shift” - WGS) (equação 2) e a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (equação 3).

Na reação WGS, o CO reage com H<sub>2</sub>O resultando como produto o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o H<sub>2</sub>, reduzindo a concentração de CO para cerca de 1%, o que ainda é um valor elevado para ser aplicado na célula do tipo PEMFC. Esta reação ocorre em duas etapas com diferentes temperaturas, a primeira é realizada em altas temperaturas, na faixa 350-450 °C, e em uma segunda etapa, na faixa 150-250 °C (DE ARAÚJO; DO CARMO RANGEL, 2000). Além da diminuição da concentração de CO na mistura, a reação WGS proporciona a vantagem de produzir mais hidrogênio. Após a reação de WGS, a próxima etapa de purificação é a reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO – do inglês “preferential oxidation of CO”), que tem a capacidade de reduzir a concentração de 1% de CO para níveis de ppm, o que torna a corrente contendo H<sub>2</sub> adequada para aplicação na célula do tipo PEMFC (MISHRA; PRASAD, 2011). A Figura 2 mostra uma representação da purificação de hidrogênio até sua aplicação na PEMFC.





Figura 2 - Representação da purificação de hidrogênio até sua aplicação na PEMFC.



Fonte: Autoria própria.

## 1.2 Oxidação preferencial de CO

A reação de PROX-CO (equação 3) é um dos métodos mais eficazes para remoção de traços de CO em correntes ricas em hidrogênio. Esta reação tem como objetivo converter o CO em CO<sub>2</sub> (equação 4), sem o consumo excessivo do hidrogênio (H<sub>2</sub>), utilizando o oxigênio como agente oxidante. No sistema de PROX-CO, além da reação de oxidação de CO (equação 4), pode ocorrer uma reação indesejada, como a oxidação do H<sub>2</sub> formando água (equação 5), o que diminui a seletividade do catalisador para CO<sub>2</sub> (CARVALHO, 2018; GÓMEZ-CORTÉS et al., 2008; MISHRA; PRASAD, 2011).



Considerando que a corrente efluente do reator de WGS é rica em H<sub>2</sub> e que contém quantidades apreciáveis de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além da reação indesejada de oxidação do H<sub>2</sub>, também pode ocorrer a reação reversa de deslocamento de gás-água (RWGS– do inglês “reverse water-gas shift”) (equação 6) e a reação de metanação do CO (equação 7) (BION et al., 2008).

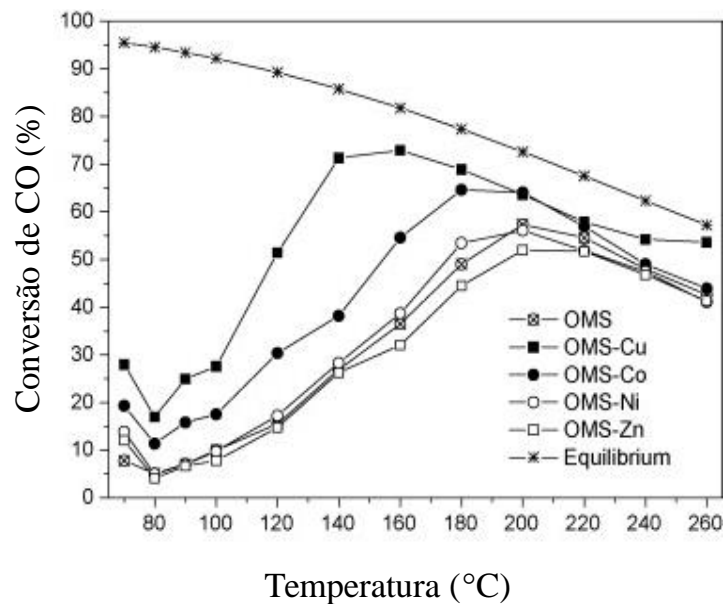


A temperatura tem um efeito importante sobre a reação de PROX-CO, quando realizada em baixas temperaturas, a oxidação do monóxido de carbono é favorecida em relação à oxidação do hidrogênio. Isto sugere, que o aumento da temperatura favorece a oxidação de

hidrogênio, diminuindo a seletividade do catalisador a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (LAGUNA et al., 2013).

Na Figura 3 é possível observar o desempenho catalítico para uma reação de PROX-CO nas condições de equilíbrio. A conversão do CO diminuiu com o aumento da temperatura e isto sugere que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente e desfavorecendo a conversão do CO (HERNÁNDEZ et al., 2012).

Figura 3 - Conversão de CO no equilíbrio termodinâmico e para nanomateriais de manganês do tipo criptomelano (com estrutura OMS = peneiras moleculares octaédricas) modificado por metais de transição (Cu, Co, Ni e Zn).



Fonte: Adaptada da fonte (HERNÁNDEZ et al., 2012)

A maioria dos catalisadores utilizados na reação de PROX-CO é avaliada utilizando uma mistura gasosa contendo hidrogênio, monóxido de carbono e oxigênio, que é conhecida como condição ideal. No entanto, nas condições reais de um reformador, a mistura reacional possui quantidades apreciáveis de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  que influenciam no desempenho catalítico. A presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  diminui a conversão de CO, já a seletividade na presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  pode permanecer inalterada ou sofrer um pequeno aumento. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para os catalisadores de  $\text{CuO-CeO}_2$ , a diminuição da atividade catalítica foi atribuída a adsorção competitiva do  $\text{CO}_2$  e ao bloqueio dos sítios ativos pela adsorção das moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Esse efeitos adversos do  $\text{CO}_2$  na oxidação de CO,

normalmente são observados em temperaturas abaixo de  $\sim 150$  °C (LIU; FU; STEPHANOPOULOS, 2004; MACIEL et al., 2012a).

Diante disso, e de outros trabalhos da literatura os requisitos mais importantes de um catalisador para a reação de PROX-CO são (AVGOUROPOULOS et al., 2001; EPLING; CHEEKATAMARLA; LANE, 2003; GURBANI et al., 2010; MACIEL et al., 2011):

- (i) Ser altamente ativo para oxidação de CO;
- (ii) Apresentar estabilidade e seletividade para a oxidação de CO em CO<sub>2</sub>. Idealmente o catalisador deve ser inativo à oxidação de H<sub>2</sub>, a fim de evitar perdas de hidrogênio do gás alimentação;
- (iii) Operação na faixa de temperaturas entre 80 °C e 200 °C;
- (iv) Resistência à desativação por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes no gás de alimentação.

O catalisador convencional para reação de PROX-CO é Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, embora diferentes catalisadores se mostraram eficientes para a reação (CHIN; ALEXEEV; AMIRIDIS, 2005). Os catalisadores mais estudados para essa reação dividem-se em dois grupos:

- i) Metais nobres suportados (Au, Pt, Pd, Rd, Ir e Ru);
- ii) Catalisadores baseados em óxidos metálicos (Cu, Ce, Ti e Co).

Os óxidos metálicos apresentam um menor custo quando comparados com os metais nobres, porém apresentam elevada conversão de CO geralmente em temperaturas acima de 150 °C, enquanto que os catalisadores de metais nobres apresentam uma boa conversão do CO em temperaturas mais baixas (LOU; LIU, 2017; REIS et al., 2020). No entanto, o alto custo e baixa disponibilidade dos metais nobres inviabilizam a sua utilização e com isso a procura e o desenvolvimento de novos catalisadores com baixo custo crescem. Como uma alternativa aos catalisadores contendo metais nobres, o sistema de óxido de cobre e de cério (CuO-CeO<sub>2</sub>), se tornou um candidato promissor para a oxidação de CO, devido à sua elevada atividade, seletividade e baixo custo (ÁGUILA; GRACIA; ARAYA, 2008).

### 1.3 Catalisadores baseados em CuO-CeO<sub>2</sub>

Atualmente, os catalisadores baseados em CuO e CeO<sub>2</sub> são os mais estudados para a reação de PROX-CO. Sua atividade está relacionada com a propriedade redox do par cobre/céria. As espécies de Cu<sup>+</sup> são estabilizadas pela interação entre CuO e CeO<sub>2</sub> e as espécies

$\text{Cu}^+$  fornecem sítios na superfície para a quimissorção de CO, enquanto que o  $\text{CeO}_2$  fornece oxigênio através de um rápido ciclo redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (FU; WEBER; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2001; GONG et al., 2017; JIA et al., 2010). Porém, durante a reação eles podem sofrer desativação devido à presença da água e do  $\text{CO}_2$ , produtos da reação.

O sistema  $\text{CuO-CeO}_2$  apresenta um desempenho fundamental no comportamento catalítico na reação de PROX-CO, o que é atribuído ao efeito sinérgico entre o cobre e a céria. Este efeito sinérgico entre Cu e Ce está relacionado com a interação eletrônica através das reações redox ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$ ), e com o par redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  que pode causar desequilíbrio de carga, aumentando o número de vacâncias de oxigênio na superfície (ALI et al., 2017; SHI et al., 2019).

Esta combinação de céria e cobre estabelece um sistema único com propriedades ricas, fazendo deste catalisador uma referência para a reação de oxidação de CO. Devido as suas diversas aplicações, o comportamento redox do  $\text{CuO-CeO}_2$  foi investigado intensivamente nos últimos 20 anos. Este comportamento redox, durante a oxidação de CO, pode ser visto nas equações de 8 a 12.



O mecanismo redox para os catalisadores de  $\text{CuO-CeO}_2$ , é dado da seguinte forma: inicialmente o CO extrai um  $\text{O}^{2-}$  do CuO sendo oxidado a  $\text{CO}_2$ . Ao mesmo tempo, essa reação resulta na formação de 2  $\text{Cu}^+$  (equação 8) e/ou  $\text{Cu}^0$  a partir de  $\text{Cu}^{2+}$  (equação 9). Em seguida, o  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^0$  recém-formado é reoxidado pelo  $\text{Ce}^{4+}$ , formando  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  (equação 10 e 11). E por último,  $\text{Ce}^{3+}$  é reoxidado em  $\text{Ce}^{4+}$  pelo  $\text{O}_2$ , proveniente da alimentação dos gases (equação 12), e o catalisador está novamente em seu estado inicial (WANG et al., 2016). Como discutido anteriormente, ambos os pares redox,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  e  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  participam do mecanismo, atuando de forma cooperativa, conhecido como efeito sinérgico.

O bom desempenho dos catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub> foi atribuído as fortes interações entre o cobre e céria, resultando em uma boa redutibilidade de ambos os óxidos. A redutibilidade das espécies de cobre depende da sua interação/dispersão em cério, o cobre altamente disperso apresenta melhor atividade e seletividade para oxidação de CO na reação de PROX-CO. Já os aglomerados de óxido de cobre sem interação com a céria, são reconhecidos como centros ativos para possível reação de oxidação de hidrogênio, reação indesejada. Normalmente, menores teores de cobre fornecem uma boa dispersão das partículas de CuO para catalisadores preparados através do método de impregnação, fornecendo cobre altamente ativo. Logo, o catalisador com maior dispersão do metal, favorece uma melhor atividade catalítica na reação de PROX-CO (DI BENEDETTO; LANDI; LISI, 2018).

A utilização deste sistema CuO-CeO<sub>2</sub> suportado em outro material tem sido pouco explorada até o momento. Neste caso, o uso de um suporte inerte, como a sílica, pode promover a dispersão e estabilidade térmica das fases ativas, influenciando a atividade catalítica e seletividade devido a maior disponibilidade de sítios ativos e um possível efeito sinérgico entre as fases (TISCORNIA et al., 2020). A interação metal-suporte é fraca, porém a sílica melhora a dispersão das espécies metálicas, evitando a aglomeração de partículas. Essa interação entre as partículas de cobre e céria altamente dispersas na superfície contribuem para um catalisador mais ativo (ÁGUILA; GRACIA; ARAYA, 2008).

#### 1.4 SiO<sub>2</sub>

O desempenho catalítico de catalisadores suportados depende, em certa medida, do tipo de suporte utilizado. O tipo de suporte pode influenciar nas propriedades do catalisador das seguintes formas:

- (i) Melhorando a dispersão das fases ativas;
- (ii) Na diminuição da formação de fases inativas de espinélio;
- (iii) Na modificação da redutibilidade dos óxidos precursores, através de uma mudança da interação entre a fase ativa e o suporte;
- (iv) No controle da desativação do catalisador, devido a formação de coque (SAGAR et al., 2006).

Os suportes óxidos podem ser redutíveis e não-redutíveis. A atividade catalítica pode ser influenciada pela redutibilidade do suporte e a interação metal-suporte (HOSSAIN, 2018; SONI et al., 2017). Vários óxidos têm sido avaliados e usados como suporte de catalisadores

em catálise heterogênea, tais como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses suportes têm se destacado não só por promover a dispersão e estabilidade térmica de nanopartículas, mas também por influenciar na atividade catalítica por meio de um efeito sinérgico ou devido as interações metal-suporte (HOSSAIN et al., 2017).

O silício é um dos elementos mais comuns encontrado na crosta terrestre. O óxido de silício, também conhecido como sílica, é um suporte barato e termodinamicamente estável. A sílica pode apresentar estrutura cristalina ou pode ser amorfa (apresentado halos de difração) (HOSSAIN, 2018; VAZQUEZ et al., 2017). Além disso, o tamanho de partícula e a sua morfologia podem ser controladas através de diferentes métodos de síntese, o que a torna interessante para algumas aplicações na catálise heterogênea, onde o tamanho da partícula e a morfologia podem interferir na atividade catalítica (HOSSAIN, 2018).

Uma rota de síntese comum para obter nanopartículas de sílica é através do uso de direcionadores, tipicamente um surfactante neutro, catiônico ou aniônico que atua como um direcionador de estrutura. O método mais utilizado para síntese de nanopartículas de sílicas é o método de Stöber modificado, que foi desenvolvido em 1968 por Werner Stöber. O método de síntese consiste na utilização de precursores de sílica, normalmente o tetraetilortosilicato (TEOS), de uma solução alcoólica (EtOH), de uma solução básica ( $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ) e de um surfactante, normalmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Já a morfologia da sílica (esfera ou bastonete) pode ser controlada variando-se a concentração do surfactante ou a diluição da solução (VAZQUEZ et al., 2017).

A boa atividade dos catalisadores de CuO-CeO suportados em  $\text{SiO}_2$  pode ser atribuída ao caráter inerte da sílica, que favorece a formação da interface CuO-CeO<sub>2</sub> em sua superfície, formando sítios facilmente reduzidos em temperaturas menores (ASTUDILLO et al., 2010). Ainda, pode-se ressaltar a dependência da atividade catalítica na reação de PROX-CO de catalisadores CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> com a interação metal-suporte, com a dispersão do metal e as propriedades redox de cobre e céria (MACIEL et al., 2012b).

A morfologia do suporte tem um efeito significativo no tamanho dos aglomerados de cobre na superfície, seu comportamento redox e resistência à sinterização sob condições redutoras que são responsáveis pela diferença significativa na atividade dos catalisadores baseados em CuO e CeO<sub>2</sub> (GAWADE; MIRKELAMOGLU; OZKAN, 2010). Os catalisadores com diferentes morfologias e seus respectivos planos cristalinos expostos influenciam no seu desempenho catalítico, podendo alterar suas propriedades de adsorção/dessorção para espécies de CO e oxigênio (JING et al., 2020).

Considerando a importância da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono para a purificação de hidrogênio, que posteriormente pode ser utilizado nas células a combustível, catalisadores de baixo custo foram desenvolvidos buscando condições reacionais mais brandas. Nesta direção, este estudo avaliou os catalisadores de CuCe/SiO<sub>2</sub> com duas morfologias do suporte, esfera e bastonete, para a reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em baixas temperaturas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub> suportados em sílica com diferentes morfologias (esférica e bastonete) e avaliá-los na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o suporte, SiO<sub>2</sub>, com diferentes morfologias: esférica e bastonete;
- Preparar e caracterizar os catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com teores de Cu = 3%, 5% e 7 % m/m;
- Avaliar o desempenho destes catalisadores na reação de oxidação preferencial de CO.
- Avaliar o efeito da morfologia do suporte sobre o catalisador mais ativo.



### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Síntese dos catalisadores

##### 3.1.1 Síntese do suporte de sílica com morfologias esférica (E) e bastonete (B)

Os suportes com morfologia nas formas esférica e bastonete foram sintetizados através do método de Stöber (VAZQUEZ et al., 2017; WANG et al., 2013). Os reagentes utilizados na síntese foram: ortossilicato de tetra etil (TEOS), etanol, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e  $\text{NH}_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (30%). As razões molares de reagentes utilizadas na síntese foram: 1 TEOS: 19,9 EtOH: X  $\text{H}_2\text{O}$ : 10,4  $\text{NH}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0,3 CTAB, sendo X= 0 ou X= 600. Para obter sílica com morfologia esférica foi utilizado X=0, e X=600 para sílica com a morfologia em bastonete. Primeiramente, misturou-se a água e etanol sob agitação, depois adicionou-se a solução de amônia. Em seguida, acrescentou-se o CTAB. A solução obtida permaneceu sob agitação durante 15 minutos. Após esta etapa, adicionou-se o TEOS gota a gota na solução, sob agitação. A solução ainda foi mantida sob agitação durante 2 h. Observou-se a formação de um precipitado branco, o qual foi separado do meio líquido por centrifugação a 8000 rpm durante 10 minutos e lavado com água destilada até atingir um pH próximo de 7,0. O precipitado foi seco à temperatura ambiente, durante uma noite. As amostras resultantes foram calcinadas a 550 °C durante 3 h com uma rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> e foram denominadas  $\text{SiO}_2(\text{E})$  para a morfologia esférica e  $\text{SiO}_2(\text{B})$  para morfologia em bastonete.

##### 3.1.2 Síntese dos catalisadores de CuO-CeO<sub>2</sub> suportados em sílica esférica.

Os catalisadores foram preparados através do método de impregnação via úmida em uma única etapa na presença do surfactante polivinilpirrolidona (PVP). Os nitratos de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram pesados de acordo com os teores nominais desejados: 3%, 5% ou 7% (m/m) de cobre e 10% (m/m) de cério. As soluções contendo os nitratos foram adicionados a uma solução de PVP, com 1% (m/m) em relação aos metais da amostra. Em seguida esta solução foi adicionada a sílica com morfologia esférica. Após a impregnação, os materiais foram calcinados a 450 °C a uma taxa de 3 °C min<sup>-1</sup> durante 3 h. Os materiais foram denominados de 3CuCe/ $\text{SiO}_2(\text{E})$ , 5CuCe/ $\text{SiO}_2(\text{E})$  e 7CuCe/ $\text{SiO}_2(\text{E})$ , sendo o número referente ao teor mássico de cobre.

### 3.1.3 Síntese dos catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E)

Foram sintetizados dois grupos de catalisadores para avaliar o efeito de cada elemento (Cu e Ce), na amostra. Os catalisadores foram preparados através do método de impregnação via úmida em uma única etapa na presença do surfactante polivinilpirrolidona (PVP), como anteriormente. Os respectivos sais (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) foram pesados com os teores nominais desejados de modo a se obter concentrações mássicas de 3% Cu (m/m) e 10% (m/m) de Ce. Cada solução foi impreganada individualmente ao suporte. Em seguida, os materiais foram calcinados a 450 °C a uma taxa de 3 °C min<sup>-1</sup> durante 3 h. Os catalisadores foram nomeados de Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E).

### 3.1.4 Síntese do catalisador de CuO-CeO<sub>2</sub> suportado em sílica bastonete.

O catalisador suportado em sílica com morfologia bastonete foi sintetizado pelo método de impregnação via úmida, na presença do surfactante PVP, em uma única etapa. Os sais Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram pesados com os teores nominais desejados de 3% Cu (m/m) e 10% de Ce (m/m). Esta solução contendo os nitratos foi adicionada a uma solução de 1% PVP (m/m) em relação aos metais presentes na amostra. Em seguida, esta solução foi adicionada a sílica com morfologia bastonete. O material foi calcinado a 550 °C a uma rampa de 3 °C min<sup>-1</sup> durante 3 h. O catalisador foi nomeado 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).

## 3.2 Caracterizações

Os materiais foram caracterizados através de diferentes técnicas. As estruturas cristalinas das amostras foram investigadas por difração de raios X (DRX). A análise foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A faixa de varredura investigada foi de 10° a 80° (2 $\theta$ ) e a velocidade de varredura foi de 10°.min<sup>-1</sup>, passo de 0,02°. As fases cristalinas foram identificadas utilizando a base de dados Joint Committee on Power Diffraction Standards – JCPDS.

O comportamento térmico das amostras antes da calcinação foi avaliado por análise termogravimétrica (ATG). Esta análise foi realizada em um equipamento da Mettler Toledo. Para a análise foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra. Durante a análise o material foi aquecido até a temperatura de 1000 °C, com uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob um fluxo de ar sintético de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

A análise da morfologia dos materiais foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Cambridge, modelo LEO-440, com detector OXFORD (modelo-7060), com feixe de elétrons 15Kv. A composição química para as amostras foi obtida por meio da análise de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX), foi utilizado um equipamento da EDX LINK ANALYTICAL da Oxford com um detector de Si (Li) e uma resolução de 60 eV. As análises de EDX foram realizadas em 5 pontos distintos para cada amostra.

A redução à temperatura programada após a oxidação da superfície do cobre, utilizando  $N_2O$ , teve como objetivo o cálculo da área metálica e da dispersão. As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo ChemSorb 2750 com detector de condutividade térmica. Para a análise utilizaram-se 100 mg de catalisador, essa amostra foi reduzida primeiramente com uma mistura de  $H_2/Ar$  (10% v/v) de  $30 mL \cdot min^{-1}$  e taxa de  $10 ^\circ C \cdot min^{-1}$  até  $350 ^\circ C$  (TPR-1). Após esta etapa, a amostra foi resfriada para  $30 ^\circ C$  sob fluxo de  $N_2$  ( $30 mL \cdot min^{-1}$ ). Após o resfriamento, a amostra foi oxidada sob fluxo de 10%  $N_2O/He$  ( $30 mL \cdot min^{-1}$ ) durante 30 minutos, a fim de oxidar apenas a superfície metálica para  $Cu_2O$ . Em seguida, o material foi resfriado a temperatura ambiente sob fluxo de  $N_2$  e foi realizado outro ciclo de redução (TPR-2).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês transmission electron microscopy) das amostras foram obtidas utilizando o equipamento JEOL-JEM-2100, operando a 200Kv. O mapeamento químico (EDS) foi realizado com o detector de OXFORD X-Max. As análises permitiram analisar a morfologia dos catalisadores e a distribuição de partículas. Para a análise, cerca de 1 mg em pó de catalisador foi suspenso em isopropanol e disperso em um ultrassom por cerca de 30 min. Em seguida uma gota da solução foi depositada sobre uma grade de níquel (FCF400-Ni) revestida com um filme de carbono, 400 mesh e recobrimento de carbono. As amostras preparadas ficaram em um dessecador por 24 horas e o isopropanol foi evaporado.

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Quantachrome NOVA versão 1000. A área superficial específica foi calculada através do método de Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T). A distribuição do tamanho de poros foi determinada através do método de Barrett–Joyner–Halenda (B.J.H). As amostras foram degaseificadas antes de cada medida na temperatura de  $250 ^\circ C$  durante 6 h.

A redução a temperatura programada (RTP- $H_2$ ) dos catalisadores foi realizada em um equipamento Micromeritics, modelo ChemSorb 2750 com detector de condutividade térmica.

Utilizaram-se 100 mg de catalisador em um reator de quartzo. O sistema foi aquecido a partir da temperatura ambiente até 900 °C com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob vazão da mistura de H<sub>2</sub>/Ar (10% v/v) de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) foi utilizada para identificar a natureza das espécies de cobre presentes durante a reação de PROX-CO. Os espectros de DRIFTS das amostras foram coletados in situ durante a adsorção do CO e durante a reação de PROX-CO. As análises foram realizadas em um equipamento da Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR equipado com um acessório DRIFTS e uma célula que permite aquecimento da Harrick com janelas de seleneto de zinco. Antes da adsorção do CO e da reação de PROX-CO, a amostra foi reduzida sob atmosfera de H<sub>2</sub> puro (30 mL.min<sup>-1</sup>) com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 250 °C durante 1h. Para o experimento de adsorção de CO, a amostra foi primeiramente reduzida e em seguida, resfriada até 30 °C sob 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> puro. Este experimento foi realizado em diferentes temperaturas: 30, 50, 100 e 150 °C, durante 30 min em cada uma delas. Após a adsorção do CO, o material foi evacuado (CO-off) sob o mesmo fluxo de N<sub>2</sub> em diferentes temperaturas até a total limpeza do CO adsorvido no catalisador. Já o experimento com os gases da reação (PROX-CO), utilizou as mesmas vazões utilizadas durante o teste catalítico, de 23,0 mL.min<sup>-1</sup>, 21,0 mL.min<sup>-1</sup> e 5,5 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>, respectivamente. Sendo assim, após a redução do catalisador, o material foi submetido aos gases da reação na temperatura de 30 °C e 100 °C durante 30 min para cada temperatura (tempo necessário para a reação atingir o estado de equilíbrio). Em seguida, a temperatura da reação foi mantida e a vazão total dos reagentes foi substituída por N<sub>2</sub> e novos espectros foram coletados durante a limpeza da superfície do catalisador. Todos os espectros durante os experimentos e o background foram coletados na região de 1950 cm<sup>-1</sup> até 2300 cm<sup>-1</sup> e com resolução 4 cm<sup>-1</sup>. O background foi obtido após o processo de redução do catalisador e na presença de N<sub>2</sub>.

### 3.3 Reações catalíticas

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, contendo lã de quartzo sobre o qual foram depositados 50 mg do catalisador a ser avaliado. O reator foi alimentado com uma vazão total de 49,5 mL.min<sup>-1</sup>, sendo 21 mL.min<sup>-1</sup> da mistura de 10%CO/N<sub>2</sub>, 5,5 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético (20% de O<sub>2</sub>) e 23 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> (ultra puro) para a reação de PROX-CO ideal. Para a reação de PROX-CO real o reator foi alimentado com uma vazão de 62,5 mL sendo 20 mL.min<sup>-1</sup> da mistura de 10%CO/N<sub>2</sub>, 5,0 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético

(20% de O<sub>2</sub>) e 25 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> (ultra puro), 7,5 mL de CO<sub>2</sub> e 5 mL/min de água. Antes da reação ( PROX-CO ideal e real), o catalisador foi reduzido sob atmosfera de H<sub>2</sub> e vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> e com rampa de aquecimento de 10 °C. min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura 270 °C durante 1 h. Em seguida, foram realizados os testes catalíticos para a PROX-CO (ideal e real) nas temperaturas de 50 °C até 250 °C, com coleta de produtos e análise de composição a cada 50 °C, durante 2 h para cada temperatura.

Os produtos gasosos foram avaliados em um cromatógrafo a gás Varian CG CP 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas colunas empacotadas, uma do tipo peneira molecular 13X, que utiliza N<sub>2</sub> como gás de arraste para a quantificação do H<sub>2</sub> e outra do tipo Porapak N que utiliza He como gás de arraste para a quantificação de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>.

As conversões do CO e O<sub>2</sub> (XCO% e XO<sub>2</sub>%) e a seletividade do CO<sub>2</sub> (SCO<sub>2</sub>%) foram calculadas através das equações 6 – 8 (TANG et al., 2014).

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[CO]_i} \times 100 \quad (6)$$

$$X_{O_2}(\%) = \frac{[O_2]_i - [O_2]_f}{[CO]_i} \times 100 \quad (7)$$

$$S_{CO_2}(\%) = 0,5 \times \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[O_2]_i - [O_2]_f} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

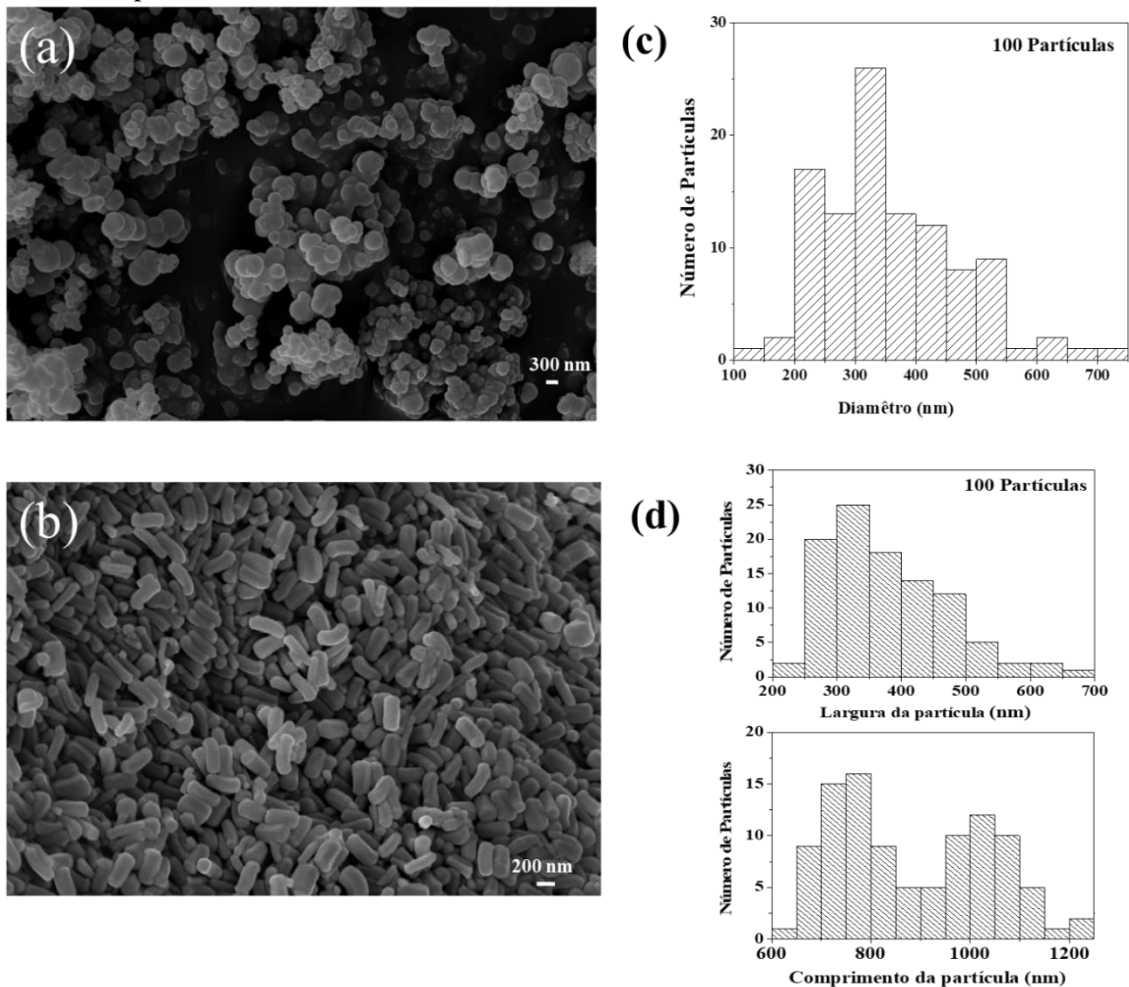
[X]<sub>i</sub> e [X]<sub>f</sub> são as concentrações molares de interesse: (i) inicial e (f) final, respectivamente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Morfologia da Sílica

A morfologia dos suportes foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 4. Nota-se que a adição de água durante a síntese alterou significativamente a morfologia do material, Figura 4 (a-b). O suporte sem adição de água,  $\text{SiO}_2(\text{E})$  ( $X=0$ ), apresentou uma morfologia semelhante à de uma esfera, com distribuição de tamanho de partículas entre 200 - 600 nm, (Figura 4 c). Já o suporte sintetizado com a presença de água,  $\text{SiO}_2(\text{B})$  ( $X=600$ ), apresentou uma morfologia característica de bastonete com distribuição de tamanho de partículas variando de 600 - 1000 nm de comprimento e 300 - 500 nm de largura, conforme mostra a Figura 4 d.

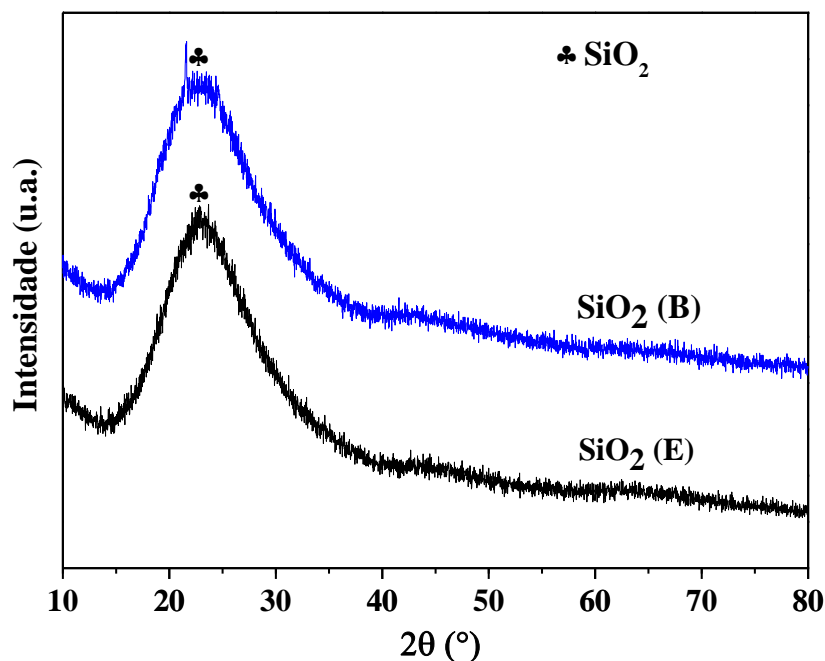
Figura 4 - Imagem de MEV das amostras: a)  $\text{SiO}_2(\text{E})$ , b)  $\text{SiO}_2(\text{B})$  e respectiva distribuição de diâmetros de partículas: c)  $\text{SiO}_2(\text{E})$ , d)  $\text{SiO}_2(\text{B})$ .



Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas de raios X dos suportes  $\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $\text{SiO}_2(\text{B})$  estão apresentados na Figura 5. Observa-se apenas um halo de difração em  $2\theta = 23^\circ$  referente a  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 41-1413) para ambas as amostras.

Figura 5 - Difratogramas de raios X dos suportes:  $\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $\text{SiO}_2(\text{B})$ .



Fonte: Autoria própria

A Tabela 1 apresenta a área superficial específica dos suportes ( $S_{\text{B.E.T}}$ ) e o respectivo volume total de poros. O suporte  $\text{SiO}_2(\text{B})$  apresentou maiores valores de área e volume de poros quando comparado ao suporte  $\text{SiO}_2(\text{E})$ . Esse aumento da área pode ser atribuído à diluição dos reagentes durante a síntese da amostra ( $\text{SiO}_2(\text{B})$ ). Desta forma, a formação de micelas, a hidrólise e condensação de TEOS, bem como a interação entre as espécies de sílica e as moléculas de surfactante são todas influenciadas. Portanto, diferentes mecanismos para a construção de moléculas de surfactante com espécies de sílica podem estar envolvidos quando ocorre a diluição dos reagentes (NOONEY et al., 2002). Esses dados estão de acordo com os dados obtidos pela literatura (WANG et al., 2013).

Tabela 1 - Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) e o respectivo volume total de poros dos suportes.

Amostra	$S_{B.E.T}$	Volume total de poros
	( $m^2/g$ )	( $cm^3/g$ )
SiO <sub>2</sub> (E)	149	0,049
SiO <sub>2</sub> (B)	589	0,184

Fonte: Autoria própria.

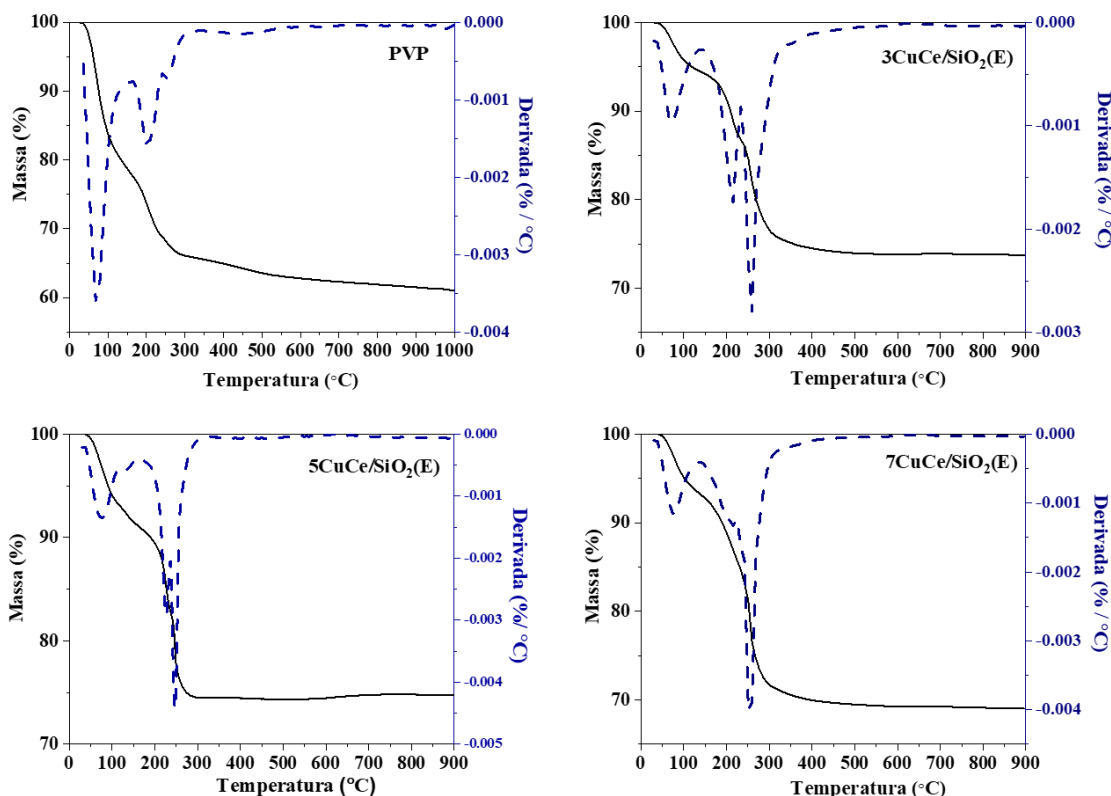
#### 4.2 Catalisador CuCe/SiO<sub>2</sub>(E): Efeito do teor de cobre

O efeito do teor de Cu (3%, 5% e 7 % m/m) foi avaliado para o suporte com a morfologia esférica, SiO<sub>2</sub>(E).

Análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a perda de massa dos precursores sintetizados, resultante de transformações químicas e para determinar a temperatura de calcinação dos materiais, Figura 6. Os perfis de perda de massa foram semelhantes para as três amostras. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 100 °C e corresponde à evaporação de água estrutural. A segunda região com perda de massa na faixa de temperatura entre 200 - 450 °C pode estar associada à eliminação da matriz carbônica (proveniente do PVP) somada com a decomposição dos nitratos dos sais precursores utilizado na síntese dos materiais, (nitrato de cobre e nitrato de cério) (ALIBE et al., 2018; ZHOU et al., 2007). As maiores perdas de massa ocorreram até 450 °C, após essa temperatura os materiais perderam em torno de 1% em massa. No total, os materiais 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) perderam até ~30% em massa total. Desta forma, determinou-se a temperatura de 450 °C para a calcinação das amostras.



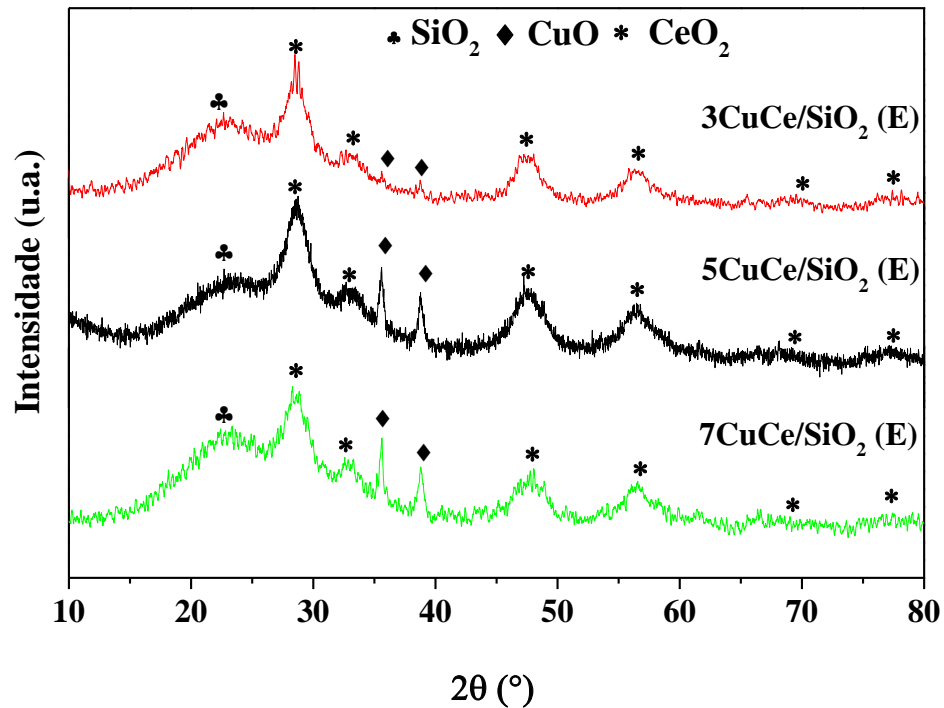
Figura 6 - Análise termogravimétrica das amostras: PVP, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Os perfis de DRX foram semelhantes para as três amostras, com um halo de difração em  $2\theta = 23^\circ$ , característico da estrutura da SiO<sub>2</sub> (JCPDS 41-1413). Os picos de difração em  $2\theta = 35,5^\circ$  e  $38,8^\circ$  são característicos da estrutura monoclínica do CuO (JCPDS 80-1268), e a sua intensidade aumentou com o aumento do teor de cobre. As espécies de cobre estão altamente dispersas na superfície do material quando a quantidade de cobre é igual ou menor que 3%, isto pode ser observado no difratograma da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), que apresenta picos de difração menos intensos (REIS et al., 2020). Essa alta dispersão do cobre também pode ser associada à presença de CeO<sub>2</sub> (ASTUDILLO et al., 2010). Os picos de difração em  $2\theta = 28,0^\circ$ ;  $32,5^\circ$ ;  $47,6^\circ$ ;  $56,3^\circ$ ;  $69,0^\circ$  e  $76,8^\circ$  são característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita correspondente ao CeO<sub>2</sub> (JCPDS 68-5923).

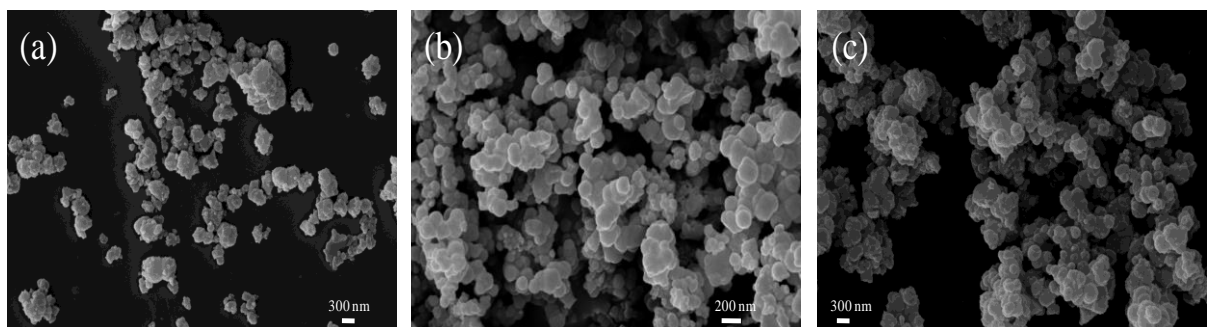
Figura 7 - Difratomogramas de raios X para os catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E).



Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) também foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8. Observa-se que os catalisadores mantiveram a morfologia semelhante a uma esfera, como apresentado na Figura 4(a), porém, estão aglomeradas e com diferentes tamanhos.

Figura 8 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: a) 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), b) 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e c) 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 apresenta a composição química média percentual dos elementos impregnados com o seu respectivo desvio padrão e a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) dos catalisadores.

As amostras  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  exibiram teores de Cu e Ce próximos aos valores nominais (3%, 5% e 7%) e (10% m/m), respectivamente. Além disso, o desvio padrão foi menor do que 1, indicando uma dispersão uniforme para todos os catalisadores.

Tabela 2 - Composição química média dos elementos impregnados nos suportes (EDX) e área superficial específica ( $S_{\text{B.E.T}}$ ) dos catalisadores

Amostra	Composição		$S_{\text{B.E.T}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	%Cu*	%Ce*	
$3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$	$2,9 \pm 0,80$	$11,9 \pm 0,13$	182
$5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$	$4,3 \pm 0,69$	$8,1 \pm 0,50$	167
$7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$	$7,3 \pm 0,98$	$9,9 \pm 0,77$	147

\*nominal (Cu: 3%, 5% e 7% e Ce: 10% (m/m))

Fonte: Autoria própria.

O valor da área superficial específica dos catalisadores diminuiu com o aumento do teor de cobre. A diminuição da área superficial específica pode ser associada a incorporação das partículas de cobre e cério nos poros da sílica. Porém, ao comparar a área superficial específica dos catalisadores com a área superficial específica do suporte,  $\text{SiO}_2$ , observou-se que houve um aumento da área superficial específica dos catalisadores. Esse aumento da área superficial específica pode ser relacionado com a criação de novos poros devido a presença do surfactante PVP, durante a impregnação do cobre e o cério no suporte, que inibe o crescimento das partículas, estabiliza as nanopartículas e também pode influenciar na formação de poros (KOCZKUR et al., 2015).

A área metálica (ASM) e a dispersão do cobre metálico ( $D_{\text{Cu}}$ ) dos catalisadores  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  após a redução foram estimadas e estão apresentadas na Tabela 3. Os dados obtidos mostram que houve o aumento da área superficial metálica com o aumento do teor de Cu nos materiais. Observa-se que o aumento do teor de metal (Cu) desfavorece a dispersão do metal, portanto, o material que apresentou maior dispersão metálica foi o catalisador  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , quando comparado aos outros catalisadores.

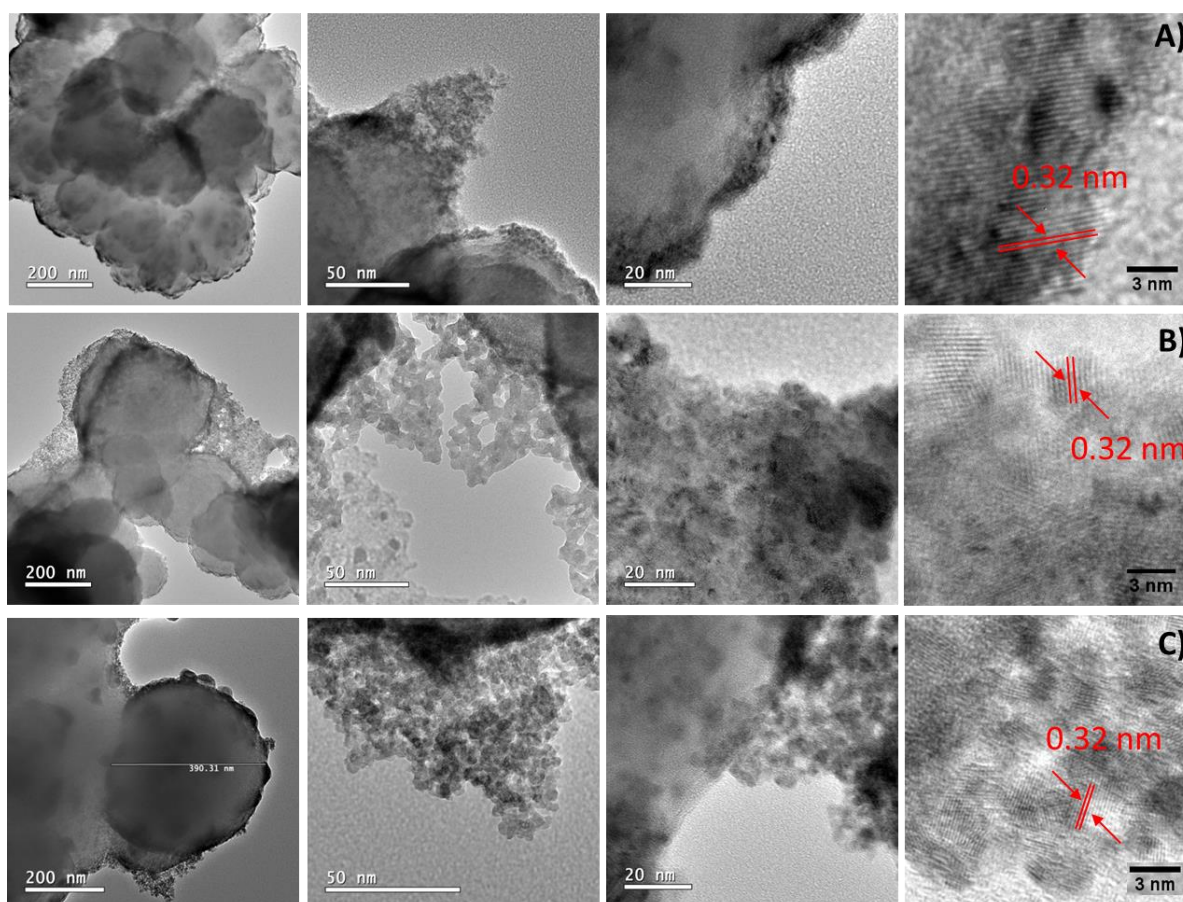
Tabela 3 - Área superficial metálica e dispersão do cobre ( $D_{Cu}$ ) das amostras de  $CuCe/SiO_2$ .

Amostra	ASM ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$D_{Cu}$ (%)
3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	42	42
5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	51	24
7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	76	33

Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor avaliação da estrutura dos catalisadores, foi realizada a análise de MET. As imagens estão mostradas na Figura 9. Ao observar as imagens para os três catalisadores: 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), nota-se que as partículas de Cu e Ce estão bem dispersas em torno das esferas de SiO<sub>2</sub> e com tamanho pequeno de partículas. Pelas imagens de MET, não foi possível distinguir regiões contendo cobre ou cério (SIRICHAIPRASERT; LUENGARUEMITCHAI; PONGSTABODEE, 2007). A partir da transformada de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*) na imagem, apresentada na Figura 9, foi possível indexar o plano (111), com a distância interplanar de 0,32 nm, referente à fase do CeO<sub>2</sub> (JCPDS 68-5923), semelhante aos resultados de DRX na Figura 7. Nas imagens de MET não foi possível identificar nenhum espaçamento de rede referente aos planos cristalinos do CuO (BÉJAOUÏ et al., 2021; DU et al., 2017; LI et al., 2020).

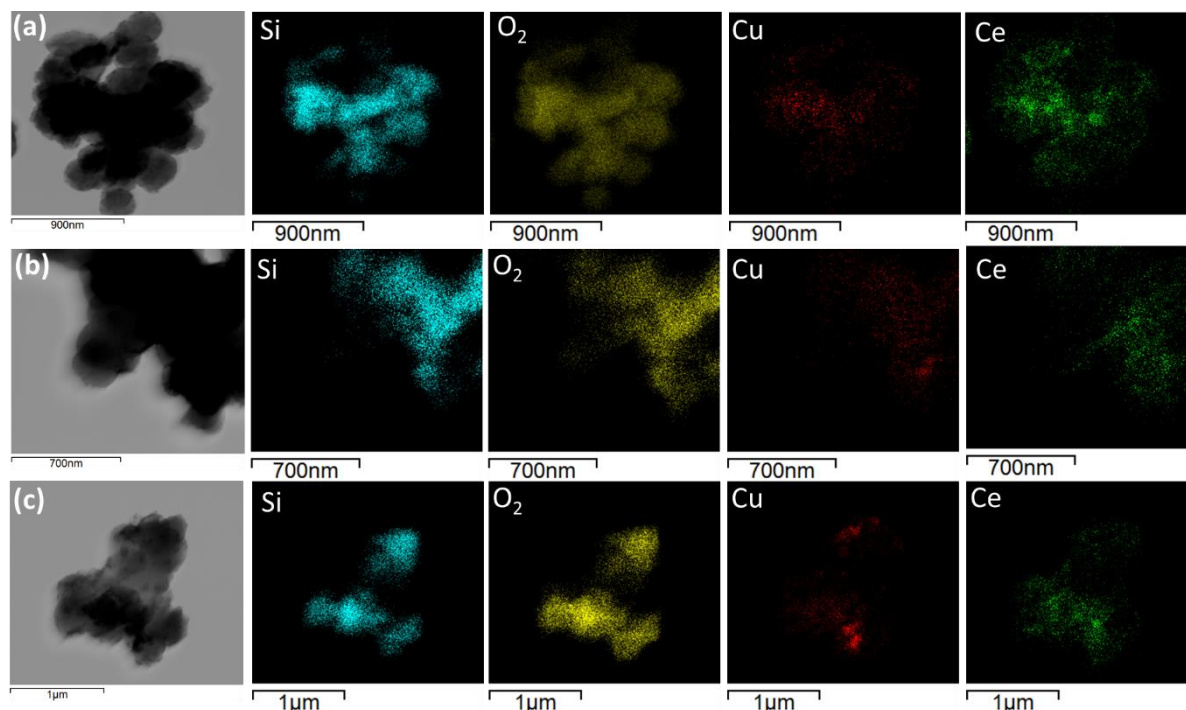
Figura 9 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores: A)  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , B)  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e C)  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ .



Fonte: Autoria própria.

Deste modo, a fim de buscar mais informações foi realizada a TEM com mapeamento químico por EDS para os três catalisadores (Figura 10). A análise elementar mostra que estão presentes nos materiais apenas cobre (em vermelho), cério (em verde), silício (em verde-água) e oxigênio (em amarelo). A partir do EDS foi possível confirmar que o cobre e o cério estão bem dispersos, de forma homogênea nas esferas de  $\text{SiO}_2$ . Porém, não foi possível estimar o tamanho de partícula do cobre nesses materiais, devido à falta de contraste entre as espécies presentes nas imagens.

Figura 10 - Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para a amostra a) 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), b) 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e c) 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), onde: Sílica (Azul), Oxigênio (amarelo), Cobre (Vermelho) e Cério (verde).



Fonte: Autoria própria.

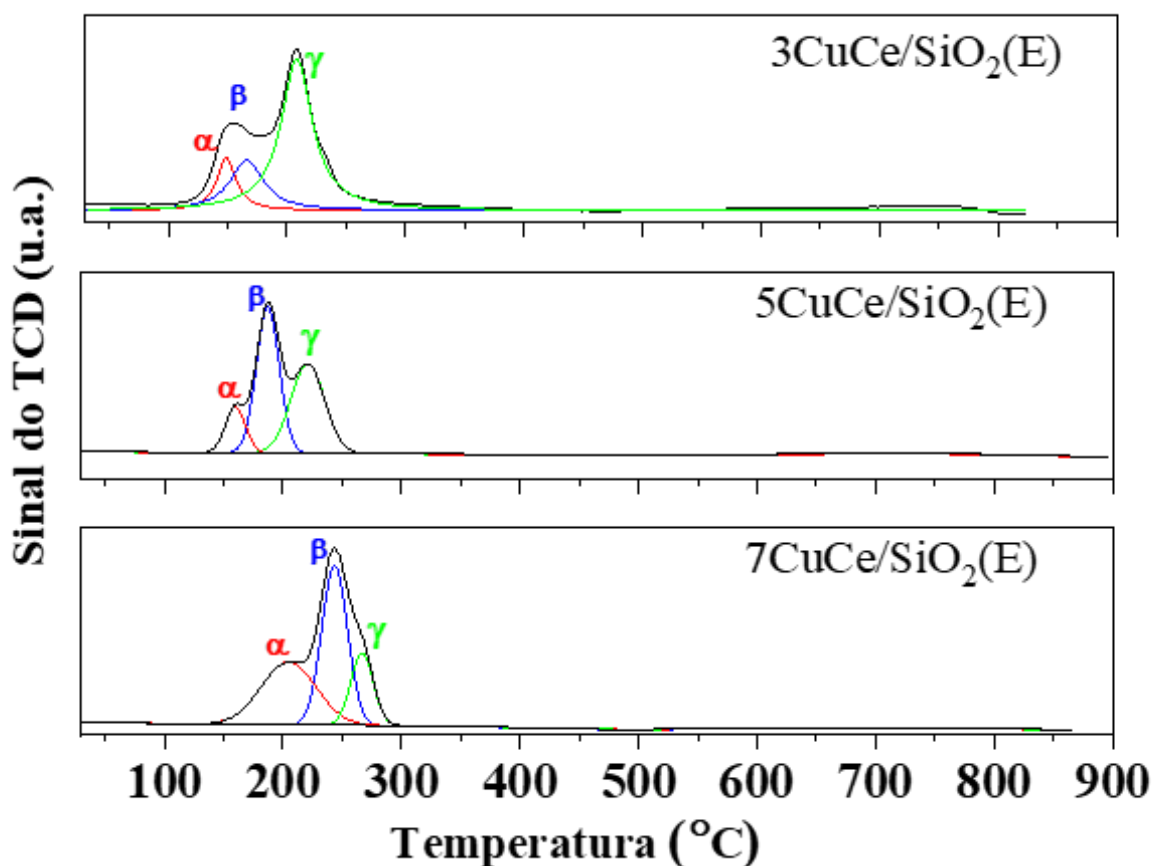
Foram realizadas análises de TPR das amostras para entender melhor a redutibilidade do cobre e céria, e a interação metal-suporte durante o processo de redução.

Os perfis de redução (RTP-H<sub>2</sub>) e a área do pico integrado na região de 100 °C até 350 °C através da aplicação de função Gaussiana estão apresentados na Figura 11 e Tabela 4. As curvas foram deconvoluídas em três picos denominados ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) e ( $\gamma$ ), correspondentes a reduções de diferentes espécies de cobre, a partir da menor para a maior temperatura, respectivamente. Os dois primeiros picos de redução, ( $\alpha$ ) e ( $\beta$ ), estão relacionados à redução de partículas de cobre em interação com a céria. Sendo o primeiro ( $\alpha$ ) correspondente as partículas de menor tamanho, altamente dispersas em interação com a céria. Já o segundo pico ( $\beta$ ), está relacionado com as partículas de cobre maiores. O terceiro pico, denominado pico ( $\gamma$ ), foi atribuído à redução de partículas com maior tamanho de Cu em interação com a sílica. Perfil semelhante de catalisadores Cu-Ce-Si foi apresentado na literatura (ASTUDILLO et al., 2010; GONG et al., 2017; REIS et al., 2020; TANG et al., 2014; ZHANG et al., 2018).

É importante ressaltar que na faixa de temperatura avaliada (100 °C – 350 °C) pode ocorrer a redução da céria superficial junto com a redução do CuO. Além disso, de acordo com

a literatura a redução da céria bulk ocorre em temperaturas mais elevadas ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (MIRANDA CRUZ et al., 2019). Esse mesmo comportamento foi observado para os catalisadores  $\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e com maior destaque para o catalisador  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ . O deslocamento da temperatura de redução das diferentes espécies de cobre pode estar relacionado com a interação metal-suporte, menor temperatura de redução indica maior interação com o suporte (TANG et al., 2005). Os catalisadores  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  apresentaram menor temperatura de redução do pico ( $\alpha$ ) quando comparados ao catalisador  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ .

Figura 11 - Perfil de TPR- $\text{H}_2$  das amostras de  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ .



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Área do pico integrada dos perfis de TPR H<sub>2</sub> dos catalisadores através da função Gaussiana.

Amostra	Área integrada			r <sup>2</sup>
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	19,58% (1,82 u.a.)	33,84% (3,03 u.a.)	31,69% (8,51 u.a.)	0,9919
5CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	12,66% (2,34 u.a.)	45,86% (8,48 u.a.)	41,48 % (7,67 u.a.)	0,9959
7CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	37,52% (8,73 u.a.)	44,74% (10,42 u.a.)	17,74% (4,13 u.a.)	0,9976

(%) porcentagem de cada pico

Fonte: Autoria própria.

O desempenho catalítico das amostras na reação de PROX-CO está apresentado na Figura 12. Observa-se que todos os catalisadores apresentaram um perfil similar de conversão de CO, os materiais 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) atingiram a conversão máxima na temperatura de 150 °C, enquanto que o material 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) apresentou conversão máxima na temperatura de 200 °C. Os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de conversão do CO: 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) > 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) > 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), com valores de 78%, 71% e 52%, respectivamente, Figura 12(a). É importante ressaltar, que o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) apresentou uma conversão do CO elevada e próxima da conversão de equilíbrio (80%) (HERNÁNDEZ et al., 2010).

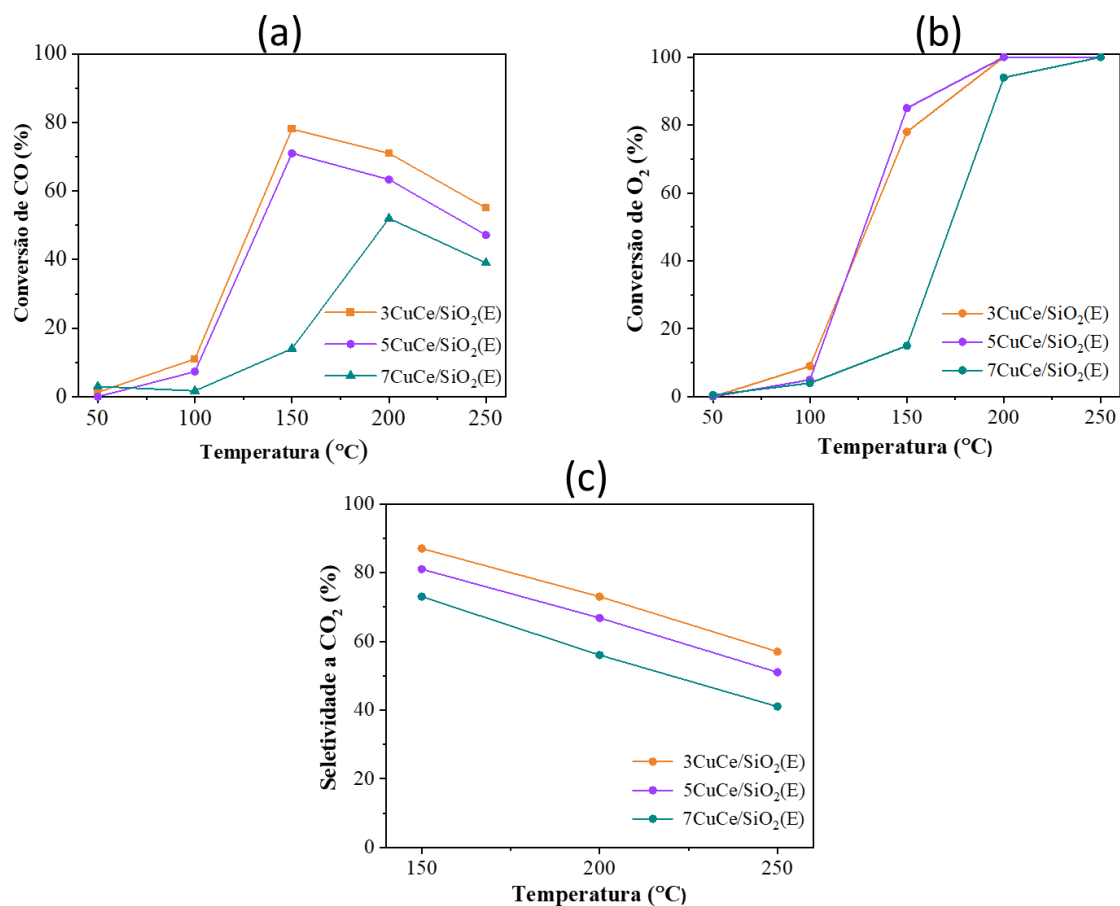
A conversão de O<sub>2</sub> segue um perfil similar a conversão do CO, atingindo 100 % na temperatura de 150 °C para os catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Já o catalisador 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) atingiu a conversão máxima de O<sub>2</sub> na temperatura de 250 °C. Este comportamento sugere que a partir da temperatura de 200 °C, a reação competitiva de oxidação de H<sub>2</sub> ( $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ ) é favorecida em relação à reação de oxidação do CO ( $CO + \frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2$ ) (TISCORNIA et al., 2020).

A seletividade para CO<sub>2</sub> nas temperaturas com maiores conversões (150 °C - 250 °C) está apresentada na Figura 12(c). Ambos os catalisadores com os menores teores de cobre, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), apresentaram maior seletividade para o CO<sub>2</sub> na temperatura 150 °C, quando comparados com o catalisador contendo o maior teor de cobre, 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Com o aumento da temperatura de reação observou-se uma queda na seletividade para o CO<sub>2</sub> para todos os catalisadores. Essa diminuição pode ser devido à reação competitiva de oxidação



do  $H_2$ , conforme mencionado na discussão da conversão do  $O_2$ , Figura 12(b). Porém, os catalisadores apresentaram maior conversão de CO nessa temperatura de 150 °C.

Figura 12 - (a) Conversão de CO (b) conversão de  $O_2$  e (c) seletividade para  $CO_2$ .



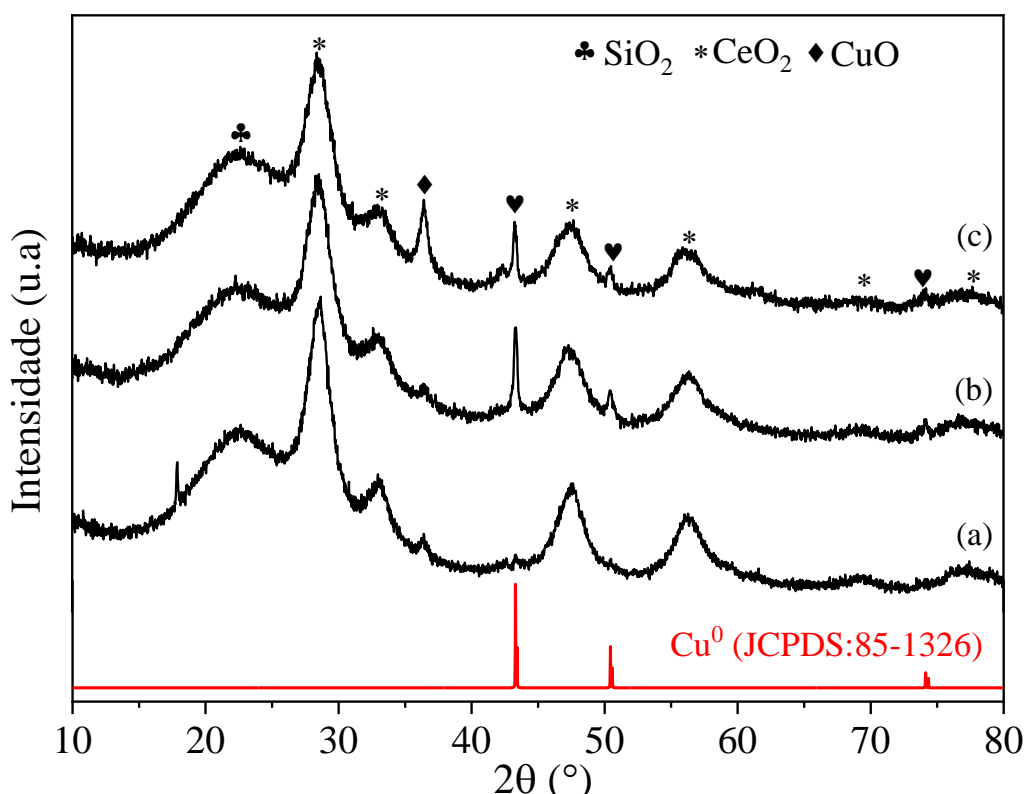
Fonte: Autoria própria.

Em relação a uma possível aplicação destes catalisadores nas células a combustível de membrana polimérica, o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) pode ser promissor, uma vez que apresentou atividade considerável na faixa de temperatura de 150-200° C, o que estaria dentro da faixa de temperatura para este tipo de célula. Através das técnicas de caracterização pode-se sugerir que a boa atividade deste catalisador, pode estar relacionada com as pequenas partículas de cobre interagindo fortemente com a céria, a sua área superficial específica considerável e maior dispersão de espécies de cobre, como mostram os resultados de RTP-H<sub>2</sub>, DRX e D<sub>Cu</sub>.

A fim de determinar a estrutura dos catalisadores após a reação, os padrões de DRX das amostras 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) são mostrados na Figura 13. Como esperado, nos três catalisadores foram identificados os picos de difração característicos de Cu<sup>0</sup>, em 2θ ~ 43°, 51° e 74°. Isso sugere que as espécies de CuO foram parcialmente ou totalmente

reduzidas nos catalisadores, na temperatura de 250 °C, como indicado nos dados de RTP-H<sub>2</sub> anteriormente (SUN et al., 2018).

Figura 13 - DRX dos catalisadores após a redução com H<sub>2</sub> a 250 °C/1h (a) 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) (b) 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e (c) 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E).



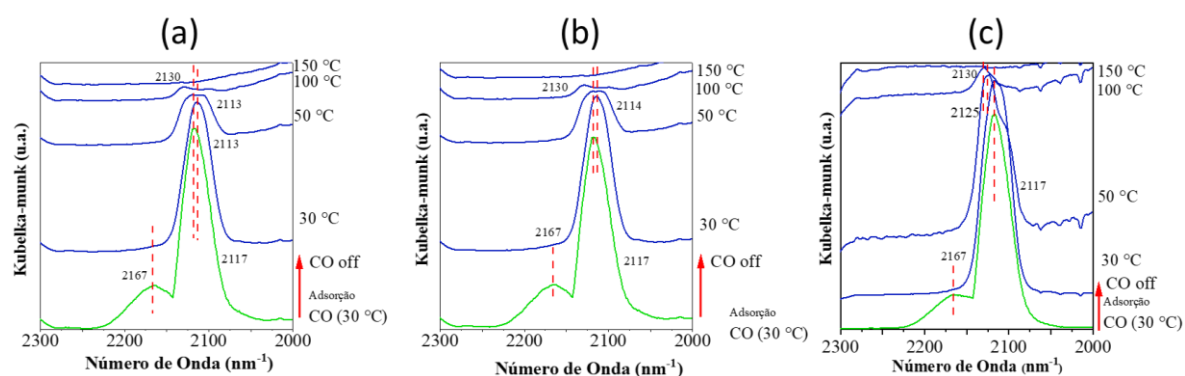
Fonte: Autoria própria.

Para entender a natureza das espécies de cobre ativas presentes nos catalisadores com diferentes teores de Cu suportados em Ce/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> com morfologia esférica, durante a reação de PROX-CO, foi realizada a análise de DRIFTS *in situ* durante a quimissorção de CO e durante as condições da reação de PROX-CO.

Na Figura 14, estão apresentados os espectros de adsorção/dessorção de CO para os três catalisadores. Durante a adsorção em 30 °C observou-se a presença de duas bandas de IR, sendo a primeira em 2167 cm<sup>-1</sup> característica de CO gasoso e a segunda banda mais intensa na região de 2120-2140 cm<sup>-1</sup> que está relacionada ao CO adsorvido nos sítios de Cu<sup>+0</sup>. De acordo com a literatura, quando o Cu<sup>0</sup> está bem disperso ele também pode adsorver na mesma frequência que o Cu<sup>+</sup> (MARCOS et al., 2020). Diante disso, para explicar se o CO foi adsorvido no sítio do Cu<sup>+</sup> ou no sítio do Cu<sup>0</sup>, um novo experimento foi realizado com a evacuação do sistema (CO-

off) e na presença de um gás inerte,  $N_2$ . De acordo com a literatura, a interação do CO com o  $Cu^+$ ,  $CO-Cu^+$ , é mais estável (mais difícil de remover) do que quando ele é adsorvido sob o  $Cu^0$  ( $CO-Cu^+$ ) e ambas as adsorções,  $CO-Cu^+$  e  $CO-Cu^0$ , ocorrem próximas de  $2120\text{ cm}^{-1}$  (SENANAYAKE et al., 2016) e (SUBRAMANIAN et al., 2012). Porém, após retirar o CO do sistema (CO-off) na mesma temperatura da quimissorção ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ), nota-se que a banda característica de CO gasoso desapareceu e apenas a banda característica do CO que foi adsorvido sobre o  $Cu^+$  permaneceu no espectro. Além disso, com o aumento da temperatura observou-se que o CO não foi adsorvido irreversivelmente no sítio de  $Cu^+$ , ou seja, ele é totalmente dessorvido quando aumentou-se a temperatura para  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para todos os catalisadores aqui avaliados.

Figura 14 - Espectros de DRIFTS in situ durante a adsorção/dessorção dos catalisadores reduzidos: (a)  $3CuCe/SiO_2(E)$ , (b)  $5CuCe/SiO_2(E)$  e (c)  $7CuCe/SiO_2(E)$ .

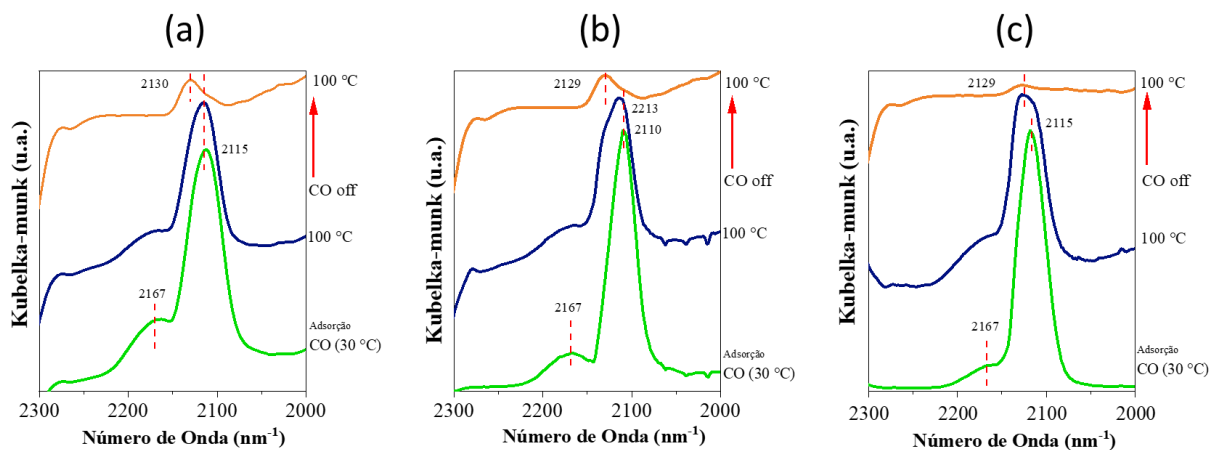


Fonte: Autoria própria.

A fim de avaliar o comportamento do cobre presente nos catalisadores sob as condições da reação de PROX-CO, com reagentes que favorecem a oxidação e redução do cobre, um novo experimento foi realizado na temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 15. Esta temperatura foi escolhida com o objetivo de evitar a reação de oxidação do  $H_2$  (Equação 5) que é favorecida para temperaturas mais elevadas e levando a formação de  $H_2O$  que pode desativar os sítios ativos do material após a sua adsorção. Os três catalisadores apresentaram espectros semelhantes durante a reação de PROX-CO quando comparados com o experimento com a quimissorção do CO, Figura 14. Os catalisadores apresentaram bandas em torno de  $2167\text{ cm}^{-1}$  referente ao CO gasoso e mais duas bandas em  $2115\text{ cm}^{-1}$  e  $2130\text{ cm}^{-1}$  que podem ser associadas as espécies de  $Cu^{+0}$  (MIRANDA CRUZ et al., 2020; SUBRAMANIAN et al., 2012). Após evacuar o sistema (retirar os gases da reação) e deixar somente o  $N_2$  com a mesma vazão total inicial, observou-

se que o CO gasoso foi desorvido, enquanto que o CO adsorvido nas espécies de  $\text{Cu}^+$  permaneceu ainda adsorvido para todos os catalisadores. Porém, o catalisador com o maior teor de cobre,  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , apresentou uma menor intensidade desta banda quando comparado aos outros catalisadores com menores teores de cobre e mais ativos para a conversão de CO durante a reação PROX-CO, Figura 13. Estes resultados sugerem que as espécies de  $\text{Cu}^+$  também estão presentes nos catalisadores durante a reação de PROX-CO e são sítios ativos da reação.

Figura 15 - Espectros de DRIFTS in situ dos catalisadores na reação de PROX-CO até  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e após a limpeza com  $\text{N}_2$ : (a)  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , (b)  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e (c)  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ .



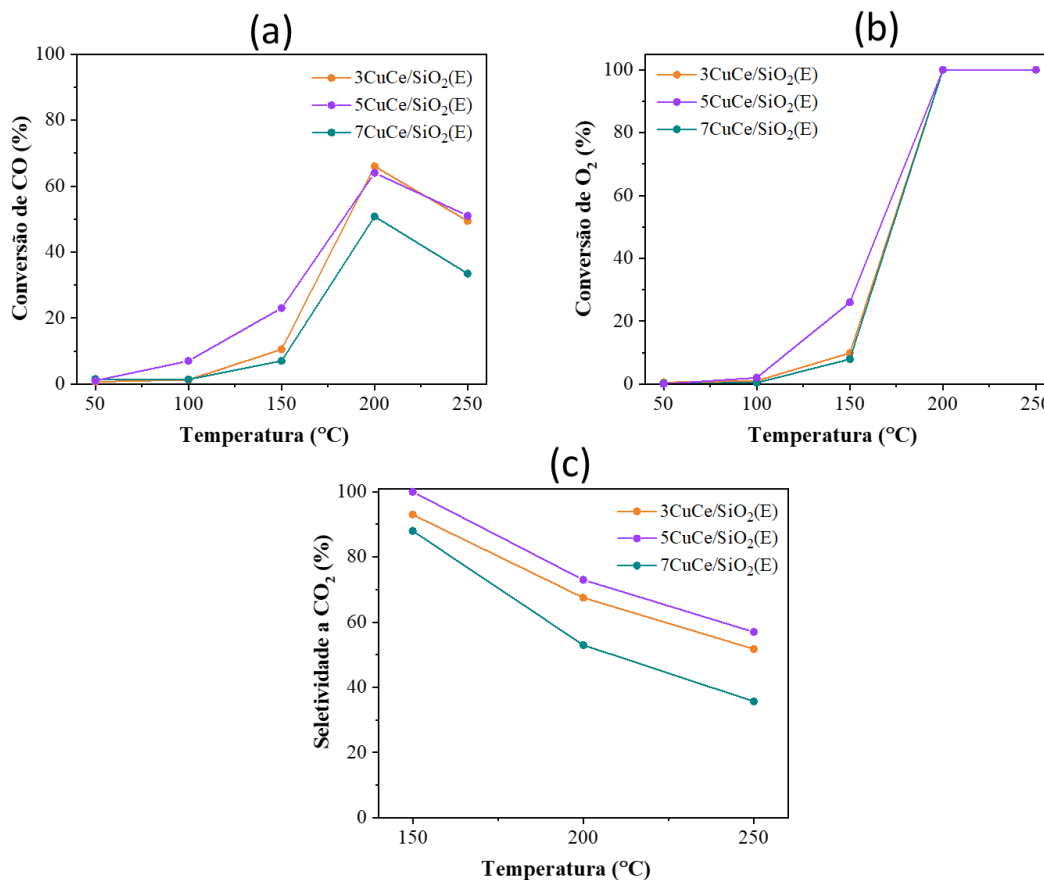
Fonte: Autoria própria.

De um modo geral, a amostra  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  foi a mais ativa e seletiva, em termos de conversão de CO e seletividade para  $\text{CO}_2$ , especialmente para as temperaturas menores, como  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , mostrando-se adequada para aplicações em células do tipo PEMFC. Também pode-se evidenciar que a espécie de  $\text{Cu}^+$  é um dos sítios ativos na reação de PROX-CO para os três catalisadores.

#### 4.2.1 Reação de PROX-CO real

A partir dos resultados dos catalisadores  $\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  sob condições de alimentação ideal, investigaram-se os catalisadores  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  sob condições da PROX-CO real, ou seja, na presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , que podem afetar a atividade, seletividade ou estabilidade do catalisador. Os testes catalíticos sob condições reais são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Reação de PROX-CO real ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ): (a) Conversão de CO (b) conversão de  $\text{O}_2$  e (c) seletividade para  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores apresentaram comportamento semelhante em termos de conversão na faixa de temperatura entre 200-250 °C. A conversão de CO nos três catalisadores iniciou-se em 150 °C, atingindo o máximo de conversão de CO de 66% na temperatura de 200 °C para o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 64% para o catalisador 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 50% para o catalisador 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Acima dessa temperatura, houve uma diminuição da conversão de CO para os três catalisadores, atingindo cerca de 50% a 250 °C para as amostras 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 33% a 250 °C para a amostra de 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Já a seletividade a CO<sub>2</sub> para esses catalisadores foi semelhante à reação de PROX-CO ideal, variou cerca de 100% na temperatura de 150 °C para aproximadamente 50% a 250 °C.

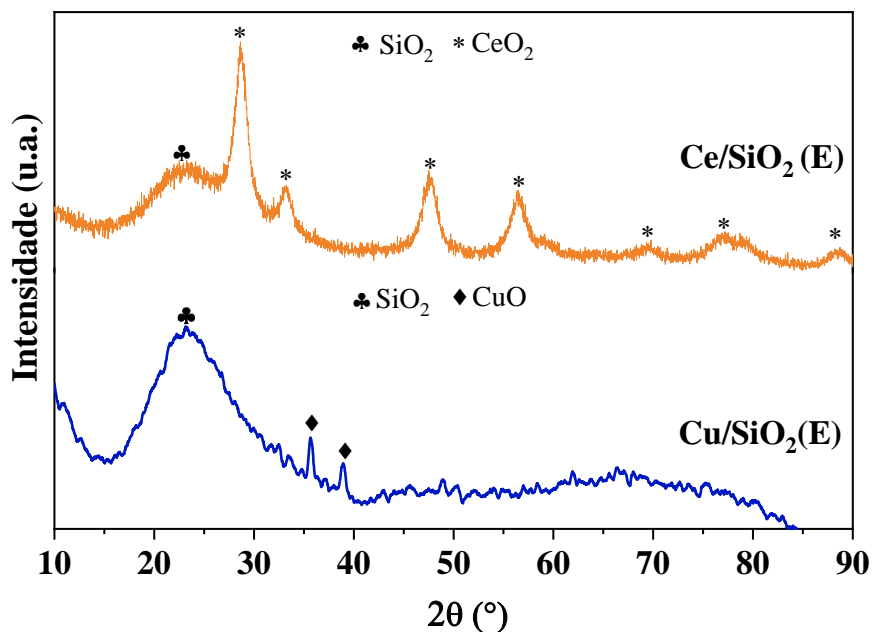
Comparando os resultados catalíticos dos catalisadores aplicados a reação de PROX-CO real e ideal (Figura 12), observa-se que houve uma mudança no perfil das curvas de conversão para maiores temperaturas na presença de CO<sub>2</sub> e vapor de água. Pois, na reação de PROX-CO ideal (Fig. 12) o máximo de conversão de CO foi na temperatura de 150 °C e ainda

apresentou conversão de CO nas temperaturas inferiores a 150 °C, enquanto o máximo de conversão na reação de PROX-CO real foi na temperatura de 200 °C e não apresentou conversão nas temperaturas inferiores a 150 °C. Logo, a presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas regiões de baixa temperatura (150 °C) inibe claramente a atividade do catalisador, enquanto que na região de altas temperaturas a atividade não é modificada (AYASTUY et al., 2006). A diminuição da atividade catalítica pode ser atribuída a adsorção competitiva de CO<sub>2</sub> e CO, ao bloqueio dos sítios ativos pelas moléculas de água adsorvidas e a formação de grupos hidroxilas na superfície da céria, inibindo a conversão de CO (MACIEL et al., 2012a).

A seletividade para CO<sub>2</sub> na presença de CO<sub>2</sub> e água, não é tão influenciada em temperaturas elevadas, maiores que 120 °C e sugere que além da oxidação do CO, a oxidação do H<sub>2</sub> também é inibida na presença de CO<sub>2</sub> e água, possivelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos pela adsorção de CO<sub>2</sub> e água (TANG et al., 2014). Comparando os resultados catalíticos da reação de PROX-CO ideal ( Figura 12) e real, pode-se concluir que a adição de CO<sub>2</sub> e água influenciaram no desempenho catalítico, deslocando a conversão de CO em CO<sub>2</sub> para temperatura maiores.

### **4.3 Efeito de cada elemento (Cu e Ce) no catalisador.**

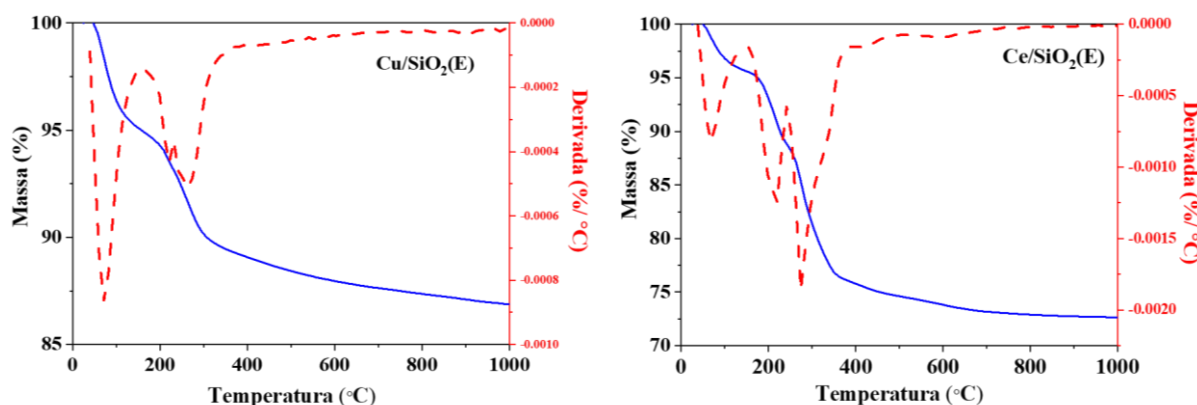
Para analisar a influência de cada espécie (Cu e Ce) nos catalisadores estudados anteriormente (sessão 4.2), foram estudados os materiais Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E). Os difratogramas dos catalisadores estão apresentados na Figura 17. O catalisador de Cu/SiO<sub>2</sub>(E) apresentou os picos de difração em  $2\theta = 35^\circ$  e  $38^\circ$  referente a estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 80-1268) e um halo de difração em  $2\theta = 23^\circ$ , característico da estrutura da SiO<sub>2</sub> (JCPDS 41-1413). Em relação ao catalisador de Ce/SiO<sub>2</sub>(E), foi possível observar os picos de difração em  $2\theta = 28,0^\circ$ ;  $32,5^\circ$ ;  $47,6^\circ$ ;  $56,3^\circ$ ;  $69,0^\circ$  e  $76,8^\circ$  característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO<sub>2</sub> (JCPDS 68-5923) e um pico em  $2\theta = 23^\circ$ , referente a estrutura da SiO<sub>2</sub> (JCPDS 41-1413). Analisando os perfis de raios X, foi observado que os picos de difração são semelhantes àqueles dos catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) (ÁGUILA; GRACIA; ARAYA, 2008).

Figura 17 - Difratomogramas de raios X para os catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub>(E), Ce/SiO<sub>2</sub>(E).

Fonte: Autoria própria.

Nos perfis de perda de massa das amostras Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E) até 1000 °C (Figura 18) pode ser observada uma primeira perda de massa em torno de 100 °C, referente a eliminação de água. A perda de massa na faixa de temperatura de 200 °C e 400 °C, pode ser relacionado à decomposição de materiais orgânicos e inorgânicos referente ao sais de nitrato e do PVP (BAQER et al., 2018). Além de 450 °C, não houve perda de massa significativa observada, então a temperatura de calcinação para ambos os catalisadores foi de 450 °C (BAQER et al., 2018).

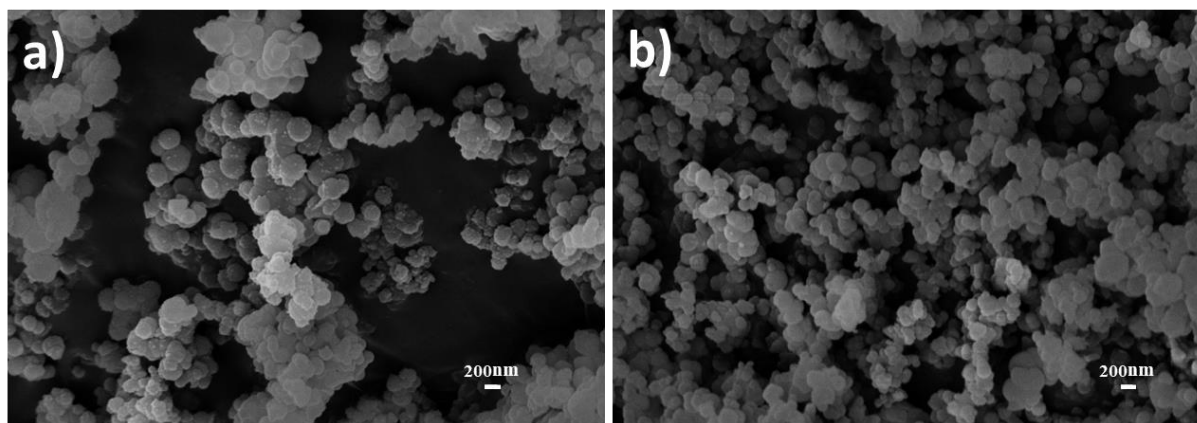
Figura 18 - Análise termogravimétrica dos materiais de Cu/SiO<sub>2</sub>(E), Ce/SiO<sub>2</sub>(E).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19, mostra as microscopias dos catalisadores de Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E), ambos os catalisadores apresentaram morfologia semelhantes a esferas, como mostrado anteriormente para os catalisadores contendo cobre-céria, Figura 8.

Figura 19 - Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: a) Ce/SiO<sub>2</sub>(E), b) 3Cu/SiO<sub>2</sub>(E).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial específica e o volume total de poros das amostras de Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E). A amostra contendo 3% de cobre suportado na sílica, Cu/SiO<sub>2</sub>(E), teve uma área superficial específica maior do que o material contendo 10% de Ce suportado na sílica, Ce/SiO<sub>2</sub>(E). Além disso, também observou-se um aumento da área superficial específica dos materiais após a impregnação em relação ao suporte. Esse aumento da área superficial específica está relacionado com a presença do surfactante PVP, conforme explicado anteriormente. A variação dos valores de área superficial específica dos materiais



após a impregnação está relacionada com a impregnação de diferentes teores de metais, maiores quantidades de nanopartículas podem incorporar em mais poros do material e conseqüentemente diminuir a sua área superficial específica, conforme observado pela diminuição dos respectivos volumes de poros.

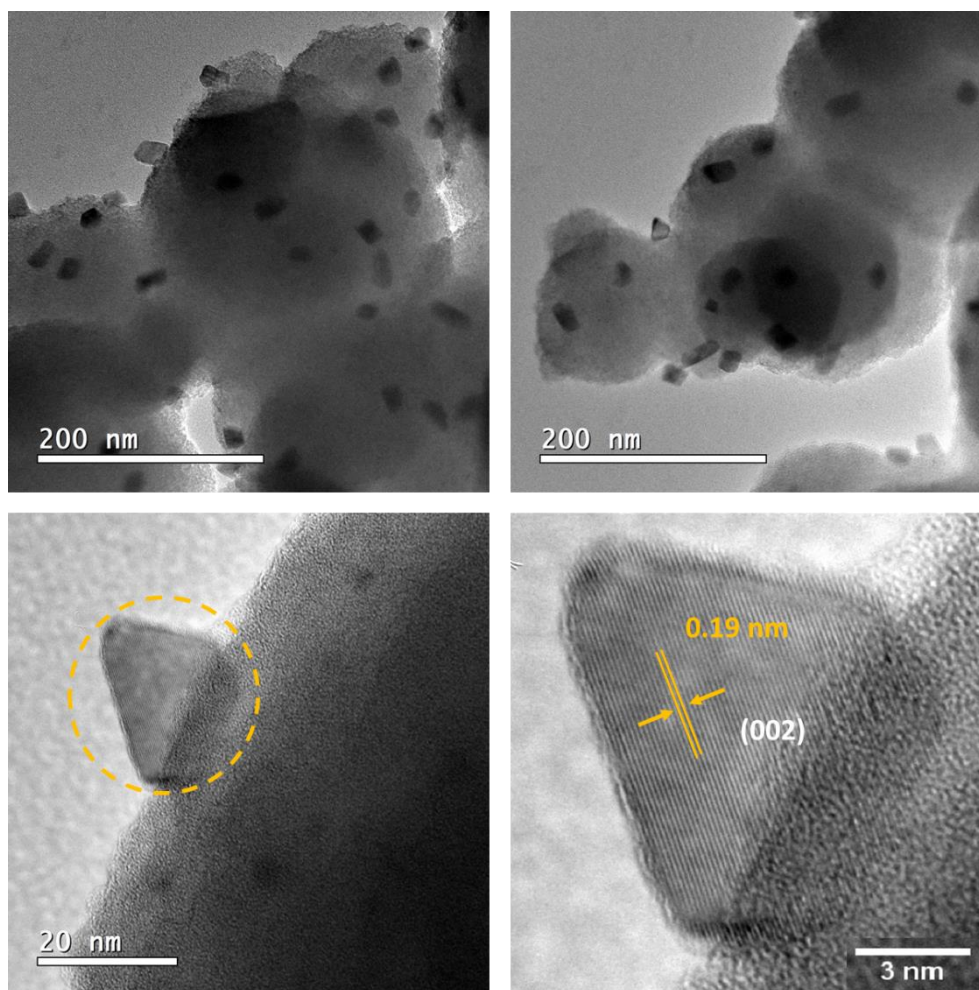
Tabela 5 - Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) e o respectivo volume total de poros dos catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{B.E.T}</math></b>	<b>Volume total de poros</b>
	<b>(<math>m^2/g</math>)</b>	<b>(<math>cm^3/g</math>)</b>
Cu/SiO <sub>2</sub> (E)	390	0,244
Ce/SiO <sub>2</sub> (E)	205	0,179

Fonte: Autoria própria.

A Figura 20 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>(E).

Figura 20: Microscopia eletrônica de transmissão do material Cu/SiO<sub>2</sub>(E).



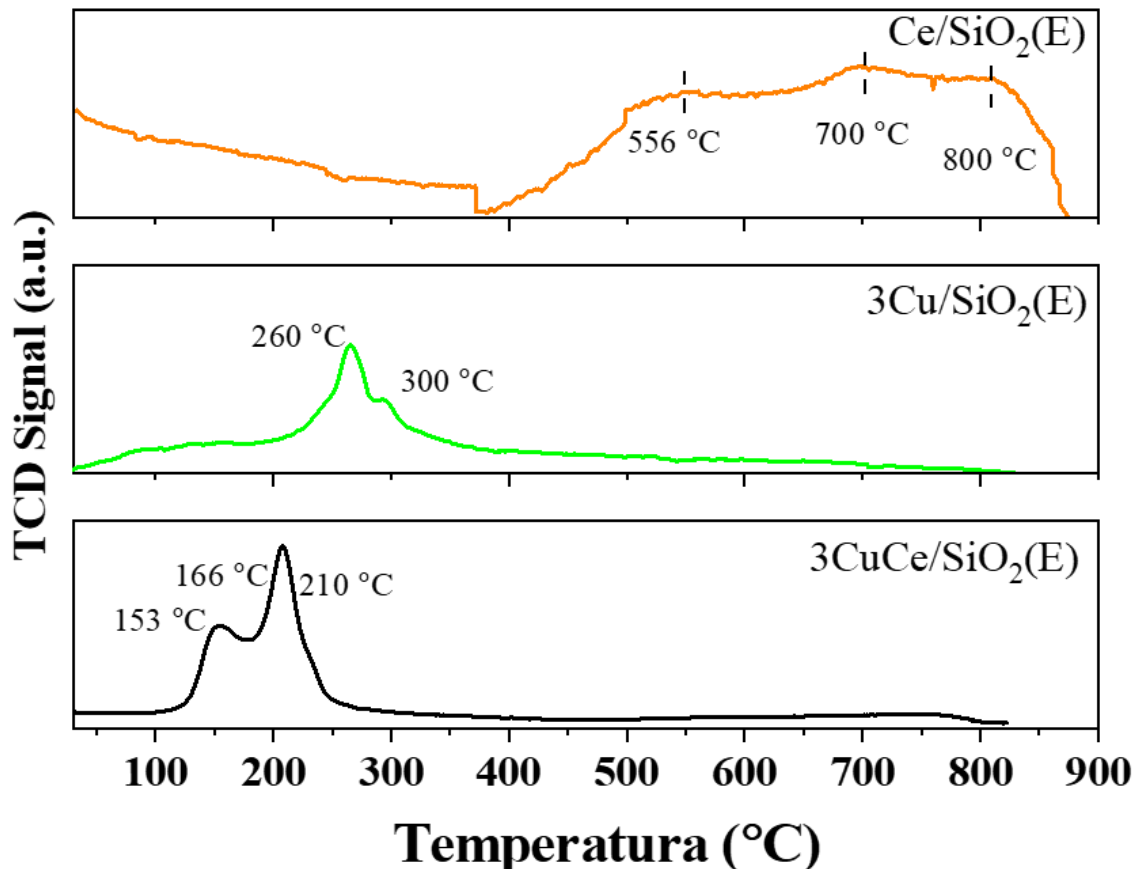
Fonte: Autoria própria.

Através dessas análise de MET, foi realizada a transformada de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*) na imagem, por meio do programa ImageJ. O catalisador apresentou o valor de espaçamento  $d = 0,25$  nm aproximadamente, que corresponde ao espaçamento do plano (002) da fase CuO (ALLA et al., 2016; ZHAO et al., 2017).

A Figura 21 apresenta os perfis de redução das amostras de Cu/SiO<sub>2</sub>(E), Ce/SiO<sub>2</sub>(E) e da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), a fim de correlacionar os picos de redução referente a cada elemento nos materiais anteriores (3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E)). Para a amostra Ce/SiO<sub>2</sub>(E), observam-se três picos de redução centrados em ~556 °C, 700 °C e 800 °C. O primeiro pico pode ser atribuído a redução do oxigênio superficial contido na céria, enquanto que os dois últimos picos se deve a redução de CeO<sub>2</sub> bulk. Para a amostra Cu/SiO<sub>2</sub>(E), são observados dois picos de redução, um pico principal a 260 °C e um pico pequeno a 300 °C (SMITH; CAMPOS; SPIVEY, 2012).

Pode-se relacionar esses perfis de TPR com os três perfis dos catalisadores estudados na sessão anterior (4.2). Por exemplo, no catalisador de  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , observam-se os picos de redução referentes as diferentes interações de Cu e Ce e  $\text{SiO}_2$ . Correlacionando estes dados, pode-se verificar que a redução da céria no material  $\text{Ce}/\text{SiO}_2(\text{E})$  modifica-se na presença de cobre, pois no material de  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ , houve a redutibilidade das espécies em temperaturas menores. Isso sugere que na presença de  $\text{CuO}$ , a redução do  $\text{CeO}_2$  ocorre em temperaturas menores, devido a dispersão dos metais e da interação entre metal-suporte. Ainda, os perfis de TPR dos catalisadores suportados em  $\text{SiO}_2$ , evidenciam a influência do suporte na redutibilidade das espécies de cobre e céria em sua superfície (ÁGUILA; GRACIA; ARAYA, 2008; MACIEL et al., 2012b). Isso nos mostra a importância do par  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ , pois na presença da céria, as espécies de cobre são mais facilmente reduzidas, o que foi significativo para melhorar a atividade catalítica, como pode ser observada nos catalisadores ( $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $5\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $7\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ). discutidos na sessão 3.1.2 (LUO et al., 2010).

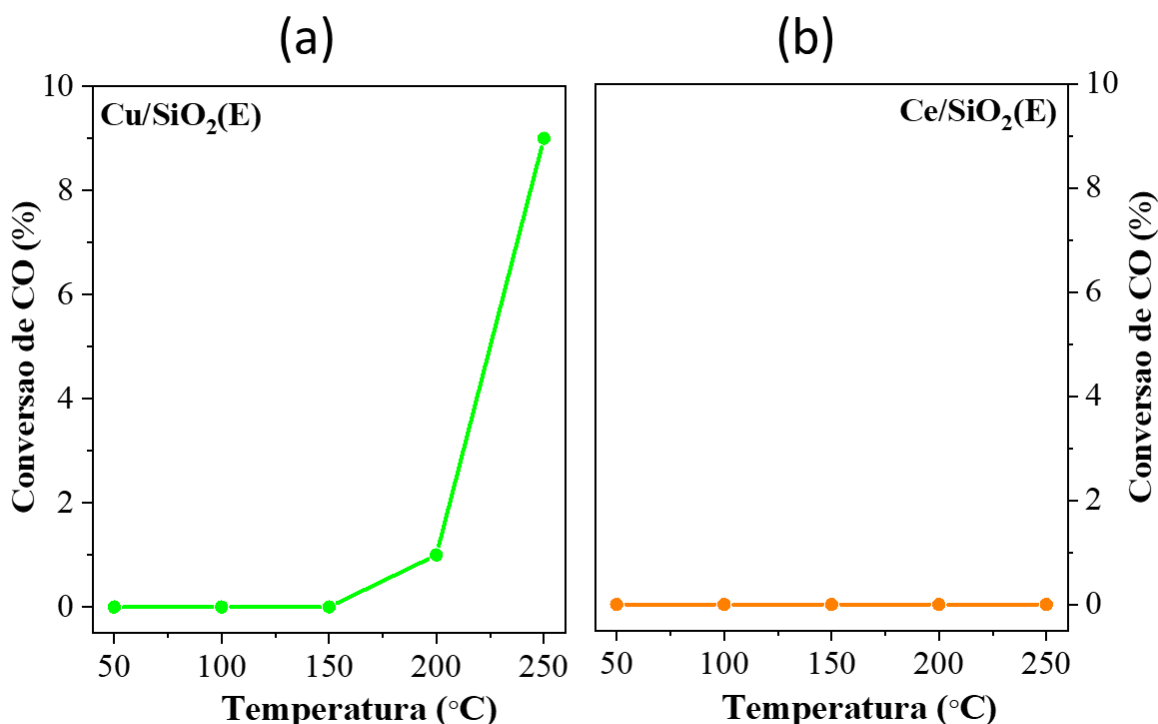
Figura 21 - Perfil de TPR- $\text{H}_2$  das amostras de  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$ ,  $3\text{Cu}/\text{SiO}_2(\text{E})$  e  $\text{Ce}/\text{SiO}_2(\text{E})$ .



Fonte: Autoria própria.

O desempenho dos catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E) foi avaliado na reação de PROX-CO, como mostra a Figura 22. A partir dos resultados, nota-se que os catalisadores apresentaram conversão de CO próximas de zero em toda faixa de temperatura (50-250 °C), exceto para o catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>(E), que apresentou um máximo de conversão de ~10% a 250 °C. Logo, o catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>(E) apresentou melhor desempenho em relação ao catalisador de Ce/SiO<sub>2</sub>(E).

Figura 22 - Conversão de CO (a) Cu/SiO<sub>2</sub> (b) Ce/SiO<sub>2</sub>(E).

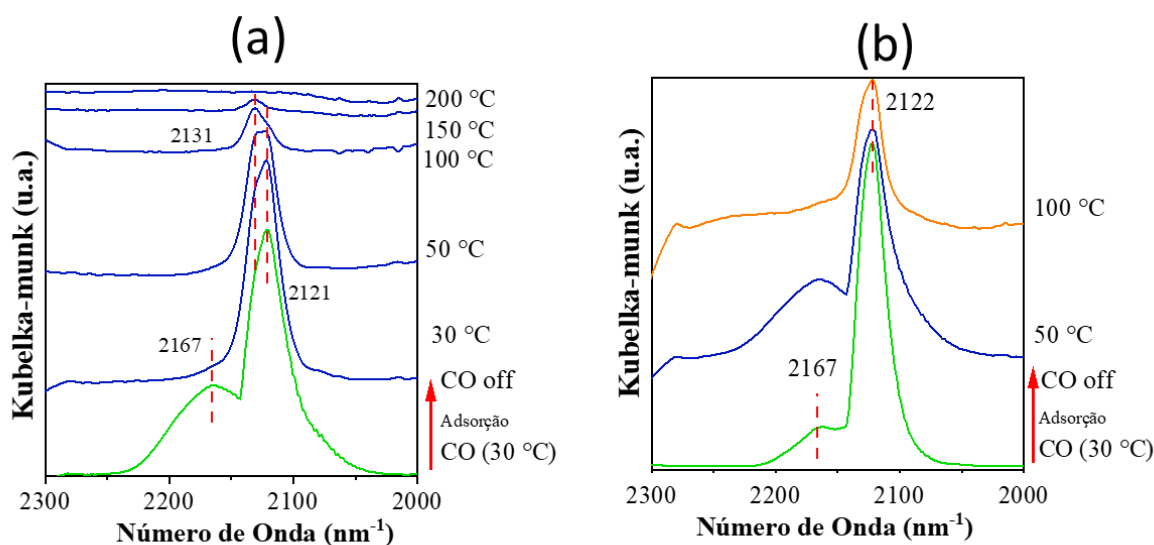


Fonte: Autoria própria.

Realizou-se o estudo de DRIFTS para o catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>(E) a fim de investigar as espécies de Cu ativo e relacionar com as espécies contidas nos catalisadores estudados na sessão 3.1.2. A Figura 23a mostra os espectros de IV durante a adsorção e dessorção de CO. Pode-se observar a presença de uma banda em 2.167 cm<sup>-1</sup>, referente ao CO gasoso, e outra, mais intensa, próxima a 2120 cm<sup>-1</sup>, banda frequentemente atribuída ao CO adsorvido em sítios de Cu<sup>+</sup>. Ao evacuar o sistema (CO off) na mesma temperatura de quimissorção (30 °C), nota-se que o CO foi adsorvido no Cu<sup>+</sup>. Observa-se também que com o aumento da temperatura (>150 °C), o CO foi totalmente dessorvido, logo o CO não está adsorvido irreversivelmente no Cu<sup>+</sup>.

Foi realizado o DRIFTS durante a reação de PROX-CO na temperatura de 100 °C, para avaliar o comportamento do cobre, Figura 23b . Durante a adsorção (30 °C) o catalisador apresentou uma banda em 2167  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao CO gasoso e outra banda em 2122  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser associadas as espécies de  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^0$ , como discutido anteriormente na sessão 3.1.2 (Figura 15). Em seguida, o sistema foi evacuado (retirou-se os gases:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) permanecendo apenas a corrente de  $\text{N}_2$  com a vazão total a 100 °C, a banda em 2167  $\text{cm}^{-1}$  referente ao CO gasoso foi desorvido, já a banda em torno de 2122  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a adsorção de CO em sítios de  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^0$  diminuiu sua intensidade, porém permaneceu adsorvido (estável), sugerindo que as espécies de  $\text{Cu}^+$  são sítios ativos durante a reação de PROX-CO (SMITH; KUMAR; SPIVEY, 2012). Estes resultados foram semelhantes aos catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) da sessão 4.2 .

Figura 23 - Espectros de DRIFTS in situ do catalisador 3Cu/SiO<sub>2</sub>(E) a) durante a adsorção/dessorção de CO b) reação de PROX-CO até 100 °C e após a evacuação (CO off).



Fonte: Autoria própria.

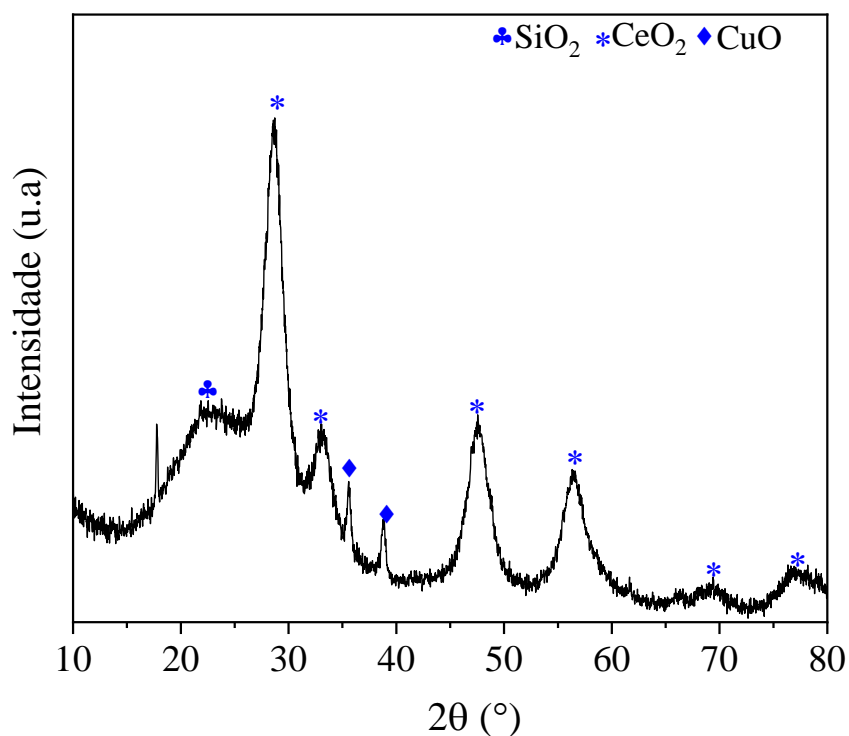
Levando em consideração a superioridade em termos de desempenho catalítico dos catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 5CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), 7CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), estudados anteriormente, esses resultados sugerem que somente o cobre ou cério suportado em sílica não apresenta um resultado catalítico satisfatório. Assim, é importante evidenciar, que o desempenho favorável dos catalisadores contendo cobre e cério é atribuído ao efeito sinérgico entre Cu e Ce na interface. O efeito sinérgico entre Cu e Ce promove a transferência de elétrons ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$

$\leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^{+}$ ), o que aumenta as vacâncias de oxigênio na superfície, enquanto que as espécies de  $\text{Cu}^{+}$  formadas pela interação entre  $\text{CuO}$  e  $\text{CeO}_2$  se tornam sítios ativos para adsorção de  $\text{CO}$  na reação de PROX-CO (LU et al., 2019; WANG et al., 2017; XU et al., 2019).

#### **4.4 Efeito da morfologia do suporte sobre o catalisador mais ativo: Sílica bastonete**

Após o estudo dos catalisadores suportados na morfologia esférica, variando o teor de cobre (3, 5 e 7% m/m) e mantendo 10% de cério nas amostras, notou-se que o catalisador mais ativo foi aquele com teor de cobre de 3% (m/m), o qual apresentou uma conversão de  $\text{CO}$  de ~80%. Deste modo, a próxima etapa deste trabalho foi estudar a influência da morfologia do suporte sobre o catalisador mais ativo e promissor estudado na sessão anterior 4.2.

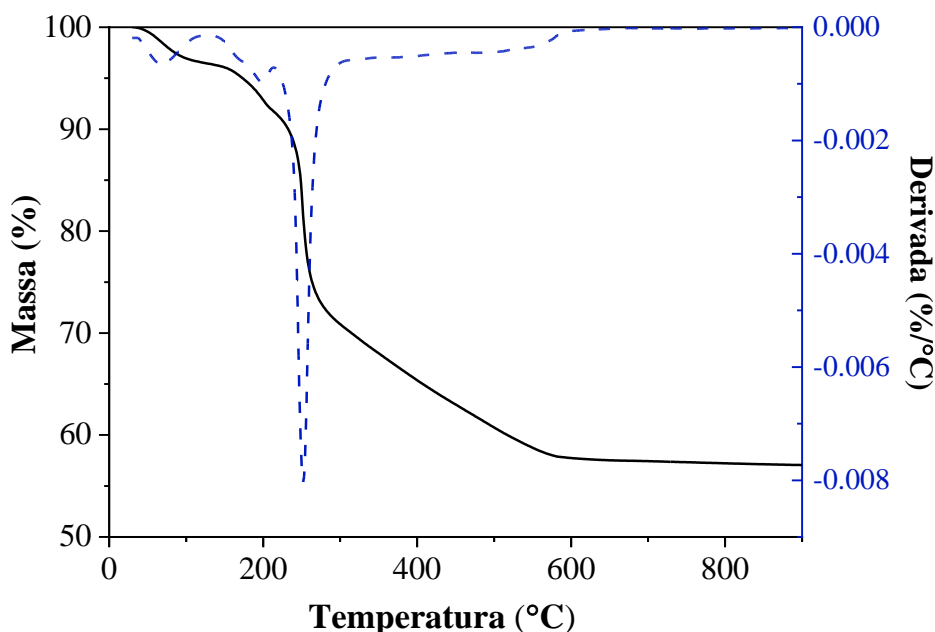
A Figura 24 mostra o DRX para o catalisador  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{B})$ . Pode observar a presença de um halo de difração em  $2\theta = 23^\circ$ , referente a estrutura da  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 41-1413), e picos em  $2\theta = 35^\circ$  e  $38^\circ$ , atribuídos a estrutura monoclínica do  $\text{CuO}$  (JCPDS 80-1268), e também picos em  $2\theta = 28,7^\circ$ ;  $33,1^\circ$ ;  $47,5^\circ$ ;  $56,5^\circ$ ;  $69,5^\circ$  e  $76,3^\circ$  relativos a estrutura cúbica do tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 68-5923). Este catalisador apresentou um perfil de difração semelhante aos obtidos para os catalisadores suportados em sílica com morfologia esférica, estudados anteriormente.

Figura 24: Difratoograma de raios X para os catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).

Fonte: Autoria própria.

A análise termogravimétrica da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) apresentada na Figura 25, é semelhante a dos outros catalisadores. A primeira perda de massa ocorre ao redor de 100 °C, a segunda perda em torno de 200 °C e por último a 250 °C. A primeira perda de massa é referente à remoção da água absorvida, enquanto que as duas últimas são referentes a decomposição dos percussores de nitrato e carbonato (PVP) utilizados na síntese dos materiais. Existe uma perda de massa até aproximadamente 550 °C, e após essa temperatura o catalisador não apresentou perdas significativas de massa. Portanto, concluiu-se que a temperatura de calcinação do material 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) poderia ser realizada a 550 °C (BAQER et al., 2018; CHITSAZ; JALILPOUR; FATHALILOU, 2013).

Figura 25 - Análise termogravimétrica da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).



Fonte: Autoria própria.

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada para estimar a área superficial específica do catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) e está apresentada na Tabela 6, juntamente com a área do suporte de sílica com morfologia bastonete, discutida anteriormente na sessão 4.1.

Tabela 6- Área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ) do suporte e do catalisador.

Amostra	$S_{B.E.T}$ (m <sup>2</sup> /g)
3CuCe/SiO <sub>2</sub> (E)	378
SiO <sub>2</sub> (B)	589

Fonte: Autoria própria.

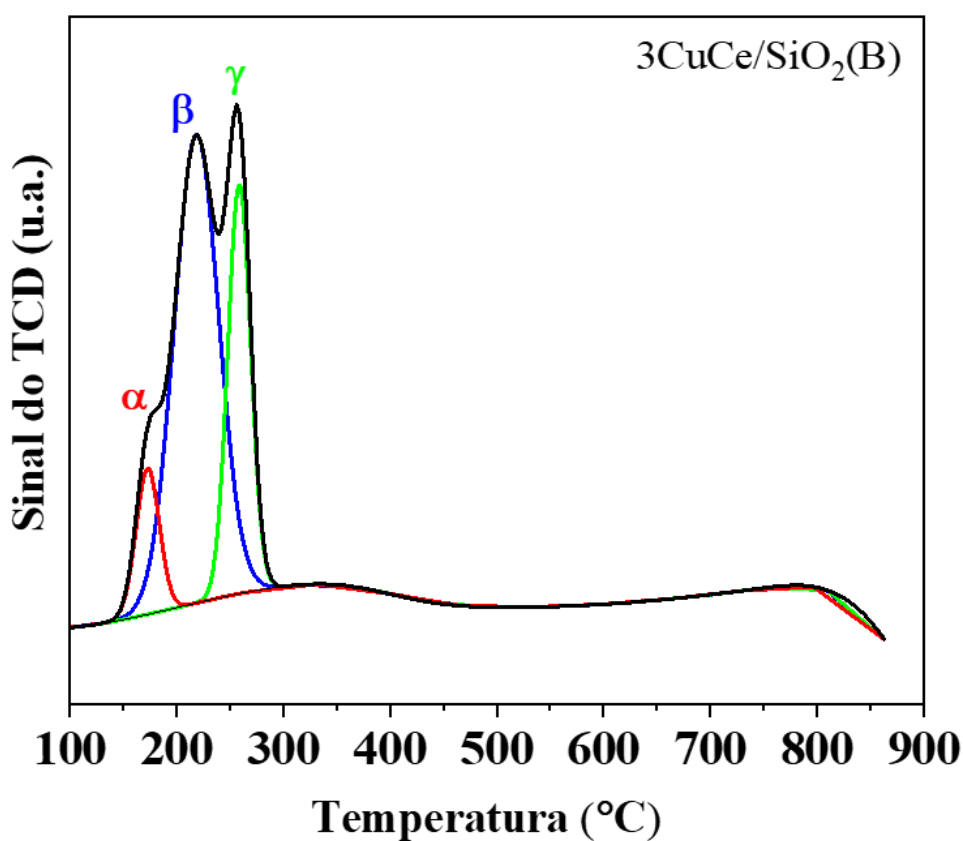
Analisando a área superficial do catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) (378 m<sup>2</sup>/g) observa-se que a adição dos metais (Cu e Ce) levou à diminuição da área em relação a área do suporte (589 m<sup>2</sup>/g), isso normalmente ocorre devido ao bloqueio dos poros após a impregnação dos metais (LAI et al., 2015).

A Figura 26 apresenta o perfil de TPR da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B). O perfil de TPR da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) apresentou três regiões de redução, a primeira ocorreu na temperatura de ~173 °C, a segunda em ~218 °C e por último em ~260 °C.



De acordo com a literatura, pode-se sugerir que o primeiro pico (pico  $\alpha$ ) está associado à redução de partículas de Cu menores e altamente dispersas em contato com  $\text{CeO}_2$ , e o segundo pico (pico  $\beta$ ) com a redução de partículas de Cu (aglomerados), mas também em contato com  $\text{CeO}_2$ . O terceiro pico em alta temperatura (pico  $\gamma$ ) foi atribuída à redução de aglomerados de CuO na superfície da sílica. Além desses picos de redução, ainda é possível observar outras duas regiões de redução em  $\sim 350^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ . Essas regiões respectivamente podem ser relacionadas a redução da céria superficial e céria bulk (ALVAREZ et al., 2018; MACIEL et al., 2012a; TISCORNIA et al., 2020).

Figura 26: Perfil de TPR- $\text{H}_2$  da amostra de  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{B})$ .



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Área do pico integrada do perfil de TPR-H<sub>2</sub> do catalisador através da função Gaussiana.

Amostra	Área integrada			r <sup>2</sup>
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
3CuCe/SiO <sub>2</sub> (B)	10,11% (1,73 u.a.)	62,13% (10,67 u.a.)	27,74% (4,76 u.a.)	0,9988

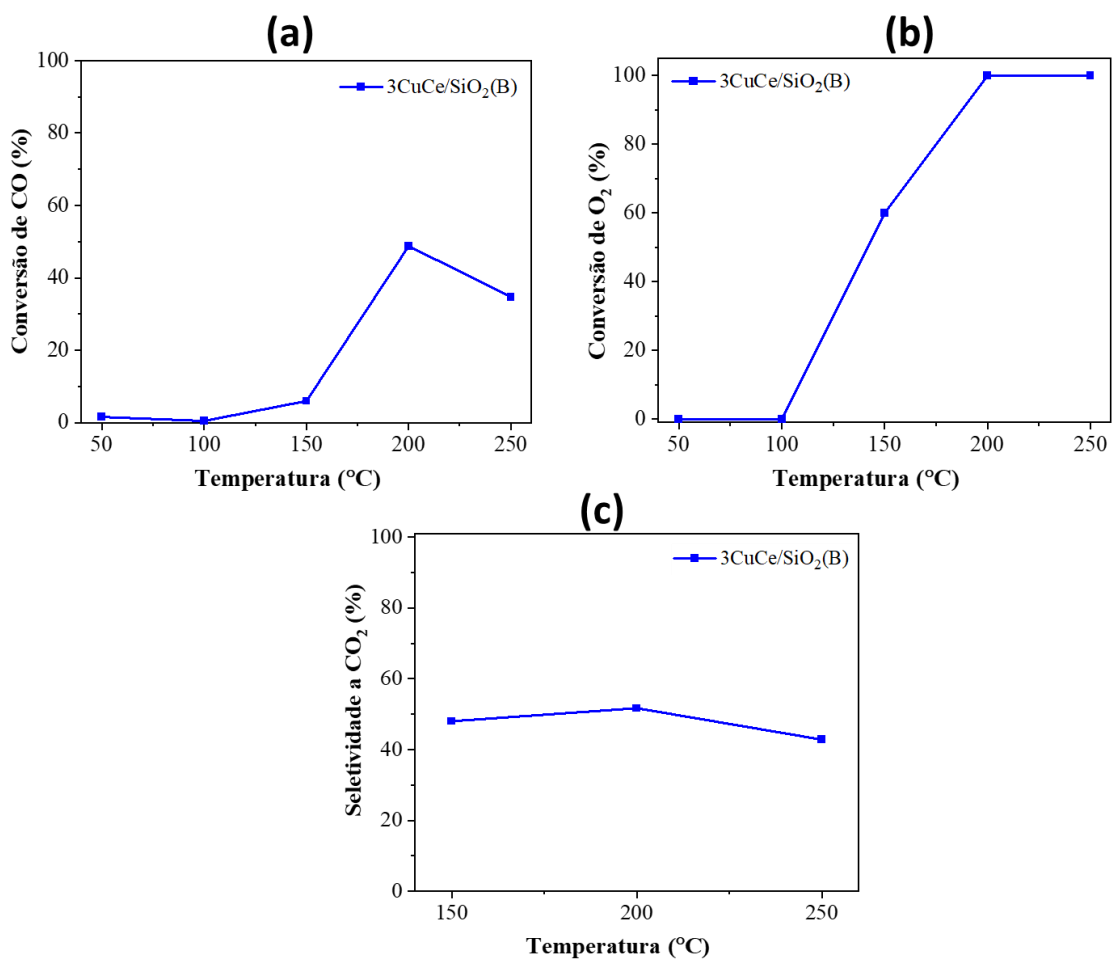
(%) porcentagem de cada pico

Fonte: Autoria própria.

O desempenho catalítico da amostra 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) na reação de PROX-CO está mostrado na Figura 27. A conversão de CO iniciou-se em 150 °C, atingindo o valor máximo de conversão em 49% na temperatura de 200 °C. A partir desta temperatura houve a diminuição da conversão de CO para 35%, a 250 °C. No entanto, a conversão de O<sub>2</sub> aumentou a partir de 100 °C até a temperatura de 250 °C. Este comportamento sugere que em temperaturas mais altas, acima de 200 °C, ocorre a reação competitiva e indesejada de oxidação do hidrogênio, que é favorecida em temperaturas acima de 150 °C (CAPUTO; PIRONE; RUSSO, 2006). Logo, a seletividade para CO<sub>2</sub> também diminuiu com o aumento da temperatura e a seletividade máxima foi de aproximadamente 52% em 200 °C. Comparando os resultados de conversão de CO e O<sub>2</sub> e a seletividade a CO<sub>2</sub>, a temperatura para um melhor desempenho catalítico foi 200 °C.

A partir dos resultados obtidos com o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B), pode-se analisar a influência da morfologia do suporte correlacionando estes resultados com aqueles obtidos para o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E). Uma vez que foram utilizados na síntese os mesmos teores de Cu e Ce, modificando apenas a morfologia da sílica (SiO<sub>2</sub>), esférica (E) ou bastonete (B).

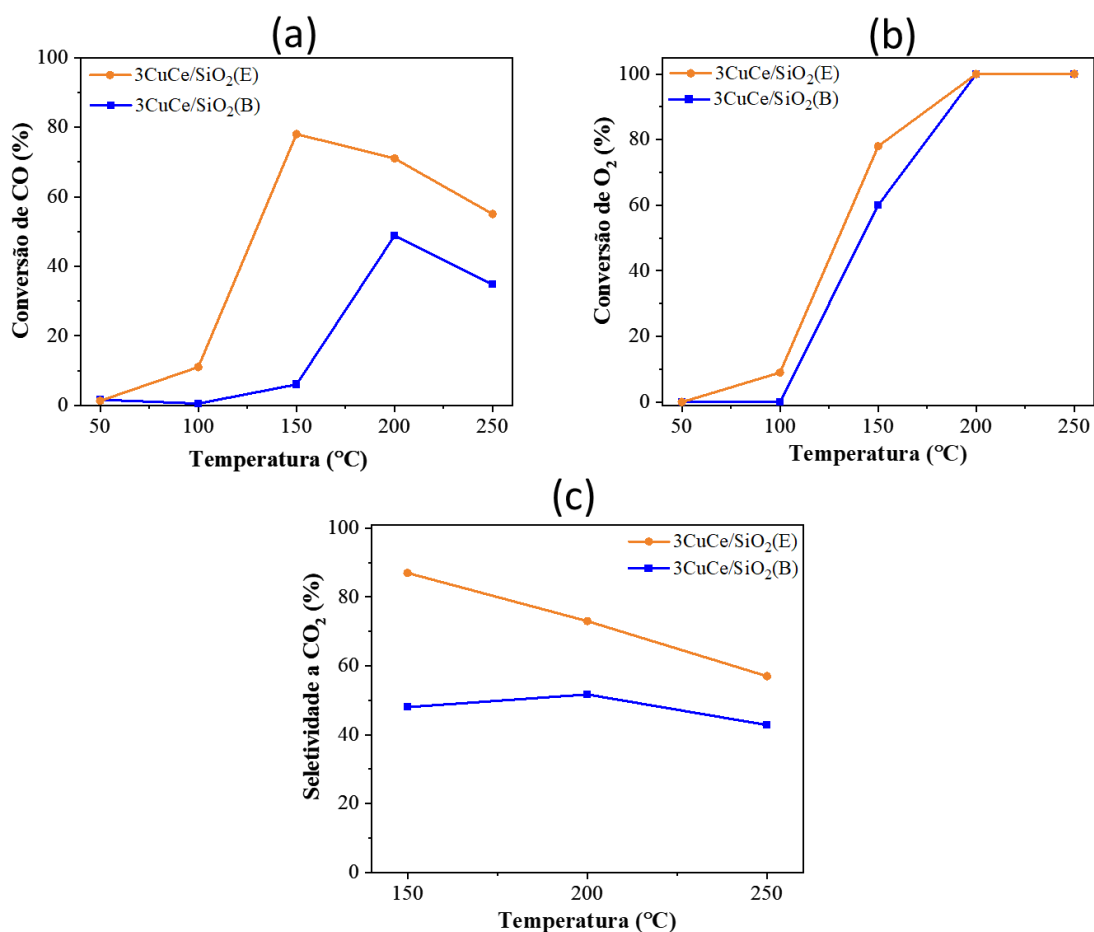
Figura 27- (a) Conversão de CO (b) conversão de O<sub>2</sub> e (c) seletividade para CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

Analisando os ensaios catalíticos na faixa de temperatura estudada (50-250 °C, observa-se que o material suportado em sílica esférica, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), apresentou melhor desempenho quando comparado ao material 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) em todas as temperaturas (Figura 28). O catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) alcançou valores de 78 % de conversão de CO, enquanto que o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) apresentou conversão máxima de CO de 49 %.

Figura 28 - (a) Conversão de CO (b) conversão de O<sub>2</sub> e (C) seletividade para CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

A fim de investigar a influência da morfologia do suporte nestes catalisadores, foi realizada a medida da dispersão e área metálica nestes materiais. A Tabela 8 apresenta a área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre ( $D_{Cu}$ ) dos catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B). Os catalisadores 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) e 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) exibiram áreas metálicas de 42 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 28 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. O catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) também apresentou dispersão de Cu maior em relação ao catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) (91% e 61%, respectivamente).

Observa-se que as duas amostras com o mesmo teor de cobre e cério apresentaram valores diferentes de área superficial metálica e dispersão de Cu. Isto sugere que a morfologia do suporte (SiO<sub>2</sub>) influenciou na dispersão das espécies de Cu no material e na área metálica.

Tabela 8 - Área superficial metálica e dispersão do cobre ( $D_{Cu}$ ) das amostras de  $3CuCe/SiO_2(B)$  e  $3CuCe/SiO_2(E)$ .

Amostra	ASM ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$D_{Cu}$ (%)
$3CuCe/SiO_2(B)$	28	61
$3CuCe/SiO_2(E)$	42	91

Fonte: Autoria própria.

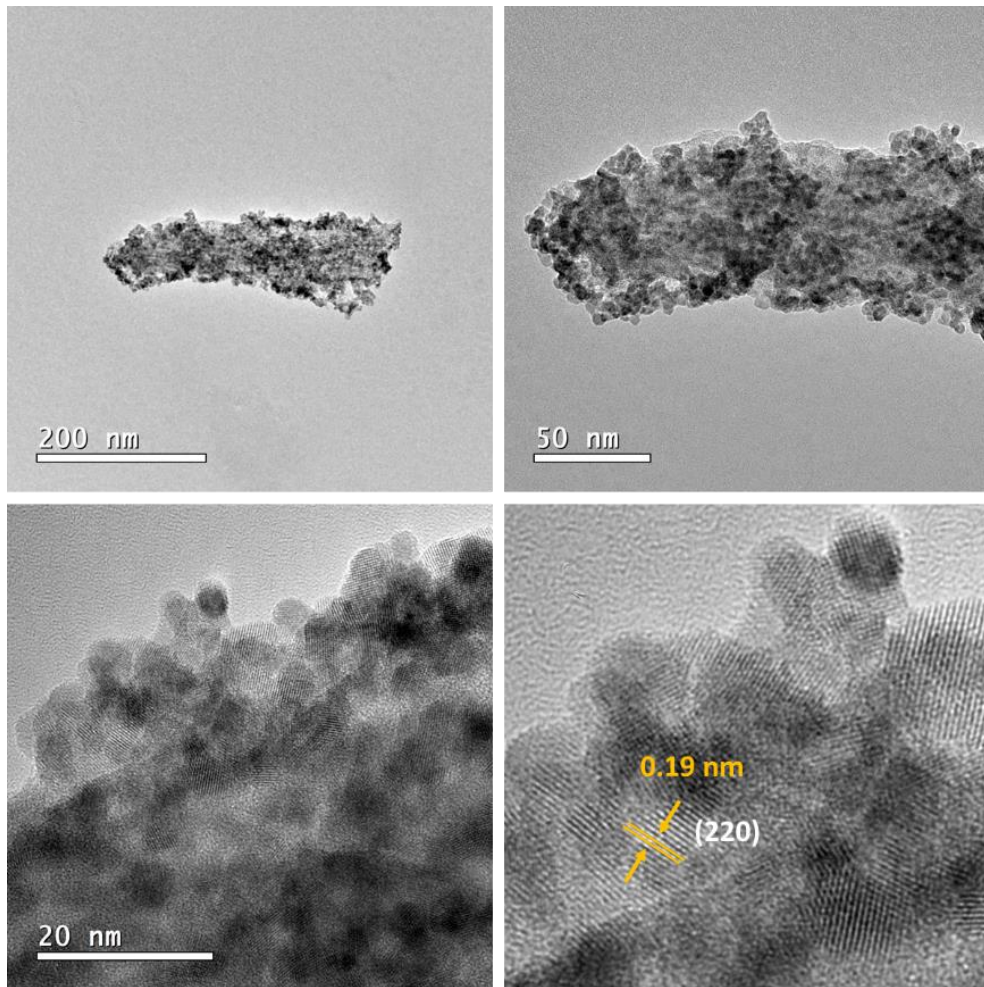
A dispersão de espécies de cobre é um fator importante, que influencia no desempenho catalítico dos catalisadores de  $CuO$  e  $CeO_2$ . De acordo com a literatura, uma maior dispersão de  $CuO$ , poderia adsorver  $CO$  mais facilmente na presença de  $H_2$  e exibir melhor desempenho na reação de PROX-CO (MENG et al., 2012). Assim, o melhor desempenho catalítico do catalisador  $3CuCe/SiO_2(E)$  pode ser atribuído à maior área metálica e à maior dispersão de cobre em relação ao catalisador  $3CuCe/SiO_2(B)$ .

A diferença de morfologia mostrou influência na atividade catalítica e seletividade, sugerindo que a morfologia do suporte influenciou diretamente na disposição dos metais ( $Cu$  e  $Ce$ ), quando impregnados na sua superfície, facilitando ou dificultando a aglomeração de partículas na superfície dos catalisadores.

A influência da morfologia no desempenho catalítico pode estar associada a uma maior exposição dos planos cristalinos da céria em interação com o cobre. Logo, a melhor atividade do catalisador  $3CuCe/SiO_2(E)$  em relação ao  $3CuCe/SiO_2(B)$ , pode ser atribuída à uma melhor distribuição de sítios ativos na interface metal-suporte. Outro fator a ser considerado é a capacidade do  $CeO_2$  em estabilizar o  $CuO$  disperso, como sugere os dados de área metálica e dispersão do cobre no material  $3CuCe/SiO_2(E)$  (GAWADE; MIRKELAMOGLU; OZKAN, 2010; JING et al., 2020; LIU et al., 2019).

O catalisador  $3CuCe/SiO_2(B)$  também foi avaliado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), na Figura 29, nota-se que o catalisador apresentou morfologia característica de bastonete. A fim de investigar este material, as micrografias foram estudadas utilizando o programa ImageJ, através da transformada de Fourier (FFT, do inglês *Fast Fourier Transform*), que permitiu determinar os planos cristalinos referente a céria. Foram encontrados nanopartículas com espaçamento entre os planos de 0,19 nm. Estes valores são associados ao plano cristalográfico (220) da céria (JCPDS 68-5923) (AFZAL; QUAN; LU, 2019).

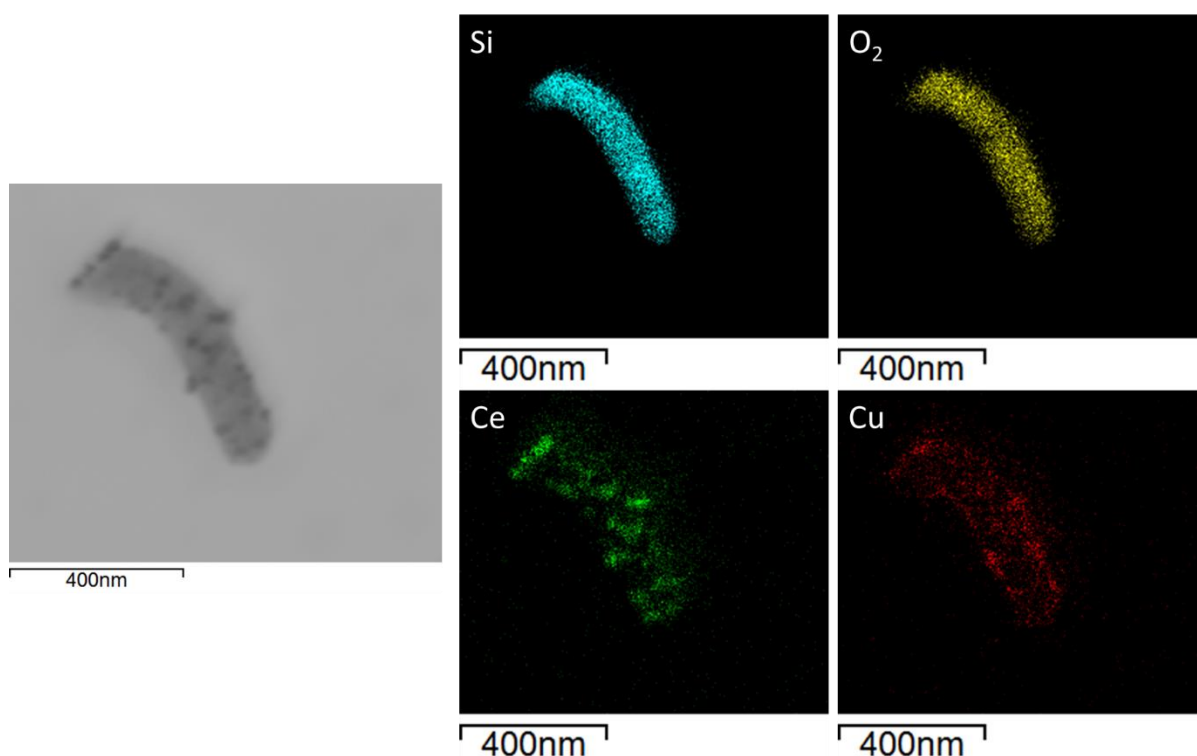
Figura 29 - Imagem da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).



Fonte: Autoria própria.

Foi realizado o mapeamento dos elementos químicos do cobre, cério e, conseqüentemente, a sílica por energia dispersiva. Os resultados (Figura 30) mostram que, houve uma distribuição homogênea desses elementos. Também é possível observar que existem regiões com maior intensidade da cor verde, referente ao cério, o que sugere que pode ter ocorrido aglomerações dos cristais de óxido de cério nessas regiões. A composição de cobre e céria no catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B), mostrou valores próximos do valor nominal esperado (3% Cu e 10% Ce m/m) e são apresentados na Tabela 9.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para o catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Análise elementar do catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B).

Elemento	Composição (%)
O K	46,37
Si K	38,23
Cu K	3,46
Ce L	11,94

Fonte: Autoria própria.

Como discutido anteriormente, a influência do suporte no desempenho catalítico, pode estar relacionado aos diferentes planos cristalinos da céria em interação com o cobre. A partir do MET foi possível observar que o material 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(B) apresentou planos de cristais (220), diferente do material 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) (111). Assim, a maior atividade catalítica do material 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E) poderia ser explicada pela exposição dos planos de cristais (111), que são mais estáveis termodinamicamente, apesar de serem menos reativos. Além disso, a energia necessária para a formação de vacâncias de oxigênio na superfície da céria (111), relacionada a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) do material, é maior nesta

superfície, melhorando suas propriedades redox. Além da fase da céria (111), pode-se sugerir que a presença de defeitos e imperfeições no suporte de sílica esférica pode ser responsável por uma maior dispersão dos metais no suporte, favorecendo um melhor desempenho catalítico (DEORI et al., 2013; YAO et al., 2014).

Portanto, pode-se sugerir que a morfologia dos suportes influenciou no desempenho da reação, devido aos diferentes planos cristalinos expostos na superfície dos suportes, que podem ter influenciado nas propriedades de adsorção/dessorção das espécies de CO na reação de PROX-CO.



## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o método de Stöber modificado foi eficiente para sintetizar os suportes de sílicas com morfologia em esfera e bastonete.

O catalisador com menor teor de cobre, 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), apresentou melhor desempenho catalítico quando comparado aos catalisadores contendo 5% e 7% (m/m) de cobre. Este catalisador apresentou elevada conversão de CO na temperatura de 150 °C, próxima a conversão de equilíbrio, e uma seletividade considerável para o CO<sub>2</sub>. A boa atividade deste catalisador pode ser devido ao pequeno tamanho das partículas de cobre, maior dispersão e maior interação com a céria. Além disso, foi evidenciado através da técnica de DRIFTS que o Cu<sup>+</sup> é um dos sítios ativos da reação para os três catalisadores.

A partir dos materiais Cu/SiO<sub>2</sub>(E) e Ce/SiO<sub>2</sub>(E) conclui-se que a interação entre cobre e cério implica em materiais mais eficientes, seletivos e estáveis. Isto está relacionada ao efeito sinérgico entre Cu e Ce, onde o CuO fornece locais ativos para a adsorção de CO e o CeO<sub>2</sub> fornece oxigênio ativo, para oxidar o CO.

A sílica com diferentes morfologias (esferas e bastonetes) foi sintetizada e utilizada como suporte para reação de PROX-CO. O catalisador 3CuCe/SiO<sub>2</sub>(E), suportado na morfologia esférica foi o melhor entre os dois catalisadores estudados em relação à atividade catalítica. A partir das técnicas de caracterização, concluiu-se que essa diferença no desempenho catalítico pode estar associada aos defeitos e imperfeições no suporte de esfera, que influenciou na dispersão do CuO em contato com a céria e ainda favoreceu a interação metal-suporte.

## 6 PERSPECTIVAS

Para trabalhos futuros podem ser considerados:

- Analisar o catalisador  $3\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{B})$  por DRIFTS in situ sob condições de PROX-CO.
- Sintetizar o catalisador de  $\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{B})$ , variando o teor de cobre baseado no catalisador  $\text{CuCe}/\text{SiO}_2(\text{E})$  suportado em morfologia esférica.
- Avaliar os catalisadores na reação de PROX-CO em diferentes condições operacionais, a fim de otimizar o sistema para uma maior seletividade ao produto de interesse.

## 7 REFERÊNCIAS

AFZAL, S.; QUAN, X.; LU, S. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 248, p. 526–537, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.010>. Acesso em: 16 maio. 2021.

ÁGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 343, n. 1–2, p. 16–24, 2008. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.015.

ALI, S.; CHEN, L.; YUAN, F.; LI, R.; ZHANG, T.; BAKHTIAR, S. H.; LENG, X.; NIU, X.; ZHU, Y. Synergistic effect between copper and cerium on the performance of Cu<sub>x</sub>-Ce<sub>0.5-x</sub>-Zr<sub>0.5</sub> (x = 0.1–0.5) oxides catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 210, n. 3, p. 223–234, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.065. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.065>. Acesso em: 01 nov. 2020.

ALIBE, I. M.; MATORI, K. A.; SIDEK, H. A. A.; YAAKOB, Y.; RASHID, U.; ALIBE, A. M.; ZAID, M. H. M.; KHIRI, M. Z. A. Effects of calcination holding time on properties of wide band gap willemite semiconductor nanoparticles by the polymer thermal treatment method. **Molecules**, Basel, v. 23, n. 4, p. 1–18, 2018. DOI: 10.3390/molecules23040873.

ALLA, S. K.; VERMA, A. D.; KUMAR, V.; MANDAL, R. K.; SINHA, I.; PRASAD, N. K. Solvothermal synthesis of CuO-MgO nanocomposite particles and their catalytic applications. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 66, p. 61927–61933, 2016. DOI: 10.1039/c6ra03762c.

ALVAREZ, P.; AGUILA, G.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Thermal stability of the Cu-CeO<sub>2</sub> interface on silica and alumina, and its relation with activity in the oxidation reaction of CO and the decomposition of N<sub>2</sub>O. **Journal of the Chilean Chemical Society**, Concepcion, v. 63, n. 3, p. 4102–4108, 2018. DOI: 10.4067/s0717-97072018000304102.

ASTUDILLO, J.; ÁGUILA, G.; DÍAZ, F.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Study of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts supported on SiO<sub>2</sub> on the low-temperature oxidation of CO. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 381, n. 1–2, p. 169–176, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.04.004.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; MATRALIS, H. K.; BATISTA, Jurka; HOCEVAR, Stanko. CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Letters**, New York, v. 73, n. 1, p. 33–40, 2001. DOI: 10.1023/A:1009013029842.

AYASTUY, J. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GIL-RODRÍGUEZ, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. Selective CO oxidation over CeXZr<sub>1-X</sub>O<sub>2</sub>-supported Pt catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 116, n. 3, p. 391–399, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.074.

BAQER, A. A.; MATORI, K. A.; AL-HADA, N. M.; SHAARI, A. H.; KAMARI, H. Mohamed; SAION, Elias; CHYI, Josephine Liew Ying; ABDULLAH, Che Azurahaman Che. Synthesis and characterization of binary  $(\text{CuO})_{0.6}(\text{CeO}_2)_{0.4}$  nanoparticles via a simple heat treatment method. **Results in Physics**, [S. l.], v. 9, p. 471–478, 2018. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.02.079. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.079>. Acesso em: 05 maio. 2021.

BÉJAOU, M.; ELMHAMDI, A.; PASCUAL, L.; PÉREZ-BAILAC, P.; NAHDI, K.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Preferential oxidation of CO over  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{M/CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Co}, \text{Cu}$  or  $\text{Zr}$ ) catalysts. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021. DOI: 10.3390/catal11010015.

BION, N.; EPRON, F.; MORENO, M.; MARIÑO, F.; DUPREZ, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks. **Topics in Catalysis**, New York, v. 51, n. 1–4, p. 76–88, 2008. DOI: 10.1007/s11244-008-9116-x.

CAPUTO, T.; PIRONE, R.; RUSSO, G. Supported  $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  catalysts for the preferential oxidation of CO in  $\text{H}_2$ -rich gases. **Kinetics and Catalysis**, Moscow, v. 47, n. 5, p. 756–764, 2006. DOI: 10.1134/S0023158406050156.

CARVALHO, D. R. **Catalisadores nanoestruturados de platina em céria aplicados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO)**. 2018. 109 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/330916>. Acesso em: 14 set. 2020.

CHIN, S. Y.; ALEXEEV, O. S.; AMIRIDIS, M. D. Preferential oxidation of CO under excess  $\text{H}_2$  conditions over Ru catalysts. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 286, n. 2, p. 157–166, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.02.031.

CHITSAZ, A.; JALILPOUR, M.; FATHALILOU, M. Effects of PVP and CTAB surfactants on the morphology of cerium oxide nanoparticles synthesized via co-precipitation method. **International Journal of Materials Research**, Muenchen, v. 104, n. 5, p. 511–514, 2013. DOI: 10.3139/146.110927.

DE ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M. C. Environmental friendly dopant for the high-temperature shift catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 62, n. 2–3, p. 201–207, 2000. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00421-1.

DEORI, K.; GUPTA, D.; SAHA, B.; AWASTHI, S. K.; DEKA, S. Introducing nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  as heterogeneous environmental friendly catalyst for the aerobic oxidation of para-xylene to terephthalic acid in water. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 1, n. 24, p. 7091–7099, 2013. DOI: 10.1039/c3ta01590d.

DI BENEDETTO, A.; LANDI, G.; LISI, L. Improved CO-PROX performance of  $\text{CuO/CeO}_2$  catalysts by using nanometric ceria as support. **Catalysts**, Basel, v. 8, n. 5, p. 1–19, 2018. DOI: 10.3390/catal8050209.

DINCER, I. Hydrogen and fuel cell technologies for sustainable future. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, Zarqa, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2008.

Disponível em:

<http://www.doaj.org/doaj?func=openurl&issn=19956665&date=2008&volume=2&issue=1&spage=1&genre=article>. Acesso em: 07 abr. 2021.

DU, L.; WANG, W.; YAN, H.; WANG, X.; JIN, Z.; SONG, Q.; SI, R.; JIA, C. Copper-ceria sheets catalysts: effect of copper species on catalytic activity in CO oxidation reaction. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 35, n. 12, p. 1186–1196, 2017. DOI: 10.1016/j.jre.2017.04.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.04.005>.

EDWARDS, P. P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, W. I. F. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences**, London, v. 365, n. 1853, p. 1043–1056, 2007. DOI: 10.1098/rsta.2006.1965.

EPLING, W. S.; CHEEKATAMARLA, P. K.; LANE, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-containing streams. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 93, n. 1, p. 61–68, 2003. DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00109-2.

FU, Q.; WEBER, A.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water-gas shift. **Catalysis Letters**, New York, v. 77, n. 1–3, p. 87–95, 2001. DOI: 10.1023/A:1012666128812.

GAWADE, P.; MIRKELAMOGLU, B.; OZKAN, U. S. The role of support morphology and impregnation medium on the water gas shift activity of ceria-supported copper catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 42, p. 18173–18181, 2010. DOI: 10.1021/jp104715w.

GÓMEZ-CORTÉS, A.; MÁRQUEZ, Y.; ARENAS-ALATORRE, J.; DÍAZ, G. Selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over high-surface area CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133–135, n. 1–4, p. 743–749, 2008. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.083.

GONG, X.; LIU, B.; KANG, B.; XU, G.; WANG, Q.; JIA, Ch.; ZHANG, J. Boosting Cu-Ce interaction in Cu<sub>x</sub>O/CeO<sub>2</sub> nanocube catalysts for enhanced catalytic performance of preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 436, p. 90–99, 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.04.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.013>. Acesso em: 22 out. 2020.

GURBANI, A.; AYASTUY, J. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by various methods: comparative study of redox properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 35, n. 20, p. 11582–11590, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.045.

HERNÁNDEZ, W. Y.; CENTENO, M. A.; ROMERO-SARRIA, F.; IVANOVA, S.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J. A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 157, n. 1–4, p. 160–165, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.010.

HERNÁNDEZ, W. Y.; CENTENO, M. A.; IVANOVA, S.; ELOY, P.; GAIGNEAUX, E. M.; ODRIEZOLA, J. A. Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 123–124, p. 27–35, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.024>. Acesso em: 15 out. 2020.

HÖÖK, M.; TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-a review. **Energy Policy**, London, v. 52, p. 797–809, 2013. DOI: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.

HOSSAIN, S. T. **Synthesis and kinetic study of CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> supported CuO catalysts for CO oxidation**. 2018. Tese (Doutorado) - Youngstown State University, Youngstown, 2018.

HOSSAIN, S. T.; ALMESNED, Y.; ZHANG, K.; ZELL, E. T.; BERNARD, D. T.; BALAZ, S.; WANG, R. Support structure effect on CO oxidation: a comparative study on SiO<sub>2</sub> nanospheres and CeO<sub>2</sub> nanorods supported CuO catalysts. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 428, p. 598–608, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.199.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 57, p. 850–866, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.112. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>. Acesso em 22 out. 2020.

JIA, A. P.; JIANG, S. Y.; LU, J. Q.; LUO, M. F. Study of catalytic activity at the CuO-CeO<sub>2</sub> interface for CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 49, p. 21605–21610, 2010. DOI: 10.1021/jp108556u.

JING, P.; GONG, X.; LIU, B.; ZHANG, J. Recent advances in synergistic effect promoted catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 10, n. 4, p. 919–934, 2020. DOI: 10.1039/c9cy02073j.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009. DOI: 10.1016/j.rser.2009.04.004.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 44, n. 41, p. 17883–17905, 2015. DOI: 10.1039/c5dt02964c.

LAGUNA, O. H.; DOMÍNGUEZ, M. I.; ORAÁ, S.; NAVAJAS, A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; CENTENO, M. A.; MONTES, M.; ODRIEZOLA, J. A. Influence of the O<sub>2</sub>/CO ratio and the presence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the feed-stream during the preferential oxidation of CO (PROX) over a CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-coated microchannel reactor. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 203, p. 182–187, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.021>. Acesso em 19 maio. 2021.

LAI, S.; MENG, D.; ZHAN, W.; GUO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, Z.; LU, G. The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and in situ surface reaction for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 110, p. 90235–90244, 2015. DOI: 10.1039/c5ra12505g.

LI, C.; YANG, Y.; REN, W.; WANG, J.; ZHU, T.; XU, W. Effect of Ce doping on catalytic performance of Cu/TiO<sub>2</sub> for CO oxidation. **Catalysis Letters**, New York, v. 150, n. 7, p. 2045–2055, 2020. DOI: 10.1007/s10562-020-03130-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03130-1>. Acesso em 28 abr. 2021.

LIU, Y.; FU, Q.; STEPHANOPOULOS, M. F. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 93–95, p. 241–246, 2004. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.049.

LIU, Z.; LI, J.; BUETTNER, M.; RANGANATHAN, R. V.; UDDI, M.; WANG, R. Metal-support interactions in CeO<sub>2</sub> - and SiO<sub>2</sub> -supported cobalt catalysts: effect of support morphology, reducibility, and interfacial configuration. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 11, n. 18, p. 17035–17049, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b02455.

LOU, Y.; LIU, J. A highly active Pt-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for preferential oxidation of CO in excess of H<sub>2</sub> with a wide operation temperature window. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 53, n. 64, p. 9020–9023, 2017. DOI: 10.1039/c7cc03787b.

LU, J.; WANG, J.; ZOU, Q.; HE, D.; ZHANG, L.; XU, Z.; HE, S. Doping effect over Cu/Ce-based catalyst for carbon monoxide preferential oxidation. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 3, p. 2177–2195, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.8b04035.

LUO, J.; CHU, W.; XU, H.; JIANG, C.; ZHANG, T. Low-temperature CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts: effect of CeO<sub>2</sub> content and carrier porosity. **Journal of Natural Gas Chemistry**, New York, v. 19, n. 4, p. 355–361, 2010. DOI: 10.1016/S1003-9953(09)60088-8.

MACIEL, C. G.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 2, p. 747–753, 2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.061.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. F.; HIROOKA, M. I.; BELGACEM, M. N.; ASSAF, J. M. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for PROX-CO reaction. **Fuel**, Oxford, v. 97, p. 245–252, 2012. a. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.004.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. F.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Study of CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 431–432, p. 25–32, 2012. b. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.04.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.004>. Acesso em 28 abr. 2021.

MARCOS, F. C. F.; LIN, L.; BETANCOURT, L. E.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A.; ASSAF, J. M.; GIUDICI, R.; ASSAF, E. M. Insights into the methanol synthesis mechanism via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of surfactant/Cu-Zn-Zr molar ratio. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Amsterdam, v. 41, n. May, 2020. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101215.

MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 16, n. 5, p. 3024–3033, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>. Acesso em 29 jul. 2020.

MENG, M.; LIU, Y.; SUN, Z.; ZHANG, L.; WANG, X. Synthesis of highly-dispersed CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 37, n. 19, p. 14133–14142, 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.075. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.075>. Acesso em 12 maio. 2021.

MIRANDA CRUZ, A. R.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. New insights about the effect of the synthesis method on the CuO/CeO<sub>2</sub> redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 242, p. 272–278, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.04.074. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.074>. Acesso em 26 abr. 2021.

MIRANDA CRUZ, A. R.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Active copper species of co-precipitated copper-ceria catalysts in the CO-PROX reaction: an in situ XANES and DRIFTS study. **Catalysis Today**, Amsterdam, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.09.007. In press.

MISHRA, A.; PRASAD, R. A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, Semarang, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2011. DOI: 10.9767/bcrec.6.1.191.1-14.

NOONEY, R. I.; THIRUNAVUKKARASU, D.; YIMEI, C.; JOSEPHS, R.; OSTAFIN, A. E. Synthesis of nanoscale mesoporous silica spheres with controlled particle size. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n. 11, p. 4721–4728, 2002. DOI: 10.1021/cm0204371.

REIS, C. G. M.; ALMEIDA, K. A.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M. CO preferential oxidation reaction aspects in a nanocrystalline CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 344, n. October 2018, p. 124–128, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.037. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.037>. Acesso em 22 out. 2020.

SAGAR, G. V.; RAO, P. V. R.; SRIKANTH, C. S.; CHARY, K. V. R. Dispersion and reactivity of copper catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 28, p. 13881–13888, 2006. DOI: 10.1021/jp0575153.



SENANAYAKE, S. D.; PAPPOE, N. A.; NGUYEN-PHAN, T. D.; LUO, S.; LI, Y.; XU, W.; LIU, Z.; ANSELAGE, K. M.; JOHNSTON-PECK, A. C.; FRENKEL, A. I.; HECKLER, I.; STACCHIOLA, D.; RODRIGUEZ, J. A. Interfacial Cu<sup>+</sup> promoted surface reactivity: carbon monoxide oxidation reaction over polycrystalline copper–titania catalysts. **Surface Science**, Amsterdam, v. 652, p. 206–212, 2016. DOI: 10.1016/j.susc.2016.02.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2016.02.014>. Acesso em 26 abr. 2021.

SHI, J. W.; WANG, Y.; DUAN, R.; GAO, C.; WANG, B.; HE, C.; NIU, C. The synergistic effects between Ce and Cu in Cu : Y Ce 1- y W 5 O x catalysts for enhanced NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> tolerance. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 9, n. 3, p. 718–730, 2019. DOI: 10.1039/c8cy01949e.

SIRICHAIPRASERT, K.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; PONGSTABODEE, S. Selective oxidation of CO to CO<sub>2</sub> over Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 32, n. 7, p. 915–926, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.060.

SMITH, M. L.; CAMPOS, A.; SPIVEY, J. J. Reduction processes in Cu/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, and CuCo/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 182, n. 1, p. 60–66, 2012. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.07.026.

SMITH, M. L.; KUMAR, N.; SPIVEY, J. J. CO adsorption behavior of Cu/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, and CuCo/SiO<sub>2</sub> catalysts studied by in situ DRIFTS. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, n. 14, p. 7931–7939, 2012. DOI: 10.1021/jp301197s.

SONI, Y.; ERUMPUKUTHICAL ASHOK KUMAR, A.; NAYAK, C.; DEEPAK, F. L.; VINOD, C. P. A convenient route for Au@Ti-SiO<sub>2</sub> nanocatalyst synthesis and its application for room temperature CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 121, n. 9, p. 4946–4957, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10202.

SUBRAMANIAN, N. D.; KUMAR, C. S. S. R.; WATANABE, K.; FISCHER, P.; TANAKA, R.; SPIVEY, J. J. A DRIFTS study of CO adsorption and hydrogenation on Cu-based core-shell nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 2, n. 3, p. 621–631, 2012. DOI: 10.1039/c2cy00413e.

SUN, J.; YU, J.; MA, Q.; MENG, F.; WEI, X.; SUN, Y.; TSUBAKI, N. Freezing copper as a noble metal–like catalyst for preliminary hydrogenation. **Science Advances**, Washington, v. 4, n. 12, p. 0–10, 2018. DOI: 10.1126/sciadv.aau3275.

SUN, J.; WANG, Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 4, p. 1078–1090, 2014. DOI: 10.1021/cs4011343.

TANG, C.; SUN, J.; YAO, X.; CAO, Y.; LIU, L.; GE, C.; GAO, F.; DONG, L. Efficient fabrication of active CuO-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts for preferential oxidation of CO by solid state impregnation. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 146, p. 201–212, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.060. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.060>. Acesso em 22 out. 2020.

- TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: redox features and catalytic behaviors. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 288, n. 1–2, p. 116–125, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.04.024.
- TISCORNIA, I. S.; LACOSTE, A. M.; GÓMEZ, L. E.; BOIX, A. V. CuO–CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coating on ceramic monolith: effect of the nature of the catalyst support on CO preferential oxidation in a H<sub>2</sub>-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 45, n. 11, p. 6636–6650, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.126.
- VAZQUEZ, N. I.; GONZALEZ, Z.; FERRARI, B. A.; CASTRO, Y. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Barcelona, v. 56, n. 3, p. 139–145, 2017. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.03.002.
- WANG, F.; BÜCHEL, R.; SAVITSKY, A.; ZALIBERA, M.; WIDMANN, D.; PRATSINIS, S. E.; LUBITZ, W.; SCHÜTH, F. In situ EPR study of the redox properties of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential CO oxidation (PROX). **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 6, p. 3520–3530, 2016. DOI: 10.1021/acscatal.6b00589. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b00589>. Acesso em: 19 maio 2021.
- WANG, H.; VAN DER VOORT, P.; QU, H.; LIU, S. A simple room-temperature synthesis of mesoporous silica rods with tunable size and porosity. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 15, n. 3, 2013. DOI: 10.1007/s11051-013-1501-0.
- WANG, J.; PU, H.; WAN, G.; CHEN, K.; LU, J.; LEI, Y.; ZHONG, L.; HE, S.; HAN, C.; LUO, Y. Promoted the reduction of Cu<sup>2+</sup> to enhance CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich streams: effects of preparation methods and copper precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 42, n. 34, p. 21955–21968, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.122>. Acesso em: 13 abr 2021.
- XU, C.; LI, S.; ZHANG, Y.; LI, Y.; ZHOU, J.; QIN, G. Synthesis of CuO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> catalyst with high-density interfaces for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 44, n. 8, p. 4156–4166, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.152. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.152>. Acesso em: 13 maio 2021.
- YAO, S. Y.; XU, W. Q.; JOHNSTON-PECK, A. C.; ZHAO, F. Z.; LIU, Z. Y.; LUO, S.; SENANAYAKE, S. D.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; LIU, W. J.; RODRIGUEZ, J. A. Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 32, p. 17183–17195, 2014. DOI: 10.1039/c4cp02276a.
- ZHANG, D.; QIN, J.; WEI, D.; YANG, S.; WANG, S.; HU, C. Enhancing the CO preferential oxidation (CO-PROX) of CuO–CeO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide (rGO) by conductive rGO-wrapping based on the interfacial charge transfer. **Catalysis Letters**, New York, v. 148, n. 11, p. 3454–3466, 2018. DOI: 10.1007/s10562-018-2520-3. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-018-2520-3>.

ZHAO, D.; TU, C. M.; HU, X. J.; ZHANG, N. Notable in situ surface transformation of Cu<sub>2</sub>O nanomaterials leads to dramatic activity enhancement for CO oxidation. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, n. 60, p. 37596–37603, 2017. DOI: 10.1039/c7ra05950g.

ZHOU, F.; ZHAO, X.; XU, H.; YUAN, C. CeO<sub>2</sub> spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 4, p. 1651–1657, 2007. DOI: 10.1021/jp0660435.