



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBRE (Cu)  
E CÉRIO (Ce) SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
APLICAÇÃO NA REAÇÃO CO-PROX

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientador(es): Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro  
Outubro de 2019

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBRE (Cu)  
E CÉRIO (Ce) SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
APLICAÇÃO NA REAÇÃO CO-PROX

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

---

Prof. Martin Schmal, D.Sc.

---

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

---

Prof. Tiago Albertini Balbino, D.Sc.

---

Dra. Rita De Cassia Colman Simoes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2019

Pinzón, Dayana Lizeth Sánchez

Síntese e caracterização de catalisadores à base de cobre (Cu) e cério (Ce) suportados em nanotubos de carbono para aplicação na reação CO-PROX/ Dayana Lizeth Sánchez Pinzón. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVII, 134 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 119-134.

1. Nanotubos de carbono. 2. Catalisadores de cobre/cério. 3. Oxidação preferencial de CO I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

*Ikigai*

## AGRADECIMENTOS

Agradezco a mis padres, Sandra y Ricardo y a mis hermanas, Alejandra y Sara por el apoyo incondicional que siempre he recibido, por la paciencia e incentivarme a mejorar todos los días. ¡Gracias por todo! Sin ustedes, hoy no sería la persona que soy. ¡Amo vocês!!

A mis orientadores, profesores Martin Schmal y Fabio Toniolo, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por la orientación, paciencia y por todas las enseñanzas.

A mis compañeros de casa, Thiago, Vanessa, Camilo y demás amigos. Gracias por todas las experiencias vividas y sobre todo por compartir una parte de sus vidas conmigo. A todas y cada una de las personas que he conocido durante este tiempo porque siempre he sido bien recibida. Muito obrigada pelo carinho!!

A mis amigos, Jhon y Ángela. Gracias de corazón por el tiempo que han dedicado a escuchar mis discursos sin fin, por el apoyo y cada uno de los consejos que me han ayudado a crecer como persona. A Johnnatan por escucharme, aconsejarme y ayudarme a ver las cosas desde diferentes perspectivas.

A todos los del grupo NUCAT, funcionarios e investigadores. Un agradecimiento especial a Dora, Macarrão, Anacleto, Evelyn y Rodrigo por el apoyo y ayuda constante durante el desarrollo del trabajo. Gracias a Carlos Ortiz, Juliana Xavier, Vitor, Milena, Claudio, Victória, Thiago, Priscilla, Leticia, Juliana Lemos, Henrique, Gisele, Débora, Hebert, Monique, Jessica, a todos. De cada uno he aprendido y han sido parte fundamental en mi proceso de crecimiento profesional y personal.

Agradezco a Amanda por los análisis de XPS. A los profesores Luiz Henrique y Yutao Xing por las micrografías de MET. Muchas gracias por la ayuda brindada.

Agradezco a FAPERJ por el apoyo financiero. Y a todas las personas que de alguna forma me han apoyado a lo largo de la maestría.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBRE (Cu)  
E CÉRIO (Ce) SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
APLICAÇÃO NA REAÇÃO CO-PROX

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón

Outubro/2019

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

As tecnologias baseadas no  $H_2$  são uma alternativa eficiente para produzir energia sustentável. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que funcionam com  $H_2$  puro. Industrialmente, a reforma de combustíveis fósseis é a tecnologia mais empregada para a obtenção de hidrogênio, no entanto, o gás de síntese derivado apresenta um teor de CO inapropriado. A reação CO-PROX é usada para tratar estas correntes. Metais nobres são utilizados como catalisadores, contudo, alguns metais de transição estão sendo empregados devido ao seu alto potencial. Neste sentido, catalisadores metálicos à base de CuO e  $CeO_2$  e suportados em nanotubos de carbono (NTCs) foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido. Os precursores (CuO e  $CeO_2$ ) foram depositados seletivamente na superfície interna e/ou externa dos NTCs. As propriedades físicoquímicas dos catalisadores foram avaliadas por Fisissorção de  $N_2$ , TGA, DRX, Espectroscopia RAMAN, TPD-He, TPR- $H_2$ , TPSR, MEV, MET e XPS e foram testados na reação CO-PROX. Os resultados confirmaram a deposição dos precursores metálicos. Foram encontradas as fases de  $CeO_2$  e CuO com distâncias interplanares de 0,32 e 0,27 nm, respectivamente, e tamanhos médios de partícula na faixa de 4,5 – 8,0 nm para  $CeO_2$  e CuO. Na superfície dos catalisadores foram identificadas as espécies  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cu^{1+}$ . A interação entre os óxidos metálicos e a superfície interna dos NTCs favoreceu a atividade catalítica. Os catalisadores apresentaram boa atividade e estabilidade catalítica. A metodologia de síntese foi eficiente, conseguindo controlar a deposição seletiva (superfície interna e/ou externa dos NTCs) dos precursores de  $CeO_2$  e/ou CuO.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS BASED ON COPPER  
(Cu) AND CERIUM (Ce) SUPPORTED IN CARBON NANOTUBES AND ITS  
APPLICATION IN THE CO-PROX REACTION

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón

October/2019

Advisors: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Department: Nanotechnology Engineering

H<sub>2</sub>-based technologies are an efficient alternative for producing sustainable energy. Fuel cells are electrochemical devices that work with pure H<sub>2</sub>. Industrially, reforming of fossil fuels is the most used technology for obtaining hydrogen, however, the synthesis gas derived has an inappropriate CO content. The CO-PROX reaction is used to treat these streams. Noble metals are used as catalyzed, however some transition metals are being employed due to their high potential. In this sense, CuO and CeO<sub>2</sub> based metal catalysts supported on carbon nanotubes (NTCs) were synthesized by wet impregnation. The precursors (CuO and CeO<sub>2</sub>) were selectively deposited on the inner and/or outer surface of the NTCs. The physicochemical properties of the catalysts were evaluated by N<sub>2</sub> Physisorption, TGA, XRD, RAMAN Spectroscopy, TPD-He, TPR-H<sub>2</sub>, TPSR, SEM, MET and XPS and were tested in the CO-PROX reaction. The results confirmed the deposition of the metal precursors. CeO<sub>2</sub> and CuO phases were detected with interplanar distances of 0.32 and 0.27 nm, respectively, and mean particle sizes in the range 4.5 – 8.0 nm for CeO<sub>2</sub> and CuO. On the surface of the catalysts the species Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cu<sup>1+</sup> were identified. The interaction between the metal oxides and the internal surface of the NTCs favored the catalytic activity. The catalysts showed good activity and catalytic stability. The synthesis methodology was efficient, being able to control the selective deposition (internal and/or external surface of the NTCs) of CeO<sub>2</sub> and/or CuO precursors.

Resumo de la disertación presentada a la COPPE/UFRJ como parte de los requisitos necesarios para obtener el título de Master en ciencias (M.Sc.)

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE COBRE  
(Cu) Y CERIO (Ce) SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
APLICACIÓN EN LA REACCIÓN CO-PROX

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón

Octubre/2019

Orientadores: Martin Schmal

Fabio Souza Toniolo

Programa: Ingeniería de Nanotecnología

Las tecnologías basadas en H<sub>2</sub> son una alternativa eficiente para producir energía sustentable. Las celdas a combustible son dispositivos electroquímicos que funcionan con H<sub>2</sub> puro. Industrialmente, el reformado de combustibles fósiles es la tecnología más usada para la obtención de H<sub>2</sub>, sin embargo, el gas de síntesis derivado presenta una concentración de CO inapropiada. La reacción CO-PROX es usada para tratar estas corrientes. Los metales nobles son utilizados como catalizadores, no obstante, algunos metales de transición están siendo empleados debido a su alto potencial. En este sentido, catalizadores metálicos a base de CuO y CeO<sub>2</sub> y soportados en nanotubos de carbono (NTCs) fueron sintetizados mediante impregnación. Los precursores (CeO<sub>2</sub> y CuO) fueron depositados selectivamente sobre la superficie interna y/o externa de los NTCs. Las propiedades de los catalizadores fueron evaluadas mediante Fisisorción de N<sub>2</sub>, TGA, DRX, RAMAN, TPD-He, TPR-H<sub>2</sub>, TPSR, MEV, MET y XPS y estudiados en la reacción CO-PROX. Los resultados confirmaron la deposición de los precursores metálicos. Fueron encontradas las fases de CeO<sub>2</sub> y CuO con distancias interplanares de 0.32 y 0.27 nm, respectivamente, y tamaños promedio de partícula alrededor de 4.5 – 8.0 nm. En la superficie de los catalizadores fueron identificadas las especies de Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>1+</sup>. La interacción entre los óxidos metálicos y la superficie interna de los NTCs favoreció la actividad catalítica. Los catalizadores mostraron buena actividad y estabilidad catalítica. La metodología de síntesis fue eficiente, pudiendo controlar la deposición selectiva (superficie interna y/o externa de los NTCs) de los precursores de CeO<sub>2</sub> y/o CuO.



# SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1 REAÇÃO PROX.....	4
2.2 CATALISADORES PARA PROX.....	6
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO COMO MATERIAIS DE SUPORTE .....	13
2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	18
2.5 TRABALHOS DESENVOLVIDOS.....	22
<b>3. Materiais e métodos .....</b>	<b>37</b>
3.1 PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	38
3.2 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS NA SUPERFÍCIE INTERNA DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	39
3.3 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Ce E Cu NA SUPERFÍCIE EXTERNA DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....	41
3.4 Caracterização dos catalisadores .....	42
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	42
3.4.2. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	42
3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.4.5. Espectroscopia Raman .....	43
3.4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	43
3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	44
3.4.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	44
3.4.9. Dessorção à temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He) ....	45
3.4.10. Redução a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	45
3.4.11. Reação superficial a temperatura programada (TPSR).....	46
3.5. TESTES CATALÍTICOS .....	46
<b>4. Resultados e Discussões .....</b>	<b>48</b>
4.1 FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N <sub>2</sub> ).....	48
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) .....	56
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	63

4.4	ESPECTROSCOPIA Raman .....	66
4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	72
4.7	DESSORÇÃO À TEMPERATURA CONTROLADA EM CORRENTE DE HÉLIO (TPD-He).....	78
4.8	Redução a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	83
4.9	Reação superficial a temperatura programada (TPSR).....	86
4.10	Testes catalíticos.....	90
4.11	Testes de estabilidade.....	95
4.12	Difração de raios X (DRX) .....	98
4.13	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONES EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) 100	
<b>5.</b>	<b>Conclusões e sugestões .....</b>	<b>116</b>
5.1	Conclusões.....	116
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	117
<b>6.</b>	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>119</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - A) Conversão de CO e B) Seletividade para CO <sub>2</sub> versus temperatura de reação CO-PROX (DONGIL <i>et al.</i> , 2018).....	11
<b>Figura 2</b> - Conversão de CO (a) e seletividade de CO <sub>2</sub> (b) sobre Cu <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O/CNT. (X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0) (SHI <i>et al.</i> , 2018).....	12
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática da deposição seletiva de nanopartículas na superfície interna de nanotubos de carbono TESSONIER <i>et al.</i> (2009).....	25
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da deposição seletiva de nanopartículas na superfície externa de nanotubos de carbono TESSONIER <i>et al.</i> (2009).....	26
<b>Figura 5</b> - Imagem de MEV para a amostra com as nanopartículas de Ni depositadas na superfície interna do NTC. A maioria das nanopartículas de Ni aparecem no interior do tubo (TESSONIER <i>et al.</i> , 2009).....	27
<b>Figura 6</b> - Imagens MEV para a amostra com as nanopartículas de Ni (1%) depositadas na superfície externa. A imagem foi obtida nos modos SE (esquerda) e TE (direita) (TESSONIER <i>et al.</i> , 2009).....	28
<b>Figura 7</b> - Modelagem do volume reconstruído: (rosa) nanotubo de carbono, (vermelho) nanopartículas de Ni depositadas no interior dos nanotubos, (azul) nanopartículas de Ni depositadas na superfície externa (TESSONIER <i>et al.</i> , 2009).....	29
<b>Figura 8</b> - (a) MEV, (b) MEV dos MWCNTs e (c) HRTEM dos MWCNTs cheios de FePt (ASTINCHAP <i>et al.</i> , 2012).....	31
<b>Figura 9</b> - (a, b) MEV e (c) HRTEM de FePt@MWCNTs / Ru (ASTINCHAP <i>et al.</i> , 2012).....	32
<b>Figura 10</b> - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanotubos de carbono funcionalizados, preenchidos com o Ce e Sr e decorados com Co: (a-c) materiais sintetizados baseados na metodologia por ASTINCHAP <i>et al.</i> (2012) e (d-h) materiais sintetizados baseados na metodologia por TESSONIER <i>et al.</i> (2009) (SCHMAL e CAMILA <i>et al.</i> , 2018).	35
<b>Figura 11</b> - Representação esquemática dos nanotubos de carbono funcionalizados com HNO <sub>3</sub> . Adição de grupos funcionais. Fonte: Autor, 2019....	39

<b>Figura 12</b> - Representação do processo para depositar nanopartículas metálicas na superfície interna dos nanotubos de carbono funcionalizados. $M^+$ representa o metal ou óxido metálico. Fonte: Autor, 2019.....	40
<b>Figura 13</b> - Representação do processo para depositar nanopartículas metálicas na superfície externa dos nanotubos de carbono funcionalizados. Etapa de proteção. $M^+$ representa o metal ou óxido metálico. Fonte: Autor, 2019.....	41
<b>Figura 14</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ para o suporte funcionalizado com $HNO_3$ durante 7, 16 e 24 h de tratamento.....	49
<b>Figura 15</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ para o suporte funcionalizado com $HNO_3$ a $140^\circ C$ por 16 h e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.....	54
<b>Figura 16</b> - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras NTC e NTCF em atmosfera de ar sintético ( $80 mL \cdot min^{-1}$ de $N_2$ e $20 mL \cdot min^{-1}$ de $O_2$ ) e aquecidos até $900^\circ C$ . (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.....	57
<b>Figura 17</b> - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras NTC e NTCF em atmosfera de $N_2$ e aquecidos até $900^\circ C$ . (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.....	61
<b>Figura 18</b> - Difractogramas dos nanotubos de carbono sem funcionalizar, funcionalizados com $HNO_3$ por 16 h e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.....	63
<b>Figura 19</b> - Espectros Raman para o suporte funcionalizado, sem funcionalizar e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C. A análise foi feita com um laser He-Ne ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) e spot de $100 \mu m$ .....	66
<b>Figura 20</b> Microscopia eletrônica de varredura para as amostras NTC, NTCF, CAT A, CAT B e CAT C. A análise foi feita com tensão de aceleração de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm.....	70
<b>Figura 21</b> - Imagem MET para o catalisador CAT A com a identificação de nanopartículas de $CeO_2$ e $CuO$ realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.....	72
<b>Figura 22</b> – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT A. realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.....	74

<b>Figura 23</b> – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT B realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) do Instituto de Física da UFF.....	75
<b>Figura 24</b> – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT B realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.....	76
<b>Figura 25</b> – Espectro de TPD-He do fragmento (m/z) 18 do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min <sup>-1</sup> de hélio e temperatura de 30 a 900°C (taxa de aquecimento de 10°C. min <sup>-1</sup> ).....	79
<b>Figura 26</b> – Espectro de TPD-He dos fragmentos (m/z) 28 (a) e (m/z) 44 (b) do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min <sup>-1</sup> de hélio e temperatura de 30 a 900°C (taxa de aquecimento de 10°C. min <sup>-1</sup> ).....	81
<b>Figura 27</b> – Espectro de TPD-He dos fragmentos (m/z) 2 (a) (m/z) e 16 (b) do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min <sup>-1</sup> de hélio e temperatura de 30 a 900°C (taxa de aquecimento de 10°C. min <sup>-1</sup> ).....	83
<b>Figura 28</b> – Perfis TPR-H <sub>2</sub> do suporte funcionalizado (NTCF), sem funcionalizar (NTC) e os catalisadores CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C) sob vazão de 60 mL.min <sup>-1</sup> de 10% H <sub>2</sub> /Ar. A análise foi feita até atingir a temperatura de 1000°C com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	84
<b>Figura 29</b> – Perfil de TPSR do fragmento (m/z) 18 dos catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C) e o suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10% H <sub>2</sub> /Ar (v/v) a 450°C, vazão de 60 mL.min <sup>-1</sup> , 10°C. min <sup>-1</sup> . A análise foi feita a mistura de 60%H <sub>2</sub> (v/v), 1%CO (v/v) e 1% O <sub>2</sub> (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> desde temperatura ambiente até 400°C.....	87

<b>Figura 30</b> – Perfil de TPSR dos fragmentos (m/z) 28 (a) e (m/z) 44 (b) dos catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C) e u suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10% H <sub>2</sub> /Ar (v/v) a 450°C, vazão de 60 mL.min <sup>-1</sup> , 10°C. min <sup>-1</sup> . A análise foi feita a mistura de 60%H <sub>2</sub> (v/v), 1%CO (v/v) e 1% O <sub>2</sub> (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> desde temperatura ambiente até 400°C.....	88
<b>Figura 31</b> – Perfil de TPSR dos fragmentos (m/z) 2 (a) e (m/z) 16 (b) dos catalisadores: CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C) e u suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10% H <sub>2</sub> /Ar (v/v) a 450°C, vazão de 60 mL.min <sup>-1</sup> , 10°C. min <sup>-1</sup> . A análise foi feita a mistura de 60%H <sub>2</sub> (v/v), 1%CO (v/v) e 1% O <sub>2</sub> (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> desde temperatura ambiente até 400°C.....	89
<b>Figura 32</b> - Estabilidade dos catalisadores CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C). Conversão de CO. Temperatura do ensaio 180°C. Reação durante 20 h, Condições de teste: 2% CO, 2% O <sub>2</sub> , 54.7% H <sub>2</sub> , 10% de N <sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .....	95
<b>Figura 33</b> - Estabilidade dos catalisadores CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C). (a) Conversão de O <sub>2</sub> (b) Seletividade a CO <sub>2</sub> . Temperatura do ensaio 180°C. Reação durante 20 h, Condições de teste: 2% CO, 2% O <sub>2</sub> , 54.7% H <sub>2</sub> , 10% de N <sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .....	97
<b>Figura 34</b> - Padrão de difração dos catalisadores CAT A, CAT B e CAT C após a reação catalítica.....	99
<b>Figura 35</b> – Espectro de XPS das amostras NTC. Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 100 eV para <i>survey</i> e 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	102
<b>Figura 36</b> – Espectro de XPS das amostras NTCF. Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 25 eV para	

alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	103
<b>Figura 37</b> – Espectro de XPS da amostra CAT A Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	106
<b>Figura 38</b> – Espectro de XPS da amostra CAT B Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	107
<b>Figura 39</b> – Espectro de XPS da amostra CAT C Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	108
<b>Figura 40</b> – Espectro de XPS do Ce e Cu das amostras CAT A, CAT B e CAT C. Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática (hv= 1486,6 eV). Energia de passagem 100 eV para <i>survey</i> e 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.....	110

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Especificações sínteses dos catalisadores. Localização dos precursores metálicos e composição (%) das superfícies internas e externas.....	37
<b>Tabela 2</b> - Condições oxidativo para a funcionalização dos NTCs, temperatura e tempo de tratamento.....	38
<b>Tabela 3</b> - Sinais monitorados por espectroscopia de massas durante as análises de TPD-He.....	45
<b>Tabela 4</b> - Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro dos nanotubos funcionalizados com HNO <sub>3</sub> .....	48
<b>Tabela 5</b> - Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro para os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.....	53
<b>Tabela 6</b> – Atividade catalítica dos catalisadores CeO <sub>2</sub> /NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO <sub>2</sub> /NTC@CeO <sub>2</sub> (CAT C) em termos da conversão de CO, conversão de O <sub>2</sub> e seletividade O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> medidos a 150, 180 e 200°C, sob mistura de 2% CO, 2% O <sub>2</sub> , 54.7% H <sub>2</sub> , 10% de N <sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He e caudal total 100 mL.min <sup>-1</sup> .....	90
<b>Tabela 7</b> – <b>Tabela 7</b> – Concentração relativa das espécies detectados nos espectros XPS das amostras CAT A, CAT B e CAT C.....	111



# LISTA DE ABREVIATURAS

NTC	Nanotubo de carbono
NTCF	Nanotubo de carbono funcionalizado
MWNTs	Nanotubos multicamadas
CO-PROX	Oxidação preferencial de monóxido de carbono
Cu	Cobre
Ce	Cério
CeO <sub>2</sub>	Céria – dióxido de cério
CuO	Óxido de cobre
Ce <sup>3+</sup>	Céria reduzida
Cu <sup>+</sup>	Cobre reduzido
PEMFC	Células de membrana polimérica
@	Superfície interna do nanotubo
/	Superfície externa do nanotubo
CVD	Deposição química em fase vapor
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
BET	Área Específica por Isotermas Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Volume e Distribuição de Poros por Brunauer, Joyner and Hallenda
TGD	Análise Termogravimétrica Diferencial
TG	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
XPS	Espectroscopia Eletrônica de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TPSR	Reação à Superficial em Temperatura Programada
TPD-He	Dessorção Temperatura Controlada em Corrente de Hélio
TPR-H <sub>2</sub>	Redução a Temperatura Programada
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto
Nps	Nanopartículas

# 1. Introdução

A principal causa da deteriorização contínua do meio ambiente a nível global é o modelo insustentável de produção e consumo. O crescimento e a exploração dos últimos anos têm superando a capacidade de recuperação e absorção de resíduos, resultando na contaminação do meio ambiente, a destruição da camada de ozônio e os recursos naturais (JIMENEZ *et al*, 1996). Neste sentido, o desenvolvimento sustentável é uma prioridade que merece toda a atenção da comunidade científica e pública. Priorizar a proteção do planeta e o desenvolvimento do homem de forma viável é um dever e uma obrigação da sociedade moderna e deve ser tratado como um reto e uma exigência.

Nesse contexto, o setor energético enfrenta grandes desafios no que se refere a desenvolver estratégias que permitam implementar melhorias na produção energética e diversifiquem as fontes primárias para a obtenção de energia limpa e eficiente, além de aperfeiçoar os atuais dispositivos em vista de obter sistemas mais eficientes e estáveis. A era do hidrogênio, fundamentada na tecnologia da célula a combustível, parece ser uma alternativa sustentável e eficiente para fornecer a energia necessária para providenciar a futura demanda energética. Segundo o informe publicado pela Agência Internacional de Energia (AIE, 2017) para o ano 2050 mais do 70% da eletricidade devem provir de fontes renováveis, e considerando que atualmente só 14% da energia consumida provem destas fontes é evidente que deve ocorrer uma transição energética (WATARI *et al.*, 2019). O hidrogênio é um bom combustível, limpo, versátil e eficiente, capaz de proporcionar mais energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido. Neste sentido, a pesquisa voltada ao desenvolvimento das células a combustível e as tecnologias baseadas no hidrogênio são uma prioridade, especialmente para o setor automobilístico. Nos últimos dez anos, várias empresas como Daimler Chrysler, Ford, General Motors/Opel, Honda, Hyundai, Mazda, Mitsubishi, Nissan, Peugeot-Citroen, Renault, Honda, Toyota e Volkswagen desenvolveram pelo menos um protótipo de carro alimentado por células a combustível, porém, a alimentação de hidrogênio é uma limitante (SIEMINSKI, 2013).

A produção de hidrogênio está relacionada a uma ou mais etapas de purificação e geralmente está associado a custos elevados. O hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis é uma boa alternativa e ajuda a diminuir o custo de processamento. O gás natural é a fonte primária mais adequada para sua obtenção devido a seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e alta disponibilidade, porém, durante a produção se forma CO como subproduto (LUNSFORD, 2000). Concentrações superiores a 10 ppm de CO podem envenenar os anodos de platina e causar um dano irreparável que provoca a desativação das células a combustível. Para remover o CO se tem estudado vários métodos (SONG, 2002).

A oxidação preferencial de CO (CO-PROX) é uma das metodologias mais prometedoras para tratar as correntes de H<sub>2</sub> (HÖHLEIN *et al.*, 2000). Os catalisadores frequentemente empregados na reação PROX estão formados por platina (Pt), ródio (Rh), rutênio (Ru) ou paládio (Pd) suportados ou não suportados, no entanto, são caros e limitados (ROH *et al.*, 2004; SNYTNIKOV *et al.*, 2003; SON *et al.*, 2001; TANAKA *et al.*, 2003; WOOTSCH *et al.*, 2004; WÖRNER *et al.*, 2003). Como alternativa, os metais de transição e seus óxidos (Cu, Ce, Ni, Fe, entre outros) estão sendo amplamente usados, dado que são materiais muito ativos e interessantes para várias aplicações. Estas características lhes conferem uma alta performance e enorme potencial para serem aplicáveis na área da catálise.

Segundo literatura, o óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) e o óxido de cobre (CuO) são bons catalisadores para CO-PROX. O CeO<sub>2</sub> fornece oxigênio, que contribui na formação de vacâncias, suportando os processos redox nos catalisadores. O próprio óxido de cobre (CuO) é ativo para CO-PROX, no entanto, a conversão de CO atingida não é muito alta (ZOU *et al.*, 2009), contudo, a interação entre o CuO e o CeO<sub>2</sub> melhora o caráter redutor das espécies de Cu, resultando em catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. Além disso, suportar estes metais em materiais como a sílica, alumina, nanotubos de carbono ou grafite, entre outros, favorece a atividade e seletividade catalítica durante a reação CO-PROX (SCHMAL *et al.*, 2011; 2007; ZOU *et al.*, 2009; MARBÁN *et al.* (2005); DONGIL *et al.* (2018). Entre estes materiais, os nanotubos de carbono são uma boa alternativa como material de suporte, já que fornecem um entorno nanoconfinado que pode modificar as propriedades eletrônicas dos

metais depositados nesta superfície (paredes internas). Além disso, os nanotubos contribuem na maior estabilidade e homogeneidade dos catalisadores. Assim, as características dos nanotubos podem ser aproveitadas na síntese de catalisadores, com o fim de obter materiais nanoestruturados que possam ser úteis na reação CO-PROX. Desta forma, a superfície interna vazia fornece uma abordagem interessante e inovadora que pode ser explorada na síntese de materiais, contribuindo no desenvolvimento de novas perspectivas e oportunidades de crescimento. O estudo de novas metodologias que se adaptem às necessidades atuais é de grande importância, já que permitirá dar um passo à frente, o que irá garantir o desenvolvimento da catálise nas diversas áreas. Neste sentido, o trabalho tem como principal objetivo sintetizar catalisadores nanoestruturados de cobre (Cu) e cério (Ce) suportados em nanotubos de carbono para serem potencialmente aplicados na reação de oxidação preferencial de CO (PROX). Para tal, se propõe desenhar uma rota de sínteses por impregnação ao ponto úmido que leve à deposição seletiva das nanopartículas metálicas sobre a superfície interna e externa dos nanotubos de carbono. Como objetivos secundários, pretende-se avaliar o desempenho dos catalisadores na oxidação preferencial de CO (PROX), de modo que seja possível estabelecer as melhores condições nas quais a reação atinge o melhor desempenho catalítico. As propriedades físico-químicas dos catalisadores serão identificadas por diversas técnicas analíticas, tais como, difração de raios X (DRX), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), fisissorção de N<sub>2</sub>, análise termogravimétrica (TGA), dessorção a temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He), redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) e reação superficial a temperatura programada (TPSR).

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 REAÇÃO PROX

As células a combustíveis são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química em eletricidade e calor. Operam de forma contínua sempre que são abastecidos com combustível. Entre os combustíveis mais empregados está o hidrogênio puro, etanol, metanol ou mesmo combustíveis fósseis como gás natural, metano, propano, etc., contudo, o hidrogênio puro continua sendo a melhor alternativa (RIBEIRO 2008). No entanto, os métodos para a produção de hidrogênio costumam ser caros e se baseiam na gaseificação de combustíveis fósseis a altas temperaturas e pressões. A eletrólise da água é a metodologia mais adequada para produzir hidrogênio puro, contudo, requer um consumo energético muito alto, sendo muitas vezes considerado inviável economicamente. A produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis como as tecnologias fotovoltaicas e a energia nuclear não têm uma base científica bem consolidada e seu custo final é ainda maior. Os métodos baseados em fontes renováveis e que não dependem da eletricidade também são uma boa alternativa, por exemplo, a biomassa é barata e rentável, no entanto o processo de gaseificação tem um custo final ligeiramente maior comparado ao reformado. Outras opções que se exploram e com boas perspectivas de crescimento, são a transformação de hidrocarbonetos e álcoois “bio” (biodiesel, biogás e bioetanol) (RIBEIRO, 2008).

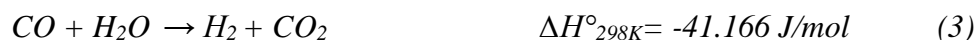
Atualmente, a opção mais rentável para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor, porém, o reformado de hidrocarbonetos e álcoois contém concentrações de CO elevadas (ASENSIO, 2011). Certamente, o gás de síntese proveniente da reforma consiste em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e vapor d’água, estes dois últimos em menor concentração. Assim, a corrente de hidrogênio pode conter concentrações inapropriadas de CO (acima de 100 ppm) que podem inativar o eletrodo de platina.

Para evitar a desativação da célula e incrementar o desempenho e o tempo de vida útil do dispositivo é necessário, se não imprescindível, diminuir a concentração de CO a níveis toleráveis (menores ou iguais a 10 ppm) (THOMASON, 2004; ZOU *et al.*, 2009). A oxidação de CO (COOX) e a oxidação preferencial de CO (CO-PROX) ajudam a minimizar o teor desse gás, tornando-se um processo chave que assiste o desenvolvimento das células combustíveis (PEMFC) (RIBEIRO *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2013; KUGAI *et al.*, 2012; MISHRA *et al.*, 2011; POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2017).

O processo de purificação do hidrogênio que contem teores significativos de CO inclui várias etapas. Em geral, começa com a reação de deslocamento gás-água ou reação shift, conduzida em duas etapas: reação HTS, (High Temperature Shift) e a reação LTS (Low Temperature Shift). Na reação HTS o gás de síntese é tratado na faixa de temperatura entre 350 e 420°C, enquanto, a reação LTS ocorre em temperaturas próximas a 200°C. A concentração de CO na corrente de saída após esta primeira fase é de 0,5 a 2%, contudo, o teor de CO continua sendo alto (RIBEIRO *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2013; KUGAI *et al.*, 2012).

A reação PROX assiste à remoção de CO residual. É uma reação altamente exotérmica que se desenvolve sob uma corrente rica em hidrogênio (eq. 1). Fatores como a estabilidade, atividade e seletividade podem ser afetados pela formação de reações intermediárias, por exemplo, a oxidação do hidrogênio (eq. 2), a metanação de CO e CO<sub>2</sub> (eq. 4 e 5) e a reação de deslocamento gás-água (ou *shift*) (eq. 3) (KIM *et al.*, 2009). Inclusive, concentrações elevadas de CO<sub>2</sub> tendem a diminuir o desempenho da reação. CO<sub>2</sub> compete com as moléculas de CO pelos sítios ativos do catalisador ou pode reagir com o hidrogênio para formar metano (KOROTKIKH e FARRAUTO, 2000). A razão de O<sub>2</sub>/CO na corrente de alimentação desempenha um papel fundamental. Um excesso de O<sub>2</sub> pode favorecer a formação de água. A relação estequiométrica mais adequada e mencionada em vários estudos é ½ mol de O<sub>2</sub> para cada mol de CO. Contudo, um pequeno excesso de O<sub>2</sub> poderia maximizar a conversão de CO, desde que, a razão de O<sub>2</sub>/CO seja mantida na faixa de 0,5 – 5 (SON e LANE, 2001). A temperatura, composição da carga reacional e a velocidade espacial são parâmetros que se otimizados ajudam a obter melhores resultados. A velocidade espacial é estudada na faixa de

2 a 500 h<sup>-1</sup> e a temperatura entre 25 e 240 °C, sendo o intervalo entre 25 a 120°C o mais estudado. A concentração de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> também costumam ser estudada (WÖRNER *et al.*, 2003).



Assim, a reforma a vapor é uma reação usada para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. Para a aplicação desta corrente (proveniente da reforma) nas células a combustível (especificamente as células de membrana polimérica, PEMFC) a concentração de CO na corrente de gás deve ser menor a 5%. Concentrações altas de CO desativam os catalisadores de platina levando à desativação destes dispositivos. A reação CO-PROX ou reação SELOX é uma metodologia amplamente utilizada para obter correntes de H<sub>2</sub> com concentrações de CO toleráveis para as células a combustível. A oxidação do CO deve ocorrer de forma seletiva, minimizando-se a reação paralela de oxidação de H<sub>2</sub>. Também, deve realizar-se de preferência a baixas temperaturas, mantendo uma ampla faixa de conversão para CO, assim como alta tolerância para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

## 2.2 CATALISADORES PARA PROX

O catalisador ideal para CO-PROX deve ser ativo e seletivo para a oxidação de CO (eq. 1), evitar a formação da água (eq.2), ter alta tolerância à presença de CO<sub>2</sub> e ser termicamente estável (MANZOLI *et al.*, 2005). Os catalisadores mais empregados se baseiam em metais nobres, por exemplo platino (Pt), ródio (Rh), rutênio (Ru) e ouro (Au). Os catalisadores de Pt suportados em alumina foram os primeiros em serem estudados, sendo o material baseado em Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o catalisador comercial. Os metais nobres são ativos a baixas temperaturas, no entanto tem custo elevado e aceso limitado (HÄKINNEN *et al.*, 2003). Os metais de transição

têm demonstrado ser ativos e seletivos para a reação PROX, além de, viáveis economicamente, já que o custo de produção é menor.

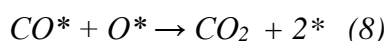
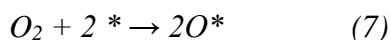
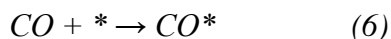
Entre os metais de transição, os óxidos bimetálicos de cobre e cério são catalisadores eficientes para a oxidação de CO, mostrando uma atividade catalítica alta, comparável com o desempenho catalítico dos catalisadores comerciais (BION *et al.*, 2008; QI *et al.*, 2012; GURBANI *et al.*, 2010). O CeO<sub>2</sub> é conhecido por sua capacidade para armazenar oxigênio. Interage fortemente com metais nobres como o ródio (Rh), platina (Pt) e paládio (Pd) (BALDUCCI *et al.*, 1995; DE LEITENBURG *et al.*, 1995; HARRISON *et al.*, 1998) e alguns metais de transição como o Cu (ABOUKAIS *et al.*, 1992; LIU *et al.*, 1995). A atividade catalítica do CuO para CO-PROX é aceitável, porém, a adição de Ce melhora as propriedades do catalisador, resultando em materiais mais ativos, seletivos, estáveis e acessíveis. Também contribui na formação de vacâncias de oxigênio, incrementando a mobilidade e difusão destas espécies. Esta propriedade é mais notória quando as partículas de Ce têm tamanhos pequenos. Igualmente, suportar os metais pode levar a resultados superiores. Os nanotubos de carbono (NTC) são uma boa alternativa para suportar vários materiais, dado que fornecem um entorno nano confinado que influencia as propriedades de adsorção e difusão de reagentes e produtos, ainda intervém na estrutura eletrônica dos metais, provendo-lhes maior estabilidade e tempos de vida útil mais longos (GAO *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2015; DONGIL *et al.*, 2016).

Desta forma, a interação entre as espécies redox Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> e Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, a formação de vacâncias de oxigênio, o caráter redutor do CuO, CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>/CuO, os efeitos geométricos, a interação do suporte e a reatividade interfacial são fatores que interferem na atividade catalítica destes materiais (HERMES *et al.*, 2015), más também, a interface que se forma entre as partículas de Cu e Ce viabiliza a reação PROX.

Segundo literatura, a oxidação ocorre quando o CO se adsorve quimicamente nas entidades de Cu<sup>+</sup> (resultado da redução do CuO). Este processo é assistido pela redução simultânea do cério, Ce<sup>+4</sup> ↔ Ce<sup>+3</sup>. TIBILETTI *et al.* (2004) descrevem em pormenor o mecanismo que segue a oxidação do CO.

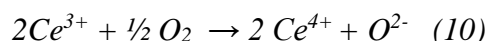
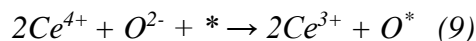


Segundo TIBILETTI *et al.* (2004), as espécies de CO e O<sub>2</sub> se adsorvem na superfície das partículas de Cu. Logo, as moléculas ativas, CO<sub>ads</sub> e O<sub>ads</sub>, reagem na superfície de Langmuir-Hinshelwood liberando CO<sub>2</sub> (BOUDART *et al.*, 1997). As reações que descrevem este processo são apresentadas a seguir.

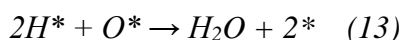


O sitio ativo do catalisador está representado por \*

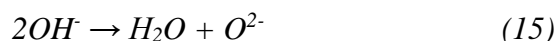
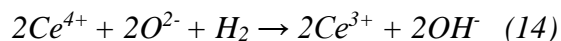
O cério é reduzido em simultâneo com o cobre, desempenhando um papel fundamental. Na redução do Ce se liberam espécies de oxigênio que se adsorvem e assistem à oxidação do CO. Após, o cério reduzido (Ce<sup>3+</sup>) é oxidado novamente (Ce<sup>4+</sup>), completando o ciclo.



O hidrogênio pode ser oxidado paralelamente interferindo com a ativação do CO, desta forma, e sob condições específicas, o H<sub>2</sub> reage com os sítios ativos do catalisador competindo com o CO (eq. 11-13).



O hidrogênio também pode reagir com o oxigênio proveniente da rede cristalina do cério. A reação forma uma vacância aniônica. Os íons hidroxila (-OH) derivados se combinam com os átomos reoxidados do cério (Ce<sup>4+</sup>) formando H<sub>2</sub>O e O<sup>2-</sup> como segue abaixo



Este último cenário envolve a difusão de oxigênio iônico da rede do cério. Este processo pode ser prevenido dopando o catalisador com cátions metálicos. Este procedimento induz alterações estruturais (mudanças na acidez e a basicidade da superfície) que promovem a estabilização das vacâncias de oxigênio limitando a difusão de O<sub>2</sub> superficial.

O mecanismo descrito por TIBILETTI *et al.* (2004) é consistente com outros trabalhos, por exemplo MARTINEZ-ARIAS *et al.* (2000) propuseram um mecanismo similar ao que chamaram de Mars-vain Krevelen. Neste estudo afirmou-se que a redução e adsorção do CO ocorre na interface CuO-CeO<sub>2</sub>, seguido da re-oxidação do Ce a partir do O<sub>2</sub> em fase gasosa.

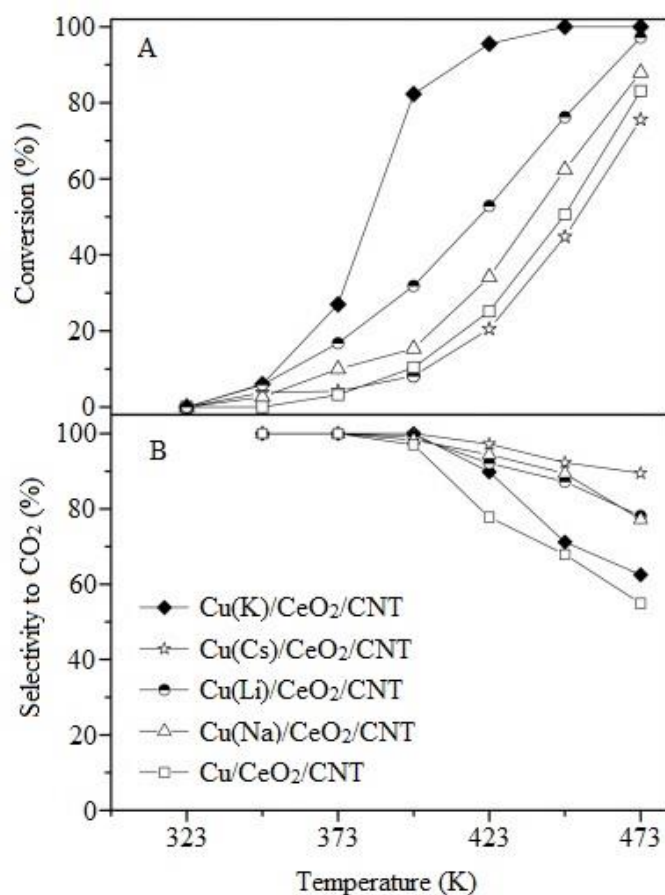
Nesse contexto, a co-adsorção competitiva entre CO e H<sub>2</sub> define o rendimento dos catalisadores e o método de preparo dos catalisadores intervém nas propriedades redox destes materiais, influenciando assim, na formação dos pares redox Cu(I)/(II) e Ce(III)/(IV), principais responsáveis da atividade catalítica (AYASTUY *et al.*, 2011; KYDD *et al.*, 2011). Estes catalisadores já foram preparados usando diferentes rotas de sínteses, tais como coprecipitação, precipitação por deposição, micro-ondas, pirólises, sol-gel, impregnação, entre outros (POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2018; ZEDAN *et al.*, 2017). As metodologias que assegurem um aumento substancial da porosidade, área superficial, mas também levem a maiores atividades catalíticas e aumentem a interação e dispersão dos metais, são os mais apropriados. A impregnação é uma das metodologias usadas com frequência para a sínteses destes catalisadores. Por exemplo, ZHU *et al.* (2008) prepararam catalisadores de CuO-CeO<sub>2</sub> para serem usados na oxidação preferencial de CO. Durante o estudo foi variada a carga de Cu na estrutura dos catalisadores. Os resultados demonstraram a influência do Cu na atividade catalítica. Os materiais sintetizados mostraram conversão para CO acima de 90% em uma faixa de temperatura entre 110 a 150°C. O catalisador preparado com 5% em massa de Cu obteve os melhores resultados, alcançando conversões para CO de 99,6% a 130°C. ZHU *et al.* (2008) atribuíram a boa atividade catalítica ao efeito sinérgico entre as partículas de Cu e

Ce. A forte interação foi devida a uma maior dispersão e homogeneidade dos metais. Seletividade de 100% foi alcançada em temperaturas próximas a 120°C, no entanto, este parâmetro começou a decrescer em temperaturas acima de este valor. As espécies de Cu<sup>+</sup> atuaram como centros de adsorção promovendo de forma indireta a maior atividade catalítica. Segundo MARTÍNEZ-ARIAS *et al.* (2006) e HOCEVAR *et al.* (2000) o H<sub>2</sub> e o CO competem pelos sítios ativos quando são atingidas temperaturas relativamente altas, já que, sob esta condição, os processos de quimissorção se tornam fracos. Estas observações explicam a perda da seletividade acima de 120°C.

MARBÁN *et al.* (2005) encontraram resultados semelhantes. Os catalisadores de óxido de cobre e cério preparados a partir de uma rota com citrato foram ativos e seletivos para PROX. Os materiais alcançaram bons resultados em torno de 160°C, no entanto, durante a reação experimentaram uma lenta desativação causada pela perda progressiva dos sítios ativos. Contudo, a atividade catalítica foi comparável e inclusive superior à apresentada pelos catalisadores convencionais. As caracterizações estruturais demonstraram que o CuO reveste as partículas de Ce formando um filme amorfo que impediu o crescimento dos cristais de Ce (partículas mais pequenas), de forma que, a atividade catalítica foi associada com o tamanho dos cristais de Ce e a extensão do revestimento de Cu. Também, foi observado um aumento nas vacâncias de oxigênio que, finalmente, contribuíram positivamente no desempenho dos catalisadores.

Por outro lado, DONGIL *et al.* (2018) estudaram o efeito da adição de promotores alcalinos (Li, Na, K e Cs) nos catalisadores de Cu-CeO<sub>2</sub> suportados em nanotubos de carbono. Os resultados mostraram que a incorporação do álcali favoreceu a diminuição do tamanho dos cristalitos da céria. Também, observaram que o cério se encontrava mais disperso na superfície do suporte. Estas características levaram a uma maior concentração de defeitos que, ao mesmo tempo, promoveu a mobilidade do oxigênio no catalisador. Na Figura 1 foi observado como a incorporação das espécies alcalinas incrementou a taxa de conversão do CO a baixas temperaturas, sendo o catalisador dopado com potássio (K) o mais eficiente. Em termos gerais, o álcali melhorou a interação entre as espécies de Cu-CeO<sub>2</sub> aumentando a atividade catalítica. Contudo, para o cério (Cs) foi observado um comportamento

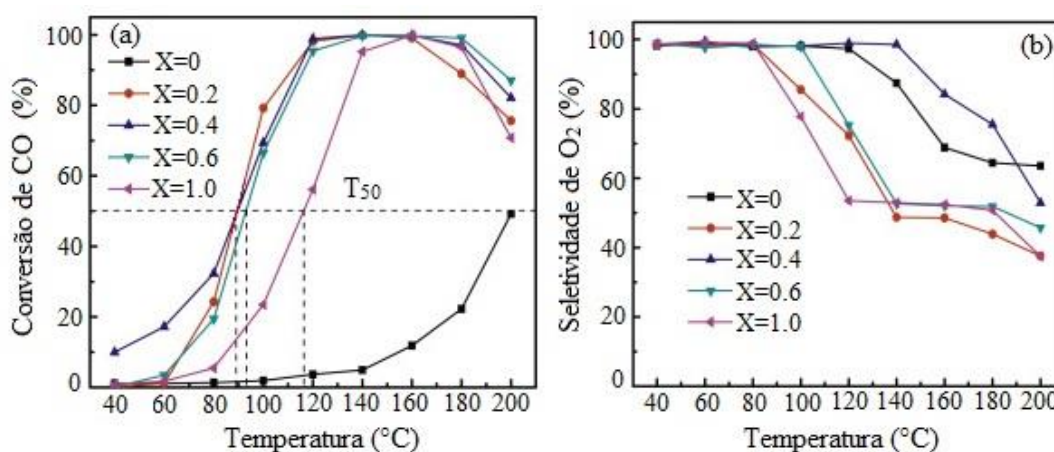
desfavorecedor. A conversão de CO (75%) e a seletividade a CO<sub>2</sub> (92%) diminuíram notoriamente (Figura 1). Assim, as espécies de Cu<sup>+</sup> foram as responsáveis do rendimento catalítico superior. A maior percentagem de Cu nos catalisadores também mostrou um efeito positivo na reação. DONGIL *et al.* (2018) concluíram que o material baseado em Cu-CeO<sub>2</sub> e suportado em nanotubos de carbono pode ser empregado para catalisar eficientemente a reação PROX, no entanto, a adição de um promotor alcalino pode favorecer o desempenho da reação ao fornecer um maior número de defeitos e melhorar a interação entre as espécies de Cu e Ce.



**Figura 1** - A) Conversão de CO e B) Seletividade para CO<sub>2</sub> versus temperatura de reação CO-PROX (DONGIL *et al.*, 2018).

SHI *et al.* (2018) sintetizaram catalisadores baseados em Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O/NTCs (x= 0, 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0). Os materiais foram preparados mediante impregnação assistida por ultrassom.

Os resultados demonstraram que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  se incorporaram ao  $\text{CeO}_2$  formando uma solução sólida de céria. A formação de vacâncias, a interação entre as partículas de Cu e Ce, e a contribuição da superfície interna do suporte resultou em rendimentos catalíticos superiores. A formação de vacâncias promoveu a mobilização do oxigênio favorecendo a oxidação de CO, enquanto isso, as partículas de Ce se dispersaram na superfície interna do suporte. Também, as espécies de Cu foram reduzidas a temperaturas mais baixas. A Figura 2 (a) demonstrou que o catalisador com  $x=0,4$  mostrou melhores resultados, atingindo a conversão completa de CO em uma faixa de temperatura ampla (120-160°C). A maior seletividade foi alcançada acima de 110°C e se manteve, inclusive em temperaturas altas (até 140°C) (Figura 2 (b))



**Figura 2** - Conversão de CO (a) e seletividade de  $\text{CO}_2$  (b) sobre  $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}/\text{CNT}$ . ( $X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ ) (SHI *et al.*, 2018).

Finalmente, ZENG *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores de  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{MWCNT}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{MWCNT}$  e  $\text{Cu}_x\text{O}-\text{CeO}_2/\text{MWCNT}$  usando um método por impregnação simples. A caracterização físico-química demonstrou que a incorporação de grupos funcionais hidrofílicos (grupos hidroxilo e carbóxico) favoreceu a incorporação das espécies de  $\text{Cu}_x\text{O}$  e  $\text{CeO}_2$  na superfície interna dos NTC. Também, foi encontrado que a maioria das partículas se depositaram nas paredes internas dos nanotubos, no entanto, uma pequena porcentagem se depositou na superfície externa. O catalisador baseado em  $\text{Cu}_x\text{O}-\text{CeO}_2/\text{MWCNT}$  mostrou a melhor atividade catalítica. A conversão total de CO foi alcançada na faixa de temperatura

entre 135 e 175°C. As micrografias por MET demonstraram que a céria adotou uma estrutura em forma de fio. As análises XPS encontraram que as espécies de Cu e Ce coexistem em forma de Cu, Cu<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>. Finalmente, os autores demonstraram um incremento na área específica dos catalisadores. Esta propriedade favoreceu a dispersão dos óxidos, tornando a superfície mais ativa e diminuindo a probabilidade de envenenamento por H<sub>2</sub>O e CO acima de 135°C.

Neste sentido, os óxidos de Cu e Ce são potenciais candidatos para substituir os atuais catalisadores. Os estudos demonstraram que são ativos e seletivos para CO-PROX. A interação entre as espécies de Cu e Ce resulta na formação de catalisadores eficientes e estáveis. O CeO<sub>2</sub> desempenha um papel fundamental na matriz do catalisador. O tamanho das partículas de Ce influi nas propriedades dos materiais. Os nanotubos de carbono são bons materiais de suporte, oferecendo um entorno nanoconfinado que influencia nas propriedades eletrônicas dos metais, tornando os sítios catalíticos mais ativos. As propriedades redox dos catalisadores são influenciadas pelo método de síntese utilizado. A impregnação é usada frequentemente no preparo destes materiais, por ser uma metodologia simples, versátil e eficiente. O desempenho da reação está limitado por vários parâmetros, entre os quais a temperatura exerce uma influência maior. A razão de O<sub>2</sub>/CO ideal para PROX é ½ mol de O<sub>2</sub> por cada mol de CO, porém um pequeno excesso de O<sub>2</sub> poderia maximizar a conversão de CO, portanto, para nosso estudo será usada uma relação molar 1:1 de O<sub>2</sub>/CO.

### **2.3 NANOTUBOS DE CARBONO COMO MATERIAIS DE SUPORTE**

Os nanotubos de carbono (NTC) são sistemas unidimensionais (1D) formados por uma rede de átomos de carbono organizados em folhas de grafite (grafeno) que se enrolam adotando uma estrutura cilíndrica. Apresentam propriedades singulares que são aproveitadas no estudo de diversos campos, como medicina, catálise, mecânica, ótica, etc. Na catálise são materiais importantes que se usam como suporte de vários catalisadores. Propriedades como, a área específica alta, condutividade elétrica, estabilidade química e a

alta acessibilidade da fase ativa são propriedades que oferecem os nanotubos de carbono e que têm melhorado a seletividade e/ou atividade catalítica de muitos catalisadores utilizados amplamente no desenvolvimento de várias reações de grande relevância para a catálise.

Os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados de duas formas: nanotubos multicamadas (multi-wall carbon nanotubes - MWNTs) e de camada simples (single-wall carbon nanotubes - SWNTs). Existe também um tipo especial de MWNT chamado nanotubo de parede dupla (double-wall carbon nanotubes - DWNTs). O número de paredes e a estrutura do nanotubo varia de acordo com as condições de síntese (CAPEK, 2011). Formam cachos ou agregados com diferentes diâmetros, de modo que, dentro do mesmo material os nanotubos podem expor diferentes tamanhos, comprimentos, diâmetros e defeitos nos extremos e nas paredes laterais. O método de preparo mais usado é a deposição química de vapor (CVD). No entanto, também podem ser obtidos mediante ablação a laser e descarga por arco. Em todas as metodologias a fonte do carbono e a temperatura são parâmetros importantes para obter materiais de elevada pureza (LEONHARDT *et al.*, 2006; MONTHIOUX, 2002; TESIS *et al.*, 2006).

Os SWCNT apresentam ligações tipo  $sp^2$  e diâmetros que variam de 0,8 a 2 nm (WU *et al.*, 2010). Podem ter um comportamento metálico ou semicondutor e as propriedades eletrônicas dependem da morfologia, tamanho, diâmetro, etc. Os MWCNT apresentam um comportamento metálico e uma complexidade estrutural maior. Se formam a partir do empilhamento de cilindros concêntricos de várias camadas de grafeno. O espaçamento entre camadas é ao redor de 0,42 nm e podem alcançar diâmetros de até 140 nm (MITTAL *et al.*, 2015). São principalmente mesoporosos com áreas específicas altas.

Uma das propriedades que se explora bastante e que tem gerado interesse desde sua descoberta e que hoje em dia tem adquirido maior relevância é o entorno nanoconfinado que os nanotubos fornecem. A superfície interna vazia e a possibilidade de ser preenchida com uma grande variedade de nanopartículas e/o compostos atraiu a atenção de muitos grupos de pesquisa (AJAYAN *et al.*, 1993; TESSONNIER *et al.*, 2009; ASTINCHAP *et al.*, 2012). O ambiente redutor, assim como as dimensões nanométricas da superfície interna são

especialmente interessantes na área da catálise. Nesta perspectiva, as propriedades individuais de dois ou mais materiais podem ser combinadas para formar nanoestruturas inteligentes e bifuncionais.

Se têm demonstrado que as propriedades de muitos materiais são modificadas ou melhoradas quando estes se confinam no canal interno dos nanotubos de carbono. Por exemplo, o ponto de fusão de um líquido iônico é maior quando é depositado no interior dos MWCNT (CHEN *et al.*, 2007), a reação entre o alqueno e o hidrogênio é inibida nas paredes internas dos SWCNT (KONDRATYUK *et al.*, 2007), as propriedades redox de muitas nanopartículas metálicas e seus óxidos mudam significativamente, por exemplo, o óxido de ferro é reduzido a menores temperaturas quando é depositado na superfície interna dos NTCs. Ao contrário, a redução é menor quando as partículas decoram as paredes externas do suporte (CHEN *et al.*, 2007). Este comportamento é causado por diferenças na densidade eletrônica entre as superfícies (interna e externa). A cavidade interna dos nanotubos se caracteriza por ser deficiente em elétrons, enquanto isso, a superfície externa não carece destes. Esta propriedade resulta em um potencial eletrônico diferenciado, que afeta a interação entre as nanopartículas e as paredes externas e internas dos NTCs, resultando em propriedades desiguais para as duas superfícies (SHAN *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2015).

Atualmente existem diversos métodos para decorar e/ou encher os nanotubos de carbono. Se inclui métodos em fase líquida, sólida e vapor. A escolha do método depende da natureza dos nanotubos (SWCNT ou MWCNT) e o material de recheio, além das propriedades físicas e químicas. A solubilidade, pontos de fusão, ebulição e a temperatura de decomposição são parâmetros cruciais que definem as condições de sínteses. A deposição das nanopartículas pode ser feita *in situ* (LEONHARDT *et al.*, 2006; HAMPEL *et al.*, 2006) ou *ex situ* (MONTHIOUX, 2002; TESIS *et al.*, 2006).

Nos métodos *in situ* o crescimento dos nanotubos e o recheio dos mesmos é realizado em uma única etapa. Nos métodos *ex situ*, o recheio ou a decoração é realizada por separado. A síntese *in situ* pode ser feita a partir de dois métodos principalmente: deposição química de vapor e descarga de arco (THAMAVARANUKUP *et al.*, 2004; AJAYAN *et al.*, 1993). O



método por deposição química de vapor envolve o uso de catalisadores, geralmente um metal que controla a cinética da reação. A fonte de carbono costuma ser um hidrocarboneto. As condições experimentais definem os processos de sínteses. Os nanotubos de carbono crescem ao mesmo tempo que o catalisador se encrusta e adere à parede interna do material. Isto é, só os materiais que catalisam o crescimento dos nanotubos (níquel, ferro e cobalto) podem ser depositados na superfície interna. Esta desvantagem limita seu uso para encapsular outros materiais. ZHANG *et al.* (2002) descrevem este processo detalhadamente. No mesmo modo, na descarga de arco é usado um ânodo de grafite como fonte de carbono. No ânodo é possível acrescentar o material de recheio. O grafite em pó pode ser misturado diretamente com o precursor metálico ou pode ser colocado separado. O protocolo de síntese a seguir é similar ao descrito para CVD. Os nanotubos de carbono obtidos crescem com o material de recheio. No entanto, como consequência da elevada temperatura que se alcança na câmara do equipamento, é difícil, se não impossível, controlar o processo de síntese, resultando em nanotubos parcialmente cheios. Por outro lado, os métodos de síntese *ex situ* exigem que as pontas dos nanotubos estejam abertas. A eliminação das pontas pode ser feita de duas formas: termicamente em um ambiente oxidante (ar ou oxigênio) ou quimicamente usando ambientes ácidos que oxidem o carbono (SERAPHIN *et al.*, 1993; SATISHKUMAR *et al.*, 1996). Estes métodos são eficientes, no entanto, as condições experimentais são agressivas, o que pode levar a modificações na estrutura original dos nanotubos. A oxidação feita mediante uma rota em fase líquida é conveniente, porém, pode deixar resíduos que dificultam ou limitam o preenchimento da superfície interna. A oxidação em fase gasosa é mais adequada na maioria das ocasiões. Este processo é feito em um forno em temperaturas próximas a 400°C. O ar presente na atmosfera mobiliza o gás oxidante que abre as extremidades dos NTC. Contudo, apesar de algumas desvantagens as duas metodologias são adequadas e criam defeitos nas paredes dos nanotubos (SOLDANO, 2015).

Outro dos fatores a ter em consideração é o diâmetro dos nanotubos, pois define o tipo de interação entre o metal e o suporte. A interação metal-suporte define o desempenho dos catalisadores. A difusão das moléculas no interior dos nanotubos está determinada pelo diâmetro. Quando o diâmetro interno é grande, as moléculas seguem um comportamento similar ao experimentado pela água quando flui. Esta propriedade é explicada pelo modelo

de difusão de Pouseuille. Porém, quando o diâmetro é pequeno, a interação entre as moléculas e as paredes dos nanotubos é mais forte. O modelo de Knudsen descreve esta propriedade (DEROUANE *et al.*, 1998; CARO *et al.*, 2002). Uma maior interação pode gerar alterações significativas nas propriedades dos catalisadores e mais importante ainda, diâmetros internos muito pequenos, menores ou iguais que 30 nm, podem dificultar o enchimento dos nanotubos, já que é muito provável que as nanopartículas não atinjam a superfície interna.

MA *et al.* (2007) estudaram como o diâmetro influi na deposição de nanopartículas de Pt. No estudo foram utilizados dois tipos de nanotubos: diâmetros internos menores a 10 nm e um segundo grupo com diâmetros internos entre 60 e 100 nm. Os resultados indicaram que as nanopartículas de Pt se depositaram simplesmente na superfície externa dos nanotubos com diâmetros internos menores a 10 nm e na superfície interna dos nanotubos com diâmetros internos maiores. Embora o tamanho das partículas de Pt foi de 2 a 5 nm, foi difícil, se não impossível, depositar as nanopartículas no canal interno dos nanotubos com diâmetros pequenos, ou que levou a que se adsorveram nas paredes externas. Em ambos casos, os catalisadores foram ativos para a hidrogenação seletiva de cinamaldeído, no entanto, sob as mesmas condições de reação a seletividade atingida pelos catalisadores foi diferente. O catalisador com as nanopartículas de Pt depositadas no interior dos nanotubos foi menos seletivo, mas, mais ativo, alcançando a hidrogenação completa das ligações C=C e C=O. Este comportamento pode ser explicado apoiando-se na forte interação concebida entre o metal e as paredes internas dos NTC. Possivelmente, as partículas de Pt deslocaram os planos de grafite, modificando a configuração eletrônica dos nanotubos. Além disso, tal interação poderia ter afetado a dispersão do metal (Pt) na superfície do catalisador. Portanto, os catalisadores apresentaram propriedades diferenciadas em função da localização das nanopartículas. Os nanotubos de carbono otimizaram as propriedades dos catalisadores, levando a melhores resultados. TESSONIER *et al.* (2009) reportaram resultados similares confirmando o trabalho mostrado por MA *et al.* (2007).

Como conclusão, as propriedades dos nanotubos de carbono são úteis para a síntese de vários catalisadores. Estes materiais atuam como suporte melhorando a seletividade e/ou atividade catalítica. O canal interno pode ser enchido com vários compostos. Para isto,

existem duas formas, os métodos *in situ* e *ex situ*. Neste último é preciso abrir as pontas dos nanotubos. Este processo pode ser feito de várias formas, no entanto a oxidação química é uma das metodologias mais efetivas. O diâmetro interno dos NTCs pode afetar o enchimento da superfície interna. Para garantir o acesso das nanopartículas no canal interno é preferível usar nanotubos com diâmetros internos maiores do que 30 nm. Além disso, as propriedades dos catalisadores variam conforme o local das nanopartículas (superfície interna e/ou externa), sendo mais notórios estas mudanças para as nanopartículas depositadas na superfície interna. Essa característica pode ser aproveitada na modificação e/ou aperfeiçoamento das propriedades de muitos materiais.

## 2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A natureza inerte e hidrófoba da superfície dos nanotubos prístinos é desfavorável e restringe sua aplicação. A funcionalização química é uma técnica comumente usada para melhorar a dispersão, umectação e compatibilidade dos nanotubos com solventes e outros materiais. Este processo consiste em adicionar grupos funcionais que atuam como sítios de ancoragem das fases ativas ou em alguns casos específicos podem atuar por conta própria como sítios ativos. A funcionalização da superfície pode ser feita a partir de procedimentos físicos ou químicos (YANG *et al.*, 2015).

Os métodos físicos envolvem meios mecânicos tais como ultrassom, trituração e fricção para estimular e modificar as propriedades dos nanotubos. Enquanto isso, os métodos químicos fornecem duas opções: modificações de tipo covalente ou não covalente. A modificação não covalente implica metodologias simples que involucram condições de tratamento pouco agressivas, por exemplo sonicação, agitação, baixas temperaturas, entre outras. Ao final, a estrutura dos nanotubos não é afetada ou modificada, mantendo as propriedades óticas e elétricas iniciais, também, a hibridação  $sp^2$  própria dos átomos de carbono é conservada (PASTORIN *et al.*, 2005). Este comportamento é resultado de interações fracas. Os elétrones  $\pi$  deslocados se combinam com os compostos conjugados

mediante interações de van der Waals, interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio ou forças eletrostáticas. Este tipo de interações ajuda a manter a estrutura original.

Por outro lado, a funcionalização covalente tem vários enfoques, por exemplo processos oxidativo com ácidos ou bases fortes, polimerização catiônica, aniônica e radical, polimerização eletroquímica entre outras. Na polimerização catiônica, aniônica e radical são usados polímeros iônicos que se inserem covalentemente nos NTC. A polimerização por radicais não é muito confiável, dado que não é possível ter um controle total sobre a longitude da cadeia polimérica, além de promover reações secundárias e exibir taxas de conversão baixas, no entanto, a oxidação química úmida é um método muito conhecido por ser versátil e eficiente (LU *et al.*, 2008). Na oxidação química geralmente se usa  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  como agentes oxidantes. Também se tem experimentado com mesclas destes (HOU *et al.*, 2008; GOJNY *et al.*, 2003; DATSYUK *et al.*, 2008). Desta forma, o tratamento ácido leva à formação de defeitos nas pontas e nas paredes laterais dos nanotubos em resposta à inserção de grupos funcionais de tipo  $-\text{COOH}$  (carbóxico),  $-\text{OH}$  (hidroxilo) e  $\text{C}=\text{O}$  (carbonila) (HERRERA-HERRERA *et al.*, 2012; AXET *et al.*, 2016). Os defeitos introduzidos têm uma profundidade de 10 a 20 nm e os átomos de carbono passam a ter uma hibridação  $sp_3$ , o que leva à interrupção da estrutura eletrônica (CAPEK, 2011). YAMAMOTO *et al.*, (2008, 2012) observaram que após o tratamento oxidativo a superfície se tornara rugosa sem nenhuma modificação notável na longitude do nanotubo, no entanto, alguns estudos mostraram que tratamentos ácidos muito fortes ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$  proporção 3:1) podem cortar ou fragmentar os nanotubos (CHIANG *et al.*, 2011). A duração do tratamento também é importante porque define o número e a profundidade de defeitos a serem inseridos. Durante a funcionalização também se fornece aos nanotubos maior força de repulsão elétrica que ao mesmo tempo favorece a dispersão, diminui a aglomeração e incrementa o caráter hidrofílico (LIU *et al.*, 2013; POIRIER *et al.*, 2009).

Os grupos fixados podem fornecer diferentes funções. Os grupos ácidos como os grupos carbóxico, anidrido e lactona diminuem a hidrofobicidade, favorecendo a deposição dos metais (PRADO-BURGUETE *et al.*, 1989). Por outro lado, os grupos básicos como o fenol, carbonila e quinona melhoram a interação dos precursores metálicos com os nanotubos,

incrementando a dispersão das partículas metálicas. LIANG *et al.* (2015) e XIA *et al.* (2007) encontraram que durante a funcionalização com ácido nítrico se adicionaram principalmente grupos carboxílicos e fenólicos. Os grupos carboxílicos favorecem o intercâmbio catiônico, sendo locais de nucleação para a deposição e dispersão das partículas metálicas depositadas.

A maioria de trabalhos usam um método químico para funcionalizar a superfície dos nanotubos. Contudo, condições de oxidação agressivas podem levar à perda completa ou parcial da resistência mecânica (FU *et al.*, 2002). Em termos gerais, a funcionalização química covalente é utilizada com maior frequência nos MWCNT, no entanto, para os SWCNT não é uma boa alternativa, já que durante o tratamento é provável que se formem “buracos” na estrutura como consequência da ruptura de ligações C=C (BOROUJENI *et al.*, 2013). A relação entre as condições do tratamento ácido (tempo e/ou temperatura) e a formação de nano defeitos é importante. Os defeitos desempenham um papel fundamental na matriz de reação desde que melhoram a união interfacial entre os nanotubos e as partículas metálicas.

LE. (2018) estudou a influência de diferentes condições oxidantes sobre as propriedades físicas e químicas dos nanotubos de carbono funcionalizados. Inicialmente, os NTCs foram tratados com uma mistura de ácido nítrico 4 M (HNO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico 10 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O tempo de tratamento e a relação entre o volume de ácido nítrico e sulfúrico utilizado foram estudados. Os resultados demonstraram que não existe dano ou corte dos nanotubos quando estes foram tratados durante tempos curtos, no entanto, com tempos de oxidação mais longos (18 h) foi observado que o teor de oxigênio incrementou até um 15% (9% em peso de O<sub>2</sub> para os nanotubos prístinos) sugerindo a adição de grupos funcionais ácidos (-COOH) e básicos (-OH e C=O). Esses grupos aumentaram proporcionalmente com o tempo de exposição (PISTONE *et al.*, 2012). No entanto, as imagens por FE-SEM revelaram alterações na rugosidade das paredes dos nanotubos que foram tratados com diferentes proporções de ácido nítrico e sulfúrico. Os autores observaram defeitos e cavidades, além de uma camada de carbono amorfo. Estes resultados demonstraram a formação de carbono desordenado. Com o tratamento oxidativo o diâmetro foi reduzido, isto apontou à erosão da superfície. Também, demonstrou-se que a solução com uma relação molar de 1:5 de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi um agente

oxidante muito forte, levando á exfoliação das camadas de grafite. O maior número de grupos funcionais –COOH foi obtido para o material tratado durante 18 h a temperatura ambiente, com HNO<sub>3</sub>, no entanto, é importante ressaltar que os efeitos oxidantes do ácido nítrico aumentaram com concentrações superiores. Durante este período, a estrutura grafítica não foi maioritariamente danificada como também foi demonstrado por WANG *et al.* (2013), mas existe um desgaste e encurtamento dos nanotubos. Com o encurtamento se melhora a cristalinidade dos nanotubos, mas se perde estabilidade térmica. Neste sentido, as condições de reação devem ser ajustadas de acordo com o objetivo de estudo. Por exemplo, a concentração do ácido pode variar entre 15 e 70% em peso, a concentração inicial dos nanotubos entre 0,1 -10 mg/mL e o tempo de 1 a 48 h.

Outros autores têm usado outras metodologias para funcionalizar a superfície dos NTCs. Por exemplo, LEE *et al.* (2005) usaram a funcionalização assimétrica para tornar os nanotubos em materiais funcionais. O trabalho do LEE *et al.* (2005) consistiu em fixar diferentes grupos funcionais nos extremos dos NTCs. Em um dos extremos foram enxertadas moléculas de 3'-azido-3'-desoxitimidina. Estas moléculas forneceram um caráter hidrofílico. No extremo oposto do nanotubo foram enxertadas moléculas de perfluorooctano, que lhe atribuíram um caráter hidrofóbico. Estas características permitiram aos nanotubos auto agrupar-se facilmente em interfaces hidrofílicas/hidrofóbicas de sistemas com duas fases. JIANG *et al.* (2003) utilizaram um conceito similar em seu trabalho. Os autores usaram ácido cítrico para dispersar e modificar os MWCNT prístinos. O ácido também atuará como um agente redutor do precursor de Au (HAuCl<sub>4</sub>). CHEN *et al.* (2007) aplicaram um método de funcionalização com ácido nítrico. Com a oxidação conseguiram abrir as pontas dos nanotubos, concluindo que tratamentos ácidos moderados, além de purificar a superfície externa abre as extremidades dos nanotubos sem danificar drasticamente a rede de grafite, melhorando a reatividade do suporte.

Em resumo, a funcionalização química é usada para melhorar a dispersão, umectação e compatibilidade dos nanotubos com solventes e outros materiais, purificando e acrescentando a reatividade química da rede de grafite. Existem duas formas de funcionalizar a superfície externa dos nanotubos de carbono, a partir de métodos físicos ou químicos. A

funcionalização química úmida é um método simples, versátil (modificar e controlar diferentes parâmetros) e eficiente. O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) é um agente oxidante adequado. Durante o tratamento com  $\text{HNO}_3$  se adicionam principalmente grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ), que se tornam locais de nucleação para a posterior deposição e dispersão das partículas metálicas. As condições do tratamento são fundamentais, pois definem as propriedades e a funcionalidade do material. Tratamentos agressivos (altas temperaturas e tempos longos de reação) resultam na esfoliação completa das paredes externas, erosão da superfície e formação de defeitos e carbono amorfo. Contudo, os defeitos desempenham um papel fundamental, desde que melhoram a união interfacial entre os nanotubos e as partículas metálicas. Neste sentido, a ação oxidante do ácido nítrico pode ser controlada variando-se a temperatura e o tempo do tratamento oxidativo. A literatura mostra que tratamentos com concentrações e temperaturas moderadas e mantidos durante tempos menores a 24 h não danificam significativamente a estrutura gráfica dos nanotubos, mas estes são desbastados e encurtados. Nesse sentido, as condições de reação para este estudo foram ajustadas visando aumentar a área específica (melhor dispersão dos óxidos metálicos/menor fase ativa), abrir as extremidades dos nanotubos (deposição das nanopartículas no canal interno) e inserir defeitos (maior número de sítios ativos) sem causar danos significativos na estrutura de grafite.

## 2.5 TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Desde sua descoberta por LIJIMA. (1991) tem se estudado como encher as cavidades internas dos nanotubos de carbono. Os primeiros trabalhos foram desenvolvidos em 1993 quando AJAYAN *et al.* (1993) depositaram nanopartículas de chumbo (Pb) na superfície interna dos NTCs. Os resultados mostraram que o Pb foi depositado só em uma fração pequena do material. Logo, DUJARDIN *et al.* (1994) e EBBESEN. (1996) mostraram que a capacidade de umectação das substâncias a encher determina se estas conseguem ou não ingressar no canal interno dos nanotubos. Recentemente, vários grupos se dedicam a otimizar e/ou desenvolver novas rotas de síntese que permitam depositar uma grande variedade de materiais. Vários estudos informaram que durante a síntese dos nanotubos foram

incorporados com sucesso resíduos do catalisador usado durante o processo, principalmente ferro, cobalto, níquel, cobre e manganésio (LIU *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2005; LEONHARDT *et al.*, 2005; BAO *et al.*, 2002; HAASE *et al.*, 2007). O desenvolvimento de outras metodologias pode oferecer um espectro de materiais mais amplo. TSANG *et al.* (1994) propuseram utilizar soluções ácidas de sais de nitrato para encher os canais internos. Mais tarde, foram desenvolvidas outras metodologias que permitiram mobilizar os materiais através da superfície interna dos NTCs (MONTHIOUX *et al.*, 2011; BAAZIZ *et al.*, 2012).

Alcançar à superfície interna não é fácil e a maioria dos processos utilizados atualmente se baseiam nas forças capilares que adsorvem as soluções precursores em direção ao canal interno (TERRONES *et al.*, 2008). Alguns dos métodos usados são a deposição de vapor a baixa pressão (COQ *et al.*, 1993), processos eletroquímicos, fluidos supercríticos (SCHNITZLER *et al.*, 2003) impregnação (JIA *et al.*, 2012; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2005), co-precipitação (GAMARRA *et al.*, 2007; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2005; GURBANI *et al.*, 2010), citrato sol-gel (ARAUJO *et al.*, 2012; GURBANI *et al.*, 2010), tratamentos hidrotérmicos (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2006; JUNG *et al.*, 2008) combustão (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2003; GURBANI *et al.*, 2010) usando templates (LUO *et al.*, 2007) surfactantes (YEN *et al.*, 2012), entre outros mais. Apesar dos esforços, as metodologias propostas não são totalmente seletivas e a maioria delas fixam as nanopartículas sem fazer distinção entre as superfícies (interna e externa). A seletividade que um método pode oferecer está limitado por vários parâmetros e tende a diminuir durante o processamento dos materiais. Por exemplo, TSANG *et al.* (1994) colocaram em refluxo MWCNT com uma solução mista de ácido nítrico e nitrato metálico. O ácido nítrico abriu as extremidades dos nanotubos, deixando exposta a superfície interna, enquanto isso, o precursor metálico se aderiu na superfície interna dos MWCNT. Logo, o material foi centrifugado, secado e reduzido sob condições específicas que o autor relata no seu trabalho. Também, experimentaram com um excesso da solução precursora. Os resultados obtidos mostraram uma baixa seletividade. Estudos posteriores adicionaram etapas de sonicação intensiva por longos períodos, resultando em processos mais eficientes que permitiram ter um maior controle durante a deposição seletiva (superfície interna e/ou externa do nanotubo) das nanopartículas (CHU *et al.*, 1996; WU *et al.*, 2002).



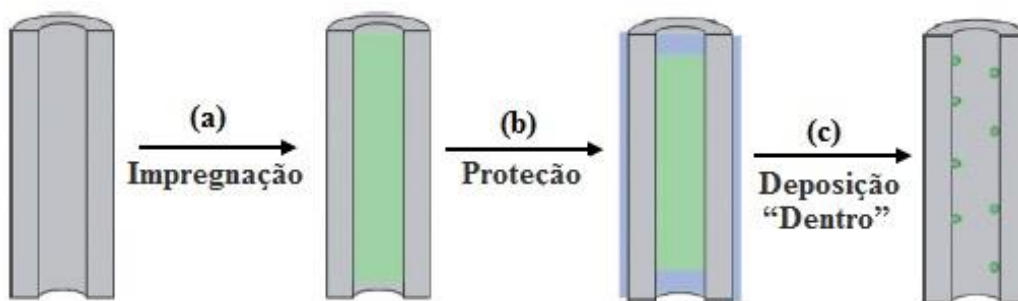
Um método alternativo é a sublimação do precursor, no entanto os informes continuam demonstrando baixas seletividades durante a deposição das nanopartículas (Preferência para uma das superfícies, interna ou externa, dos nanotubos de carbono) (COSTA *et al.*, 2005). Por outro lado, a impregnação é uma metodologia que permite controlar a carga do metal, além de outros parâmetros, é versátil e simples, no entanto, para dirigir e controlar a deposição das nanopartículas é preciso fazer alguns ajustes. Em uma impregnação comum, a solução precursora molha a superfície externa alcançando o canal interno dos NTCs por ação das forças capilares. Contudo, na medida que o solvente se adentra no canal interno a tensão superficial cai progressivamente e as nanopartículas começam a depositar se na superfície externa perdendo-se a seletividade para a superfície interna do suporte (EBBESEN *et al.*, 1996).

WANG *et al.* (2008) introduziram nanopartículas de Ru a partir da impregnação de uma solução precursora de RuCl<sub>3</sub>. Os autores usaram um excesso da solução e incluíram longos períodos de ultrassom. A solução precursora foi evaporada lentamente, seguido da redução do material a 450°C em hidrogênio. O tratamento resultou na deposição das nanopartículas de Ru com uma seletividade de 80% para a superfície interna dos MWCNTs. Por outro lado, FU *et al.* (2008) acrescentaram uma etapa de lavagem seletivo. Durante a lavagem, as partículas aderidas na superfície externa foram eliminadas. Com isto, a superfície externa permaneceu limpa e livre de material, no entanto, a solução impregnada permaneceu aderida ao canal interno dos MWCNT. A seletividade atingida foi de 75% para as nanopartículas depositadas nas paredes internas dos nanotubos de carbono.

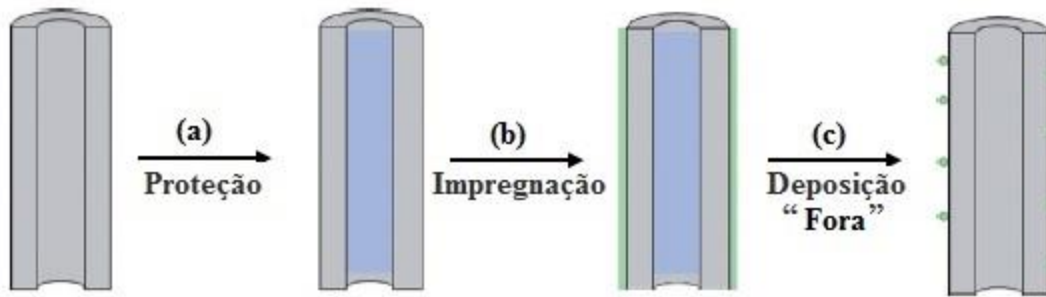
WANG *et al.* (2013) usaram o recozido térmico para tornar a superfície externa dos MWCNT hidrofóbica. As nanopartículas de Pt foram depositadas na superfície interna por impregnação até atingir a umidade incipiente, seguido da secagem e redução do material em atmosfera de hidrogênio. Para tornar a superfície hidrofóbica, os autores trataram os MWCNT com ácido nítrico durante 4 h. O tratamento ácido deixou exposta a superfície interna e foram adicionados grupos funcionais. Em seguida, a amostra foi recozida a 1000 °C em atmosfera inerte durante 1 h. Posteriormente, o precursor de Pt foi dissolvido em água

deionizada. A solução aquosa foi pingada gota a gota sobre os nanotubos tratados previamente. Finalmente, as amostras foram reduzidas a 400°C durante 30 min em atmosfera de H<sub>2</sub>. WANG *et al.* (2013) demonstraram que ao tornar a superfície externa hidrofóbica foi atingida uma alta seletividade. Cerca do 80% das partículas se depositaram na superfície interna dos nanotubos de carbono. O erro com que foi calculada a seletividade foi baixa (inferior ao 10%) e foi concordante com os resultados obtidos por MET e o modelo matemático proposto pelos autores e que se especifica com mais detalhe em seu trabalho.

No trabalho desenvolvido por TESSONIER *et al.* (2009) foi descrita uma metodologia para depositar nanopartículas de forma seletiva, isto é, na superfície interna (Figura 3) ou externa dos nanotubos de carbono (Figura 4). A seletividade alcançada durante a síntese dos materiais fundamentou-se nas energias de interface que apresentam as soluções aquosas e orgânicas quando estão em contato com a superfície externa dos NTC. Os solventes orgânicos interagem facilmente com a superfície dos nanotubos (baixa tensão superficial) alcançando a parede interna do nanotubo com maior facilidade, devido ao caráter lipofílico do solvente. Por outro lado, a interação entre a superfície do suporte e a água é menor (maior tensão superficial), pelo que a energia de interface se torna maior, dificultando a passagem da solução aquosa para as paredes internas dos NTCs (Figura 4). Desta forma, as propriedades dos solventes podem ser aproveitadas e dirigir a deposição das nanopartículas. A eleição do solvente é a chave para atingir uma boa seletividade durante a deposição das nanopartículas.



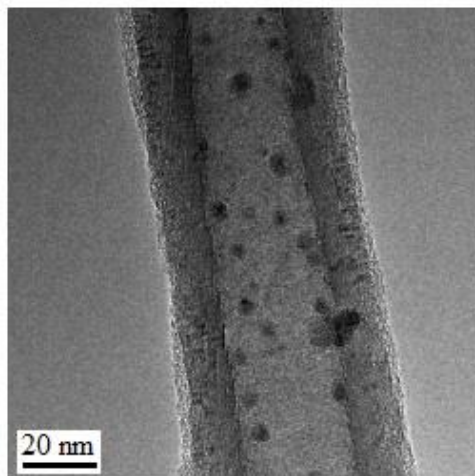
**Figura 3** - Representação esquemática da deposição seletiva de nanopartículas na superfície interna de nanotubos de carbono TESSONIER *et al.* (2009).



**Figura 4** - Representação esquemática da deposição seletiva de nanopartículas na superfície externa de nanotubos de carbono TESSONIER *et al.* (2009).

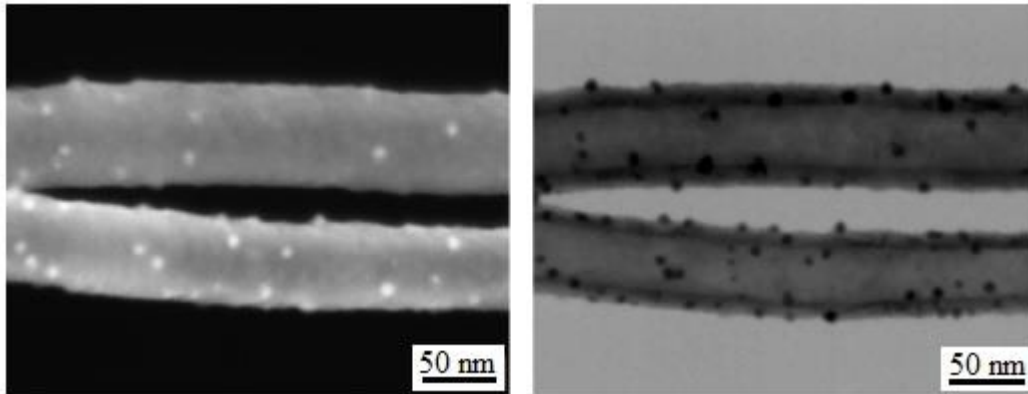
No trabalho de TESSONIER *et al.* (2009) foram usados nanotubos de carbono com diâmetros internos entre 20 e 50 nm e diâmetros externos de 30 a 90 nm. O volume de solução utilizado para impregnar os nanotubos foi determinado em relação ao volume total poroso e foi ajustado para cada etapa.

Para depositar as nanopartículas metálicas na superfície interna, TESSONIER *et al.* (2009) usaram uma solução etanoica que contém o precursor metálico. A solução foi impregnada e em seguida foi acrescentado um volume igual de água destilada. A tensão superficial da água é maior e, portanto, espera-se que permaneça na superfície externa, formando um revestimento que rodeia a solução etanoica. Água exerce pressão e a solução orgânica se vê forçada a entrar no canal interno dos NTCs. Desta forma, o precursor é depositado na superfície interna. Em seguida, TESSONIER *et al.* (2009) filtraram, lavaram, secaram e calcinaram o material sob condições que foram especificadas com detalhe em seu trabalho. As análises por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5) mostraram que uma porcentagem alta das nanopartículas se encontraram depositadas na superfície interna dos NTCs, contudo, uma porcentagem pequena das nanopartícula se aderiu nas paredes externas do nanotubo.



**Figura 5** - Imagem de MEV para a amostra com as nanopartículas de Ni depositadas na superfície interna do NTC. A maioria das nanopartículas de Ni aparecem no interior do tubo (TESSONIER *et al.*, 2009)

Para depositar nanopartículas na superfície externa, TESSONIER *et al.* (2009) usaram uma estratégia que permitiu-lhes obter altas seletividades durante a síntese dos materiais. Os autores propuseram proteger a superfície interna enchendo-a com um solvente orgânico. Posteriormente, a solução aquosa contendo o precursor metálico foi impregnada. A solução aquosa umedece a superfície externa sem atingir as paredes internas, já que o solvente orgânico protege a superfície interna dos nanotubos. A escolha do solvente orgânico é importante e entre os fatores a considerar deve ser levado em conta a miscibilidade do solvente com a água e o ponto de ebulição. Estes parâmetros influenciam no equilíbrio da interface água/solvente e, por tanto, na seletividade que se atinge durante a deposição das nanopartículas. Tal como no anterior tratamento, o sólido foi submetido a várias etapas antes de obter o material final (lavagem, secagem e calcinação). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de baixa tensão de aceleração mostradas na Figura 6 demonstraram que as nanopartículas decoram (maioritariamente) a superfície externa do suporte. A natureza química do solvente orgânico não influenciou na dispersão e distribuição do tamanho das nanopartículas depositadas. As características do suporte (MWCNT) não foram afetadas. As propriedades do dissolvente não interferiram nas características finais dos catalisadores, pelo menos sob os parâmetros de síntese propostos pelos autores. Estes resultados foram corroborados por microscopia eletrônica de transmissão.

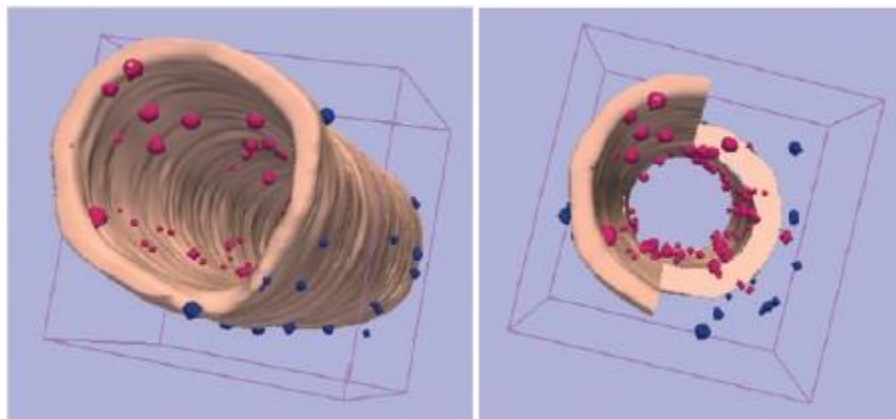


**Figura 6** - Imagens MEV para a amostra com as nanopartículas de Ni (1%) depositadas na superfície externa. A imagem foi obtida nos modos SE (esquerda) e TE (direita) (TESSONIER *et al.*, 2009).

A caracterização dos materiais é a etapa mais complexa. Em imagens obtidas por MET, as nanopartículas que à primeira vista se encontram no centro ou perto da superfície interna do nanotubo poderiam estar na realidade aderidas na superfície externa. No MET, os efeitos de projeção dificultam a interpretação das micrografias tornando-se um obstáculo quando se visa calcular a seletividade atingida durante a deposição das nanopartículas. Ainda assim, o MET aporta informação relevante e de interesse, útil para prever a localização das nanopartículas metálicas no catalisador. Recomenda-se complementar a caracterização destes materiais com análises robustas que permitam corroborar as informações obtidas nas imagens por MET. A microscopia eletrônica de transmissão em 3D (tomografia) é a técnica de análise mais empregada para a caracterização deste tipo de materiais. No tratamento das imagens é feita a reconstrução do volume do nanotubo, sendo possível calcular com exatidão o local onde as nanopartículas foram depositadas (WINTER *et al.*, 2005; ERSÉN *et al.*, 2007).

TESSONIER *et al.* (2009) corroboraram os resultados obtidos mediante MET. As análises por MET 3D (tomografia) e mostradas na Figura 7 proporcionaram informação adicional sobre a localização exata das partículas metálicas. Se usaram diferentes ângulos de inclinação para a obtenção das imagens. A reconstrução do volume foi realizada mediante algoritmos matemáticos. O modelo tridimensional construído demonstrou que a seletividade alcançada nos catalisadores com as nanopartículas depositadas na superfície interna dos NTC foi de 75%. As nanopartículas mostraram tamanhos de 3 a 7 nm. Para os catalisadores visando nanopartículas ancoradas na parede externa, se atingiu seletividades próximas a

85%. As nanopartículas mostraram tamanhos em torno de 4 e 9 nm. Estes resultados foram obtidos usando benzeno como solvente orgânico (solvente de proteção).

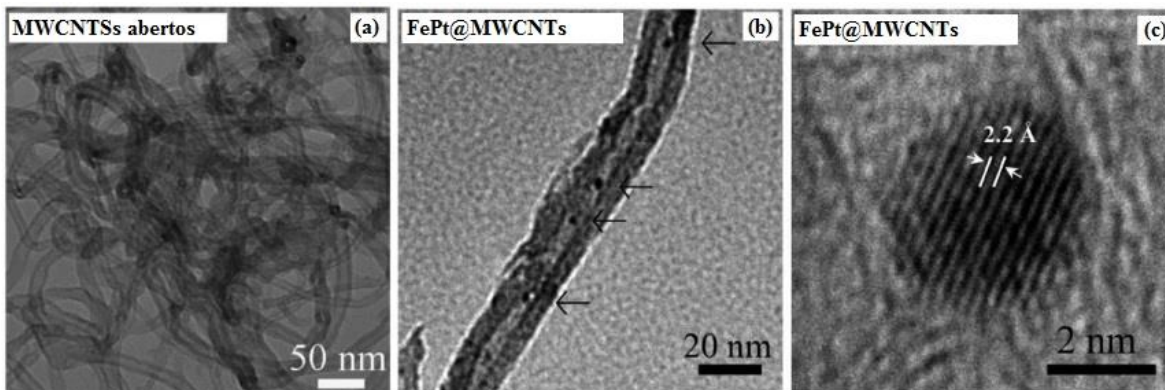


**Figura 7** - Modelagem do volume reconstruído: (rosa) nanotubo de carbono, (vermelho) nanopartículas de Ni depositadas no interior dos nanotubos, (azul) nanopartículas de Ni depositadas na superfície externa (TESSONIER *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos por TESSONIER *et al.* (2009) demonstraram que seguindo o protocolo proposto é possível impregnar as nanopartículas com boa seletividade. O desenvolvimento de estratégias e o uso inteligente dos solventes levaram à deposição seletiva das partículas metálicas (para uma das superfícies do suporte, interna ou externa). As diferenças na energia superficial entre os solventes orgânicos e aquosos outorgaram um controle maior durante a síntese dos catalisadores. A miscibilidade e o ponto de ebulição são parâmetros que determinaram a seletividade alcançada durante a deposição das nanopartículas.

Por outro lado, ASTINCHAP *et al.* (2012) sintetizaram um material bifuncional, que denominaram FePt@MWCNTs/Ru. As nanopartículas de FePt foram depositadas no canal interno dos MWCNT, enquanto isso, as nanopartículas de Ru decoraram a superfície externa. A metodologia usada consistiu na implementação de uma rota de síntese úmida dividida em três etapas. Inicialmente, os autores funcionalizaram os nanotubos de carbono com ácido nítrico concentrado a 140°C. Após o tratamento oxidativo, o material foi filtrado, lavado e secado. A análise por MET mostrou que ao redor do 80% dos nanotubos tinham as pontas

abertas. O padrão de difração obtido foi concordante com as características cristalinas do grafite. Em seguida, ASTINCHAP *et al.* (2012) depositaram as nanopartículas de FePt na superfície interna dos NTCs. Para tal, usaram uma solução aquosa do sal precursor  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PtCl}_6)]$ . A síntese foi feita em um reator sob vácuo de  $1 \cdot 10^{-2}$  mmHg. A solução acessou à superfície interna do nanotubo por ação da capilaridade, contudo, apesar das precauções tomadas durante a deposição do precursor metálico é difícil evitar que um teor pequeno de partículas se deposite na superfície externa do suporte. Para eliminar estas nanopartículas ASTINCHAP *et al.* (2012) sugeriram lavar a superfície externa várias vezes com água destilada. Para tal, a superfície interna contendo o precursor metálico foi protegida. Para tal, usaram o conceito descrito e aplicado nos trabalhos de TESSONIER *et al.* (2009). WANG *et al.* (2008) sugeriram que usar a metodologia proposta por TESSONIER *et al.* (2009) leva a resultados positivos. As nanopartículas depositadas na superfície interna são protegidas e os nanotubos são lavados sem perder a seletividade atingida. Neste sentido, ASTINCHAP *et al.* (2012) protegeram a superfície interna com benzeno. Em seguida, o material foi lavado com água destilada. O benzeno ao ser imiscível na água não interage com a superfície interna isolando as nanopartículas previamente depositadas. Ao contrário, o sal precursor ao ser solúvel na água (daí a importância de proteger a superfície interna) arrastra as partículas aderidas na superfície externa, deixando-a limpa e disponível para as posteriores etapas. Logo, o material foi calcinado em atmosfera redutora (5% de  $\text{H}_2$  em argônio) a  $300^\circ\text{C}$  durante 5 h (FePt@MWCNTs) para logo ser caracterizado. As análises por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 8) demonstraram que a superfície externa estava livre de partículas. Estes resultados permitiram-lhes concluir que a etapa de lavagem foi bem-sucedida. O uso dos dois solventes contribuiu na seletividade atingida (superfície interna). O tamanho médio das nanopartículas foi de 2 a 5 nm.



**Figura 8** - (a) MEV, (b) MEV dos MWCNTs e (c) HRTEM dos MWCNTs cheios de FePt (ASTINCHAP *et al.*, 2012).

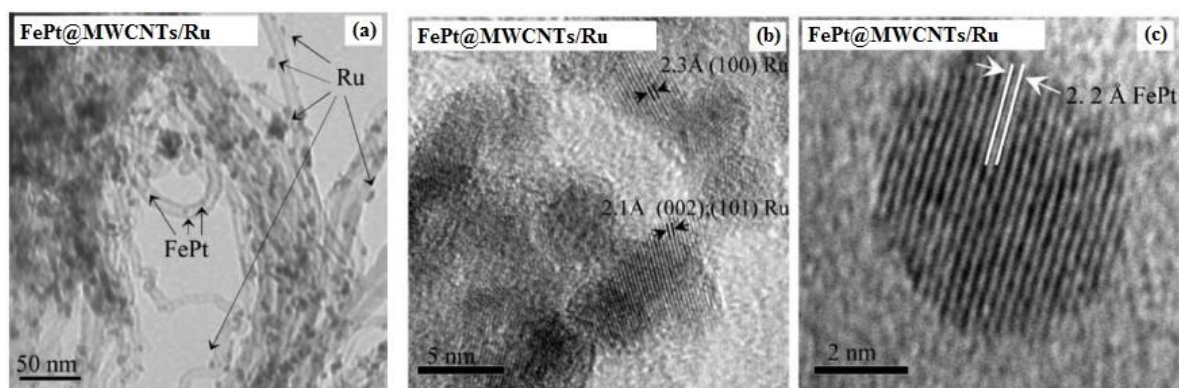
Finalmente, as nanopartículas de Ru foram depositadas na superfície externa do material FePt@MWCNT, no entanto, para atingir alta seletividade, os autores usaram algumas estratégias que desenvolveram em várias etapas. A primeira etapa consistiu na refuncionalização do material intermediário FePt@MWCNTs. Para decorar a superfície externa é indispensável que está contenha grupos funcionais do tipo -COOH. Quando o material foi reduzido durante a primeira etapa, parte dos grupos funcionais aderidos na funcionalização se perderam, sendo necessário repovoar a superfície externa. Para tal, ASTINCHAP *et al.* (2012) usaram um tratamento oxidativo suave com ácido nítrico 1M durante 10 minutos sob ultrassom. Segundo os autores, as propriedades e integridade do material (FePt@MWCNTs) não foram comprometidas durante o tratamento oxidativo.

Desta forma, os autores protegeram a superfície interna dos nanotubos, com o fim de evitar que as nanopartículas de Ru entrem nas paredes internas do suporte. A proteção foi feita com mesitileno. O mesitileno é insolúvel com etilenoglicol (solvente escolhido para solubilizar o precursor de Ru) e o ponto de ebulição é maior a 150°C (temperatura de ebulição do etilenoglicol), sendo adequado para esta etapa.

Logo, as nanopartículas de Ru foram depositadas na superfície externa. Para isto, ASTINCHAP *et al.* (2012) usaram uma adaptação do protocolo empregado no trabalho de LU *et al.* (2007). Desta forma, o sal precursor de Ru foi acrescentado em etilenoglicol frio e misturado com o material intermediário. A suspensão formada foi tratada a 150°C durante



4 h sem agitação mecânica. Finalmente, o sólido foi lavado e seco. ASTINCHAP *et al.* (2012) descreveram mais em detalhe esta etapa em seu trabalho. Finalmente, o material denominado FePt@MWCNTs/Ru foi caracterizado mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias mostradas na Figura 9 corroboraram a formação de Ru na superfície externa. Foi observado que as nanopartículas de Ru se encontravam dispersas homogeneamente ao longo da superfície externa do suporte. O tamanho de partícula calculado foi de 5 nm. A camada homogênea de Ru dificultou a observação das nanopartículas de FePt depositadas previamente na superfície interna. No entanto, para confirmar estes resultados os autores sintetizaram um segundo material. Para tal fim, a etapa de proteção com mesitileno não foi incluída durante a síntese deste material. Os resultados mostraram a perda da seletividade durante a deposição das nanopartículas de Ru (o Ru depositou-se na superfície interna e externa do suporte), demonstrando a importância desta etapa (proteção) e confirmando os resultados acima.



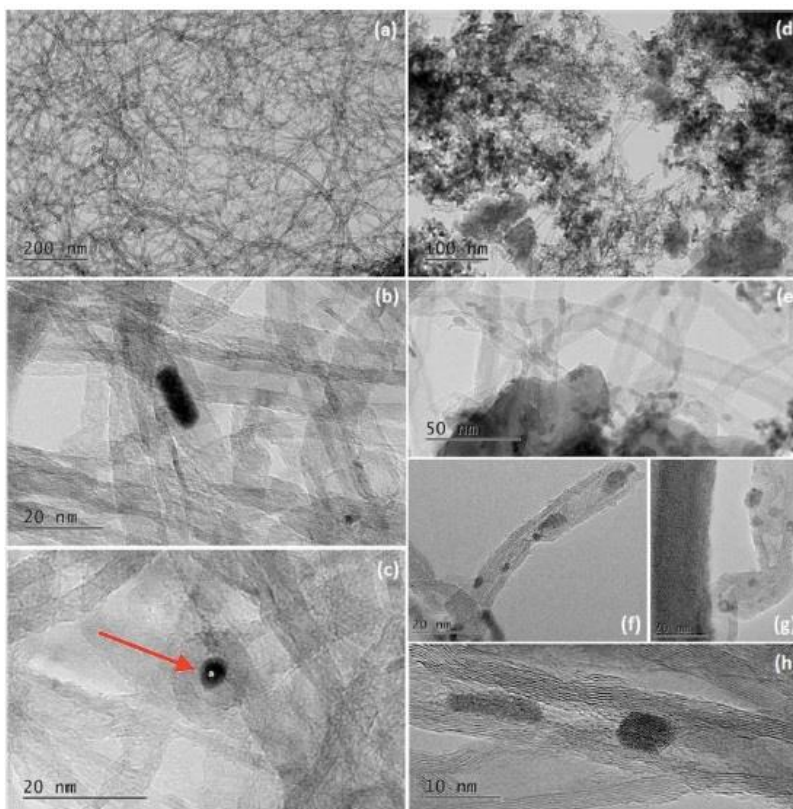
**Figura 9** - (a, b) MEV e (c) HRTEM de FePt@MWCNTs / Ru (ASTINCHAP *et al.*, 2012).

MA *et al.* (2013) usaram uma metodologia similar para estudar o efeito da localização das nanopartículas de Ni nos MWCNTs. Os catalisadores sintetizados mediante uma rota por via úmida foram testados na reação de reforma de metano. Para isto, os nanotubos foram funcionalizados com ácido nítrico concentrado a 120°C por 14 h. MA *et al.* (2013) acrescentaram uma etapa de calcinação em atmosfera de Ar a 900°C por 3 h. Em seguida, para depositar as nanopartículas de Ni no interior dos NTC foi dissolvido o sal precursor de nitrato de níquel em etanol. Os nanotubos funcionalizados foram impregnados com a solução

precursora e tratados durante 30 min (em vácuo). Em seguida, a amostra foi impregnada com água deionizada (mesmo conceito do TESSONIER *et al.* (2009)) e finalmente seca a 60°C. Por outro lado, para obter o catalisador com as nanopartículas de Ni depositadas na superfície externa, os nanotubos de carbono foram molhados com dimetilbenzeno, com o objetivo de proteger a cavidade interna vazia. Em seguida, foi acrescentada a solução precursora de nitrato de níquel. Após, o material foi tratado em ultrassom por 30 min e finalmente seco a 60°C. Ambos materiais (material com as Nps de Ni depositadas dentro dos nanotubos e o material com as Nps de Ni depositadas na superfície externa do suporte) foram calcinados a 450°C em atmosfera de Ar por 3h. Os resultados obtidos mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) comprovaram que durante a síntese dos catalisadores foram alcançadas boas seletividades (superfície interna ou externa), conseguindo dirigir e controlar a deposição das nanopartículas de Ni. A seletividade atingida para o catalisador com Ni na superfície externa foi alta. Cerca de 80% das nanopartículas foram depositadas seletivamente nas paredes externas dos nanotubos de carbono. O tamanho médio foi de 5 a 11 nm. A seletividade atingida foi atribuída ao dimetilbenzeno que impediu a entrada da solução de nitrato de níquel no canal interno dos nanotubos. Igualmente, para o catalisador com as partículas de Ni depositadas na superfície interna foram alcançadas seletividades maiores a 80% e tamanhos de partícula na faixa de 5 a 10 nm. A baixa tensão superficial do etanol favoreceu a passagem da solução precursora para o canal interno. Por outro lado, durante a reação de reforma os catalisadores com as nanopartículas de Ni depositadas no canal interno foram reduzidos a menor temperatura. Os picos de redução foram observados a 293 e 510°C. A 293°C as partículas de NiO foram reduzidas a Ni metálico, no entanto, no catalisador com as nanopartículas de Ni ancoradas na superfície externa, o pico foi observado a 320°C. A diferença na temperatura é causada pela deficiência eletrônica própria da superfície interna dos NTCs. Esta propriedade favoreceu a redução do NiO. Por outro lado, os testes catalíticos demonstraram que a eficiência da reação aumenta com a temperatura, isto é, os nanotubos são mais estáveis termicamente. O rendimento da reforma de metano foi influenciado pela localização das nanopartículas (canal interno ou externo do suporte). A maior atividade catalítica e estabilidade foram obtidas para os catalisadores com as nanopartículas contidas na superfície interna. A conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para este material foram de 70,2% e 83,4%

respetivamente, no entanto, para o catalisador com as nanopartículas de Ni depositadas na superfície externa a conversão de CO<sub>2</sub> foi de 58,9% e 75 % para CH<sub>4</sub>.

Finalmente, SCHMAL e CAMILA *et al.* (2018) depositaram nanopartículas de cério (Ce) e estrôncio (Sr) na superfície interna de MWCNT e decoraram a superfície externa com nanopartículas de cobalto (Co) (CeSr@MWCNT/Co.) O material Ni@MWCNT/Ni foi sintetizado como referência. A metodologia desenvolvida pelos autores baseou-se nos trabalhos descritos por TESSONIER *et al.* (2009) e ASTINCHAP *et al.* (2012). Os catalisadores foram testados na reação de reforma seca de metano. Os catalisadores preparados seguindo a metodologia proposta por ASTINCHAP *et al.* (2012) mostraram partículas metálicas dispersas homoganeamente em várias regiões (Figura 11 (a-c)). As etapas de lavagem seletivo não foram efetivas perdendo parte da seletividade durante o processo. No entanto, os catalisadores preparados sob os parâmetros estabelecidos por TESSONIER *et al.* (2009) mostraram melhores resultados. As análises mostradas na Figura 10 (d-h) confirmaram que as nanopartículas de Ce e Sr se dispersaram preferencialmente na superfície interna dos NTCs, enquanto isso, as nanopartículas de Co se encontraram decorando a superfície externa. Também, foi demonstrado que é possível encher as cavidades internas de nanotubos com diâmetros internos inferiores a 30 nm. As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram nanotubos com diâmetros internos e externos ao redor de 4,6 e 14 nm respetivamente.



**Figura 10** - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanotubos de carbono funcionalizados, preenchidos com o Ce e Sr e decorados com Co: (a-c) materiais sintetizados baseados na metodologia por ASTINCHAP *et al.* (2012) e (d-h) materiais sintetizados baseados na metodologia por TESSONIER *et al.* (2009) (SCHMAL e CAMILA *et al.*,2018).

Os materiais CeSr@MWCNT/Co e Ni@MWCNT/Ni (material de referência) foram testados na reação de reforma seca de metano. Os testes catalíticos revelaram que os catalisadores apresentam conversões altas em uma ampla faixa de temperaturas. As relações de H<sub>2</sub>/CO foram de 4,1 a 5,0 respectivamente. O oxigênio presente na superfície externa dos NTC favoreceu os processos de oxidação aumentando a produção de H<sub>2</sub>. O catalisador Ni@MWCN/Ni mostrou a maior conversão (88 % a 700°C) comparado com CeSr@MWCNT/Co (80% a 700°C). Em temperaturas superiores a 600°C (41% CH<sub>4</sub> e 62% CO<sub>2</sub> para CeSr@MWCNT/Co) a conversão observada de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi maior (30% CH<sub>4</sub> e 45% CO<sub>2</sub> a 500°C para CeSr@MWCNT/Co). A menor produção de hidrogênio ocorreu em temperaturas próximas a 550°C para CeSr@MWCNT/Co, e para Ni@MWCN/Ni em torno de 600°C. Neste sentido, SCHMAL e CAMILA *et al.* (2018) concluiriam que a metodologia usada para depositar seletivamente as nanopartículas de Sr, Ce e Co foi bem-sucedida,

alcançando relações de  $H_2/CO$  e conversões de  $CO_2$  e  $CH_4$  maiores comparadas com resultados reportados em trabalhos anteriores. Estes resultados proporcionaram informação relevante e de interesse para nosso trabalho.

Neste sentido, muitos dos trabalhos reportados na literatura tem focado na otimização das metodologias de síntese. A localização, dispersão e controle na distribuição do tamanho das partículas são parâmetros que se estudam com maior frequência e que certamente têm um impacto no desempenho dos catalisadores. A maioria dos autores concordam que o desenvolvimento de várias etapas e o uso de estratégias podem levar a uma deposição controlada das partículas (superfície interna e/ou externa do suporte), aproveitando as propriedades que outorgam os nanotubos de carbono como suporte catalítico. Neste sentido, nosso trabalho focou no aperfeiçoamento da impregnação ao ponto úmido como método de síntese para a deposição controlada de nanopartículas de  $CuO$  e  $CeO_2$  na superfície interna e/ou externa dos nanotubos de carbono. O  $CuO$  e  $CeO_2$  são ativos para CO-PROX, mostrando um alto desempenho catalítico e elevada estabilidade. A literatura sugere que a oxidação do CO ocorre nos sítios  $Cu^+$ , e a interação entre Cu e Ce favorece os ciclos redox sobre o catalisador. Os principais trabalhos também indicam que o  $CeO_2$  contribui na formação de vacâncias, beneficiando a redução do cobre e, portanto, disponibilizando uma maior porcentagem de sítios ativos para a oxidação do CO. Além disso, a superfície interna dos nanotubos intensifica as propriedades eletrônicas destes metais, resultando em materiais mais ativos, seletivos e estáveis ao longo do tempo. Desta forma, a metodologia de síntese dos catalisadores será adaptada a partir dos trabalhos de TESSONIER *et al.* (2009) e ASTINCHAP *et al.* (2012). Serão aplicadas etapas de lavagem seletiva e proteção da superfície interna com benzeno. Finalmente, os catalisadores serão avaliados na reação de oxidação preferencial de CO (PROX).

### 3. Materiais e métodos

Para a síntese dos catalisadores, foram utilizadas soluções precursoras de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNTs) obtidos pelo método de CVD foram fornecidos pela Universidade Federal de Minas de Gerais. A metodologia, dividida em três etapas, consistiu na purificação e funcionalização dos nanotubos de carbono, posterior deposição das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{CuO}$  na superfície interna dos nanotubos funcionalizados, seguido da deposição simultânea de  $\text{CeO}_2$  e/ou  $\text{CuO}$  (dependendo do catalisador) na superfície externa. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação ao ponto úmido. A carga metálica foi mantida constante (10% no total), sendo 5% para  $\text{CeO}_2$  e 5% para  $\text{CuO}$ . Para o catalisador bimetálico a carga na superfície externa foi conservada em 5%, as concentrações de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CuO}$  foram de 2,5% para cada um. As principais características dos catalisadores se encontram abaixo (Tabela 1).

**Tabela 1** - Especificações sínteses dos catalisadores. Localização dos precursores metálicos e composição (%) das superfícies internas e externas.

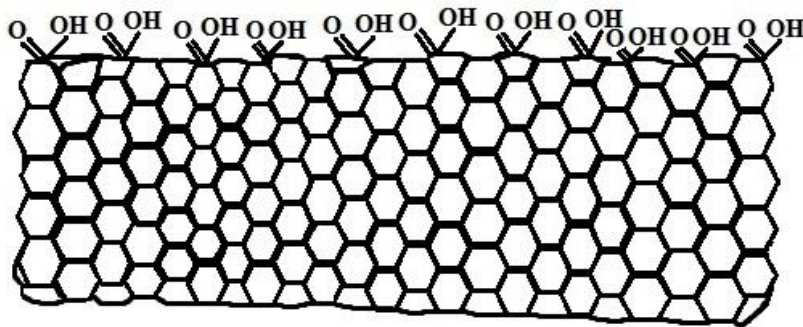
Material	Superfície interna	Superfície externa	Composição química da superfície interna	Composição química da superfície externa
$\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CuO}$	$\text{CuO}$	$\text{CeO}_2$	5% $\text{CuO}$	5% $\text{CeO}_2$
$\text{CuO}/\text{NTC}@\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{CuO}$	5% $\text{CeO}_2$	5% $\text{CuO}$
$\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CeO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{CuO} - \text{CeO}_2$	5% $\text{CeO}_2$	2,5% $\text{CuO}$ ; 2,5% $\text{CeO}_2$

### 3.1 PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Para purificar e funcionalizar os nanotubos de carbono, usou-se ácido nítrico como agente oxidante. Para isto, foi estudada a influência de diferentes condições oxidantes nas propriedades físico-químicas da superfície externa dos NTCs. O efeito do tempo foi estudado na primeira etapa, e as amostras foram codificadas conforme mostrado na Tabela 2. Os nanotubos foram divididos em três grupos. Cada amostra foi tratada com HNO<sub>3</sub> (65% em massa) a 140°C, com agitação magnética constante. A relação massa/volume utilizada foi de 10 g de NTCs por 500 mL de HNO<sub>3</sub> (65%). A temperatura foi escolhida com base nos trabalhos publicados por outros autores (MA *et al.* 2013; ASTINCHAP *et al.* (2012)). Os nanotubos foram tratados por 7, 16 e 24 h. As condições experimentais são mostradas na Tabela 2. Após a reação, os sólidos foram filtrados e lavados várias vezes com água deionizada até atingir pH 7. Finalmente, foram secos a 100°C por 12 h. Os materiais funcionalizados foram analisados mediante adsorção de nitrogênio. O material com a melhor área específica foi escolhido como suporte para sintetizar os catalisadores, conforme apresentado nos resultados. A Figura 11 mostra um esquema do nanotubo funcionalizado.

**Tabela 2** - Condições oxidativo para a funcionalização dos NTCs, temperatura e tempo de tratamento.

Material	Temperatura (°C)	Tempo do tratamento (h)
NTC-A	140	7
NTC-B	140	16
NTC-C	140	24



**Figura 11** - Representação esquemática dos nanotubos de carbono funcionalizados com  $\text{HNO}_3$ . Adição de grupos funcionais. Fonte: Autor, 2019.

### 3.2 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS NA SUPERFÍCIE INTERNA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os catalisadores  $\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{NTC}@\text{CeO}_2$  e  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NTC}@\text{CeO}_2$ , respectivamente metal externo-NTC@ metal interno, foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido. A metodologia foi baseada nos estudos desenvolvidos por TESSONNIER *et al.* (2009) e ASTINCHAP *et al.* (2012). O volume da solução precursora foi determinado com base no volume total poroso dos nanotubos de carbono funcionalizados ( $0,6 \text{ g/cm}^3$ ) e ajustado para cada etapa.

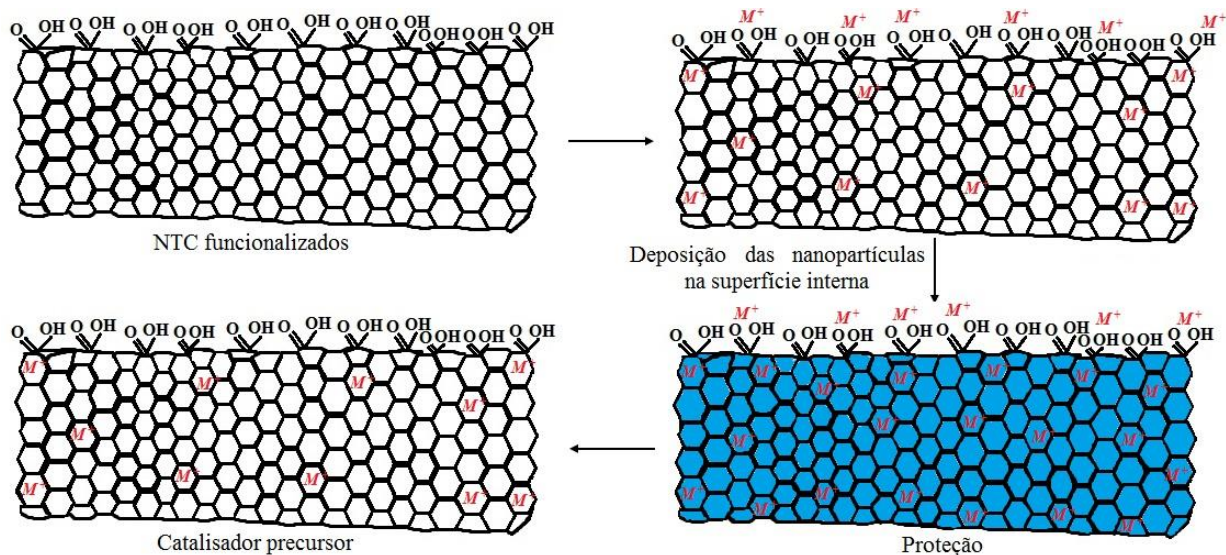
Para depositar as nanopartículas na superfície interna dos NTCs, foi utilizado um pequeno volume da solução precursora de Cu ou Ce, em etanol (0.4 mL) que foi adicionada lentamente aos nanotubos de carbono funcionalizados (2g). A seguir, um volume igual de água destilada foi adicionado (0.4 mL). Uma vez atingido o ponto úmido, os materiais foram colocados na mufla e secos a  $100^\circ\text{C}$  por cerca de 1 h. Este procedimento foi repetido várias vezes até atingir o volume total da solução precursora e a água (1,3 mL cada um). Em seguida, os nanotubos de carbono impregnados foram secos a  $100^\circ\text{C}$  por 12 h.

Para garantir uma deposição seletiva, o material foi submetido à uma etapa de lavagem. Para isto, as nanopartículas já depositadas no canal interno foram protegidas com 1,0 mL de benzeno (foi usado um volume menor em relação ao volume total poroso ( $0,6 \text{ mL/g}$ ) com o fim de minimizar o enchimento de poros agregados). O benzeno foi impregnado em



condições similares às descritas acima. Em seguida, o material foi lavado várias vezes com água destilada, removendo as nanopartículas que ficaram na superfície externa. Finalmente, o material foi seco a 100°C por 12 h. Após esta primeira etapa, espera-se que as partículas à base de Ce e/ou Cu metálicas se encontrem depositadas na cavidade interna dos nanotubos de carbono, conforme esquema abaixo (Figura 12). Essas amostras foram denominadas como: NTC@CuO, NTC@CeO<sub>2</sub> e NTC@CeO<sub>2</sub>.

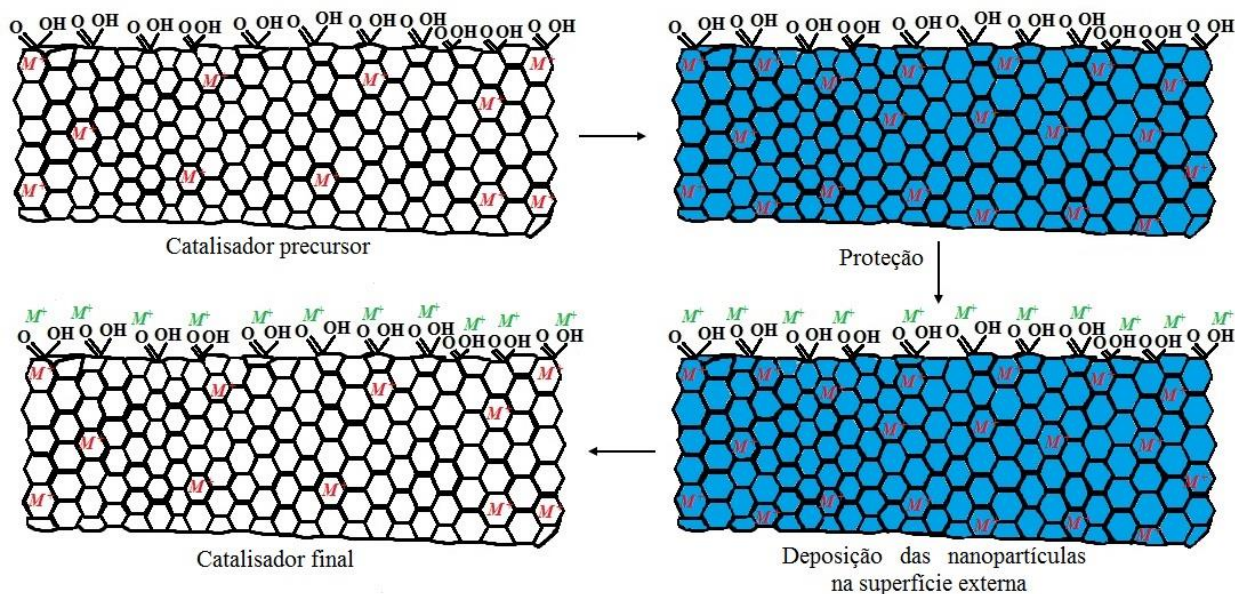
Os sólidos não foram calcinados após esta etapa, ao contrário do trabalho de ASTINCHAP *et al.* (2012), onde foi feita uma etapa de calcinação, seguida de uma re-funcionalização da superfície externa e posterior ativação com álcool etílico. Durante a calcinação é muito provável que parte dos grupos funcionais inseridos durante a funcionalização sejam eliminados. De fato, para decorar a superfície externa é indispensável que haja grupos funcionais que contêm oxigênio em sua estrutura (-COOH, -OH principalmente). ASTINCHAP *et al.* (2012) propuseram um tratamento oxidativo suave para reativar a superfície. Por outro lado, também, é possível que o ácido penetre na superfície interna e reaja com os precursores metálicos inseridos nos nanotubos alterando a sua superfície. Neste trabalho decidiu-se fazer uma única etapa de calcinação ao final da síntese, não sendo necessário re-funcionalizar a superfície externa.



**Figura 12** - Representação do processo para depositar nanopartículas metálicas na superfície interna dos nanotubos de carbono funcionalizados.  $M^+$  representa o metal ou óxido metálico. Fonte: Autor, 2019.

### 3.3 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Ce E Cu NA SUPERFÍCIE EXTERNA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A seguir, as nanopartículas de Cu ou Ce, foram depositadas na superfície externa dos materiais intermediários (NTC@CuO, NTC@CeO<sub>2</sub> e NTC@CeO<sub>2</sub>). Para evitar o acesso da solução precursora à superfície interna, os materiais intermediários foram protegidos adicionando 1 mL de benzeno. Em seguida, as soluções dos precursores metálicos (Cu ou Ce, conforme o caso) preparadas em 1 mL de água destilada foram impregnadas lentamente até completar o volume total. Subsequentemente, os materiais foram secos a 100°C por 12 h, conforme esquema da Figura 13. A seguir, uma pequena quantidade de cada amostra foi separada e analisada por análise termogravimétrica, para determinar as condições de calcinação. Finalmente, as amostras foram calcinadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 60 mL/min a 400°C (rampa de 10°C/min) por 2 h. Os catalisadores obtidos foram denominados CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO, CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> e CuCeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub>, respectivamente e foram caracterizados e avaliados na reação PROX.



**Figura 13** - Representação do processo para depositar nanopartículas metálicas na superfície externa dos nanotubos de carbono funcionalizados. Etapa de proteção. M<sup>+</sup> representa o metal ou óxido metálico. Fonte: Autor, 2019.

## 3.4 Caracterização dos catalisadores

### 3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A fase cristalina dos catalisadores foi estudada usando a técnica de difração de raios X (DRX). Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de Cu/K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), operado a 30 kV e 15 mA. Os dados foram adquiridos no intervalo de  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ , modo semi-contínuo com uma velocidade de scanner de 0,05 graus por cada segundo. Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir da equação de Scherrer.

$$d = \frac{K\lambda}{\cos \theta L} \quad (19)$$

Onde a constante de Scherrer está representada por K e seu valor depende da forma do cristalito (0,89),  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente (1,548 $\text{\AA}$ ),  $\Theta$  representa o ângulo de difração em radianos e L a largura do pico na meia altura.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação com as fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*).

### 3.4.2. Fisissorção de N<sub>2</sub>

As propriedades texturais foram analisadas mediante fisissorção de nitrogênio. O método BET foi usado para determinar a área específica. O volume específico e diâmetro dos poros foi obtido mediante o método BJH. A aquisição dos dados foi feita em um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. O pré-tratamento consistiu na secagem das amostras a 200°C sob vácuo de  $5 \times 10^{-3}$  torr, por um período de 24 h. Em seguida, as análises foram efetuadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), obtendo-se as isotermas de dessorção de nitrogênio a diferentes pressões parciais.

### 3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Inicialmente, os materiais impregnados (materiais não calcinados) foram analisados com o fim de monitorar a decomposição dos precursores metálicos e estudar a sua estabilidade térmica. A aquisição dos dados foi conduzida em um equipamento Hitachi, modelo STA 7300. Para os experimentos a amostra foi colocada em um cadinho de alumínio e aquecida até 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup> e sob fluxo de ar sintético (80 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e 20 mL.min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>). A perda de massa foi monitorada por uma termobalança altamente sensível. As análises de DTA foram realizadas paralelamente em um cadinho vazio com o material de referência. Igualmente, a estabilidade dos catalisadores (materiais calcinados) foi avaliada em atmosfera de N<sub>2</sub> até 900°C seguindo um protocolo similar ao descrito acima.

### 3.4.5. Espectroscopia Raman

Esta técnica foi utilizada visando à identificação das propriedades estruturais do suporte e catalisadores. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente num espectrômetro LabRam HR-UV800/Jobin-Yvon, resolução de 1 μm<sup>3</sup> e equipado com um microscópio Olympus BX41, um detector de condutividade térmica, operado a -70°C e um laser de He-Ne (λ=632 nm). Se utilizou um tamanho de “spot” de 100μm e lentes objetivas de 50X e 100X.

### 3.4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição elementar da superfície dos catalisadores foi estudada mediante XPS. As amostras foram analisadas utilizando-se um equipamento da marca Thermo Scientific (modelo ESCALAB 250Xi). As amostras em forma de pó foram depositadas na superfície de uma fita adesiva de carbono e dispostas em uma câmara de vácuo ultra-alto, abaixo de 10<sup>-7</sup>. Utilizou-se alumínio (Al-Kα) com luz monocromática (hν= 1486,6 eV) como fonte de raios

X, no modo CAE (*Constant Energy Analyzer*), energia de passagem 100 eV para *survey* e 25 eV para alta resolução. O espectrômetro foi calibrado com padrões de ouro, prata e cobre. A linha padrão do carbono (C 1s) em 283,4 eV foi usada como referência de calibração. Os espectros foram tratados utilizando-se o *software* Advantage v.5.982. As análises foram feitas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, do Instituto de Química (IQ) da UFRJ.

#### **3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia das amostras foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) da FEI *Company*, modelo Quanta 400 com tensão de aceleração de 30 kV, resolução nominal de 1,2 nm e alto vácuo em elétrons secundários. As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em uma porta amostra de alumínio.

#### **3.4.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas num equipamento FEI Titan 80-200 equipado com sistema de EDS BrukerChemSTEM (Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE). As análises permitiram estudar a morfologia dos catalisadores, determinar a distribuição e o tamanho médio de partícula. Para isto, cerca de 1 mg em pó dos catalisadores foram suspensas em etanol e dispersas em ultrassom por 20 min. Uma gota da solução foi depositada sobre uma grade de cobre revestida com um filme de carbono (laceycarbon), 400 mesh- e recobrimento de Formivar. O etanol foi evaporado a temperatura ambiente. Paralelamente, uma das amostras foi analisada em um equipamento JEM 2100F (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) do Instituto de Física da UFF) com tensão de aceleração de 200 kV, equipado com EDXS de SDD, STEM e EELS da Gatan.

### 3.4.9. Dessorção à temperatura controlada em corrente de hélio (TPD-He)

As análises de TPD-He foram empregadas para monitorar a dessorção e decomposição de eventuais compostos de superfície dos catalisadores. O estudo foi acompanhado por um espectrômetro de massas, do tipo quadrupolar *Pfeiffer Vacuum*. Para tal, 100 mg da amostra foi colocada em um reator com formato em “U” e alocada em um forno com controle de temperatura. A amostra foi pré-tratada a 150°C em corrente de hélio e vazão de 60 mL/min durante 1h. Em seguida, o reator foi resfriado sob vazão de He até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, as análises foram conduzidas em atmosfera de He (60 mL/min) até 900°C, mantendo-se nesta temperatura durante 30 min. Os sinais de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> e metano foram acompanhados (Tabela3).

**Tabela 3** - Sinais monitorados por espectroscopia de massas durante as análises de TPD-He

Composto	Sinal monitorado (m/z)
H <sub>2</sub>	2
H <sub>2</sub> O	18
CO	28
CO <sub>2</sub>	44
CH <sub>4</sub>	16

### 3.4.10. Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Esta técnica permite determinar o teor de H<sub>2</sub> consumido durante a redução dos catalisadores. O perfil de redução contém informação das espécies precursoras da fase ativa (SCHMAL, 2011). As análises foram feitas em uma unidade de Sistema Analítico de Multipropósito, equipada com um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). Utilizou-se um reator de quartzo, aquecido em um forno cerâmico, controlado mediante um programador linear de temperatura Terma TH 90 DP 202-000. Para o tratamento, uma massa inicial de 100 mg da amostra foi pré-tratada durante 1 h a 450 °C em atmosfera de He, usando

uma vazão de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em seguida, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente sob fluxo de He e posteriormente aquecidas sob uma mistura de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (vazão de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até atingir  $1000^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A variação no sinal de hidrogênio foi monitorada por espectrometria de massas. Foram acompanhados os sinais massa/carga (m/z) 2 ( $\text{H}_2$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 16 ( $\text{CH}_4$ ), 28 ( $\text{CO}$ ) e 44 ( $\text{CO}_2$ ).

#### **3.4.11. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)**

As análises de TPSR foram realizadas em um equipamento multipropósito acoplado a um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). A amostra (100 mg) foi alocada em um reator de quartzo com formato em U. A temperatura do leito foi medida por um termopar conectado a um controlador de temperatura. A vazão foi ajustada por um controlador MKS acoplado à unidade reacional. Durante o aquecimento, os gases efluentes do reator foram enviados ao espectrômetro de massa. Os sinais com uma relação massa/carga (m/z) 2 ( $\text{H}_2$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 16 ( $\text{CH}_4$ ), 28 ( $\text{CO}$ ) e 44 ( $\text{CO}_2$ ), foram monitorados continuamente. Inicialmente, 100 mg do material foi pré-tratado sob He ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $450^\circ\text{C}$ , mantendo-se nesta temperatura durante 1 h. Posteriormente, o material foi reduzido sob mistura de 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  (v/v) a  $450^\circ\text{C}$ , vazão de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  por 1 h. Finalmente, o material foi resfriado até temperatura ambiente sob vazão de He e posteriormente submetido a carga reacional composta de uma mistura contendo 1% (v/v) de CO, 1% (v/v) de  $\text{O}_2$  e 60% (v/v)  $\text{H}_2$  e balanço de He, mantendo uma vazão total de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os catalisadores foram aquecidos da temperatura ambiente até  $400^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### **3.5. TESTES CATALÍTICOS**

Os testes catalíticos foram executados em uma unidade de bancada contendo um reator de vidro Pyrex com formato em U, um forno, um termopar da Therma modelo TH

90DP, um cromatógrafo, um controlador de vazão Bronkhorst e um banho térmico para manter a temperatura em um trap. A reação foi feita em um reator de leito fixo à pressão atmosférica. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa empregando um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu dotado de dois detectores de condutividade térmica (TCD) e duas colunas cromatográficas para separação dos produtos e reagentes.

Inicialmente, uma massa de 100 mg dos catalisadores foi reduzida em atmosfera de H<sub>2</sub> a 450°C, vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> durante 1 h. Posteriormente, o reator foi resfriado sob vazão de N<sub>2</sub> até temperatura ambiente. Logo, os catalisadores foram expostos a mistura de 2% CO, 2% O<sub>2</sub>, 54.7% H<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He. A vazão total foi mantida em 100 mL.min<sup>-1</sup>. Os catalisadores foram analisados nas temperaturas de 150, 180 e 200°C, voltando e permanecendo em 180°C durante 20 h, com injeções a cada 1,5 h, totalizando 15 análises nesta última condição. A primeira injeção da corrente de saída no cromatógrafo foi realizada após 0,5 h do início da reação, completando um total de duas injeções (em 150, 180 e 200 °C) para cada amostra em cada temperatura (o número de injeções foi estabelecido em função dos resultados observados nos cromatogramas). As temperaturas foram definidas em relação aos resultados obtidos nas análises de TPSR. A quantidade mínima de CO detectável foi de 30 ppm. A conversão de CO (X<sub>CO</sub>) e a seletividade para CO<sub>2</sub> (S<sub>CO2</sub>) foram calculadas a partir das equações abaixo.

$$X_{CO}(\%) = \frac{|CO|_{entrada} - |CO|_{saída}}{|CO|_{entrada}} * 100 \quad (20)$$

$$X_{O_2}(\%) = \frac{|O_2|_{entrada} - |O_2|_{saída}}{|O_2|_{entrada}} * 100 \quad (21)$$

$$S_{CO_2}(\%) = 0.5 * \frac{|CO|_{entrada} - |CO|_{saída}}{|O_2|_{entrada} - |O_2|_{saída}} * 100 \quad (22)$$



## 4. Resultados e Discussões

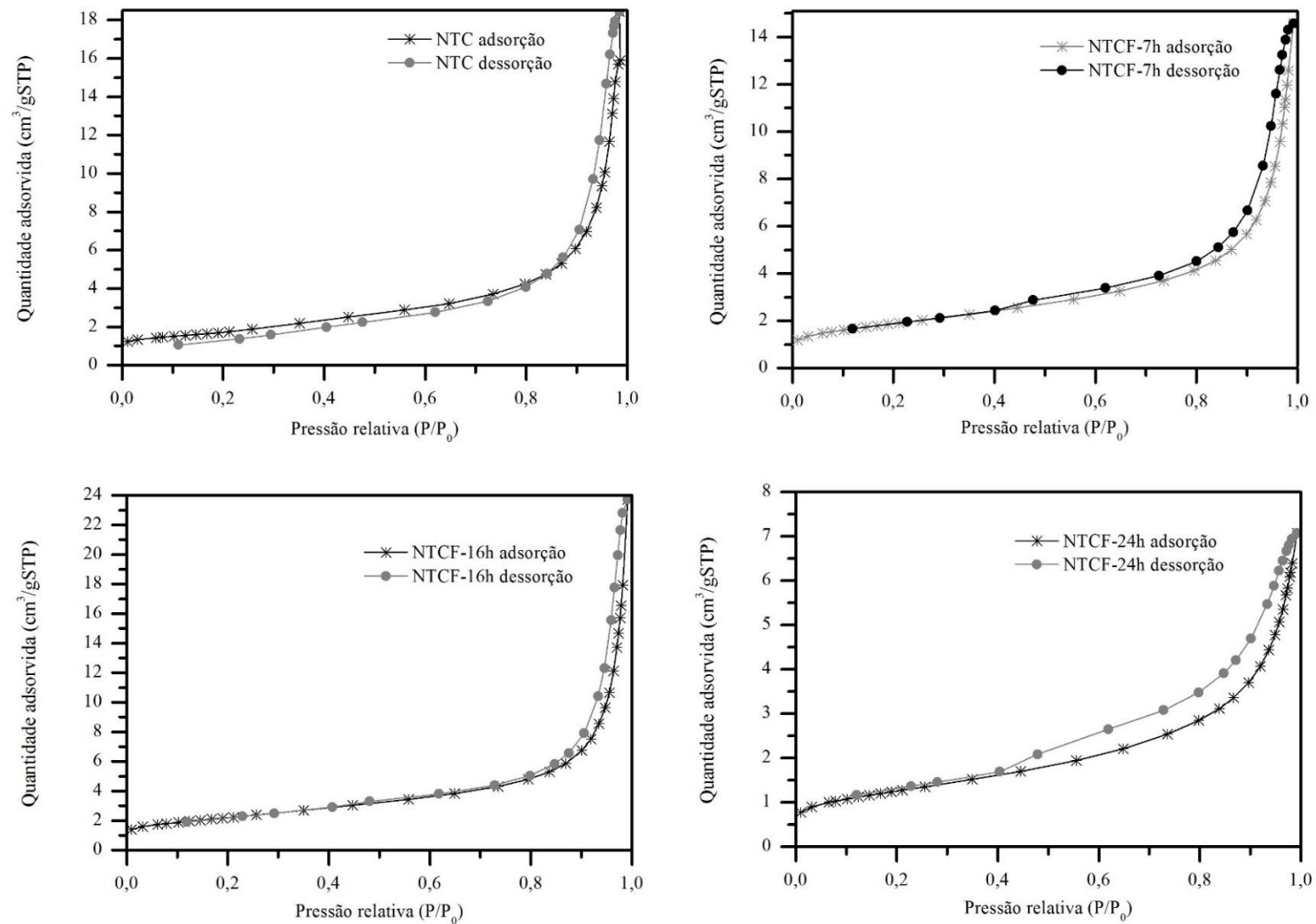
### 4.1 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>)

As propriedades de superfície dos nanotubos de carbono funcionalizados sob diferentes condições oxidantes foram caracterizadas mediante análise de fisissorção de N<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que a área específica, o volume e o tamanho de poro foram influenciados significativamente pelo tempo de oxidação.

**Tabela 4** - Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro dos nanotubos funcionalizados com HNO<sub>3</sub>

Material	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de poro (nm)
NTC-Pristino	135	0,6	17
NTCF-7h	151	0,5	13
NTCF-16 h	176	0,8	18
NTCF-24 h	101	0,2	9

Comparados com os nanotubos prístinos (NTC) a área específica aumentou cerca de 11% para os nanotubos oxidados durante 7 h. Para os nanotubos tratados durante 16 h observou-se um incremento de 30% em relação aos NTC, no entanto, foi observado uma queda quando a oxidação química alcançou 24 h (101 m<sup>2</sup>/g). O volume e tamanho de poro também mostraram mudanças. O volume aumentou em até 33% (NTCF-16 h) com relação aos nanotubos prístinos. As isotermas de adsorção para os três materiais (Figura 14) mostraram comportamentos similares e foram classificadas segundo a nomenclatura da IUPAC como isotermas de tipo IV com ciclos de histereses H3. As isotermas são características de materiais mesoporosos. A histerese formada a pressões relativas intermediárias e altas está relacionada com fenômenos de condensação capilar nos mesoporosos pequenos e poros acumulados (MA *et al.*, 2013; TESSONNIER *et al.*, 2013).



**Figura 14** - Isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o suporte funcionalizado com HNO<sub>3</sub> durante 7, 16 e 24 h de tratamento.

Segundo literatura, a maior área específica e o volume de poro são parâmetros que se relacionam com a abertura das extremidades dos nanotubos. Portanto, é provável que durante a funcionalização tenha ocorrido uma quebra dos NTCs deixando exposta a superfície interna. O aumento no volume também faz referência à inserção de defeitos nas paredes laterais. Estes resultados indicam que independentemente do tempo de tratamento, o ácido nítrico leva à oxidação das extremidades e paredes laterais em maior o menor grau. Espera-se que durante as primeiras horas de oxidação o teor de carbono amorfo seja similar ao teor inicial. Após várias horas de tratamento (acima de 7h,) o teor de carbono amorfo aumenta como consequência da formação de defeitos (FIGUEIRA *et al.*, 2018).

A área específica aumentou após 7h de oxidação, no entanto, não o suficiente (comparado com os nanotubos prístinos), já que, apesar de purificar e aumentar a superfície com grupos funcionais e segundo literatura é muito provável que as extremidades dos nanotubos continuem fechadas. Estudos demonstraram que tratamentos oxidativo pouco agressivos atacam principalmente as pontas fechadas com uma oxidação mínima ou parcial das paredes laterais (ZHOU *et al.*, 2014). Em relação ao perfil de reatividade, as pontas dos NTCs são mais ativas. O formato das pontas é similar ao fulereno altamente curvado. A maior curvatura provoca mudanças nas propriedades de hibridação, visto que podem ser oxidadas facilmente (LEHMAN *et al.*, 2011). Desta forma, espera-se que aumentando o tempo de oxidação se atinja uma maior abertura dos nanotubos, além de garantir o crescimento das funções químicas.

A literatura indicou que a quebra dos nanotubos aumentou após 7 h. Depois de 17 e 24 h os nanotubos aparentemente foram encurtados, no entanto, com o tratamento durante 24 h atingiu-se uma alta solubilidade que dificultou as etapas de filtração e lavagem do material, além de uma perda importante de massa (ao redor do 40% da massa inicial). ROSCA *et al.* (2008) observaram que durante a oxidação o carbono amorfo também é funcionalizado, contribuindo com a maior solubilidade, de forma que, este se comporta como um agente surfactante. Assim, a maior fragmentação e acumulação de

carbono amorfo foi atingida após 24 h, perdendo em torno de 40% da massa inicial. A perda de massa foi associada à fragmentação dos nanotubos, sendo mais notória para o material, tratado sob condições oxidantes agressivas (24h). A eliminação de carbono provém da estrutura grafítica e precede à criação de defeitos estruturais. O declínio da massa após 7 (<10%) e 16 h (<20%) foi associado à eliminação de carbono amorfo pré-existente e possíveis resíduos do catalisador que se encapsularam durante a síntese dos NTCs, além da formação de defeitos estruturais após 16 h. Os defeitos formados aumentaram a área específica (a exceção de NTCF-24h), uma propriedade desejável nos materiais usados como suporte. Também foram adicionados grupos funcionais, que irão favorecer a transferência de cargas e ancorar um teor maior de partículas metálicas.

Nossos resultados são concordantes com outros autores. Por exemplo, LEHMAN *et al.*, (2011) verificaram que em temperaturas menores a 250°C e tempos de reação inferiores ou iguais a 24 h, formam-se nano defeitos nas paredes dos nanotubos que não danificaram a estrutura grafítica dos materiais, contudo, quando foram tratados a temperaturas maiores e durante tempos mais longos, foram verificadas modificações estruturais, inclusive uma massa considerável dos nanotubos foi destruída. Por outro lado, GÓMEZ *et al.* (2017) observaram que a área específica aumentou ao formar-se um maior número de defeitos. O crescimento observado variou em função da temperatura e o tempo do tratamento. Os nanotubos tratados durante 24 h, a 250 e 275°C aumentaram 1,6 vezes o valor da área específica, passando de 243 m<sup>2</sup>/g (NTC prístinos) para 371 m<sup>2</sup>/g e 382 m<sup>2</sup>/g respectivamente. O valor máximo foi atingido em 250°C e 30 h. Após 48 h de reação a área específica diminuiu significativamente. Nossos resultados são concordantes quanto aos efeitos negativos que surgem ao expor os materiais a longos tempos de reação, no entanto, as altas temperaturas podem ser um fator que contribuirá (além do tempo) no decaimento da área específica. Por exemplo, ZHANG *et al.* (2003) reforçaram essa hipótese, e observaram que a funcionalização ácida esfolia a estrutura do grafeno e atinge um grau que se relaciona diretamente com a temperatura de tratamento. Igualmente, ZHOU *et al.* (2014) observaram defeitos mesmo em tratamentos leves com HNO<sub>3</sub>. Estes resultados foram observados também em outros estudos (OSSWALD *et al.*, 2007; CHIZARI *et al.*, 2010).

ZHOU *et al.* (2014) também estudaram a evolução dos defeitos em função das condições oxidantes, focando no tempo de tratamento. A oxidação decorreu a 100°C sob mistura de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Os resultados demonstraram que os nanotubos tratados inicialmente com HNO<sub>3</sub> a 100°C durante 12 h não formaram defeitos, mas atingiram uma superfície mais limpa e funcionalizada, sem modificar a estrutura dos nanotubos. Estas observações estão em total concordância com nossos resultados. Segundo, EBBESEN *et al.* (1994) e KIM *et al.* (2005) as pontas dos nanotubos estão formadas por anéis com cinco átomos de carbono organizados de forma tal que atingem curvaturas ainda maiores. Esta propriedade faz que as ligações C=C sejam oxidadas rapidamente comparadas com as paredes laterais do material. Desta forma, a dissociação da ligação química resulta na abertura das pontas. ZHOU *et al.* (2014) observaram a criação e evolução dos defeitos a partir de 0,5 h. Após 9h do tratamento oxidativo as paredes internas dos nanotubos ficaram expostas e a longitude dos nanotubos alcançaram várias centenas de nanômetros.

Os resultados encontrados por ZHOU *et al.* (2014) foram importantes para nosso estudo, já que proporcionaram informação sobre o mecanismo que segue a formação dos defeitos, além de compreender sua relação com o tempo de tratamento. Evidentemente, nossos resultados mostram que antes de 7 h não é possível fragmentar os nanotubos. A fragmentação se consegue numa faixa de tempo maior (16 h). Isto pode ser consequência da natureza química do agente oxidante. ZHOU *et al.* (2014) usaram uma mistura mais agressiva, com maior possibilidade de esfoliar completamente as paredes dos nanotubos. Assim, para evitar a degradação do material os autores diminuíram a temperatura e o tempo do tratamento (100°C e 9 h de reação). Finalmente, CHO *et al.* (2013) observaram resultados similares.

Em resumo, a oxidação com ácido nítrico foi efetiva. Aparentemente, com 7 h de tratamento o ácido atinge defeitos disponíveis funcionalizando a superfície, além de eliminar partículas de carbono amorfo, sem alterar a estrutura do material. Com 16 h, eliminaram-se átomos de carbono da rede de grafeno, abrindo as extremidades e encurtando os nanotubos.

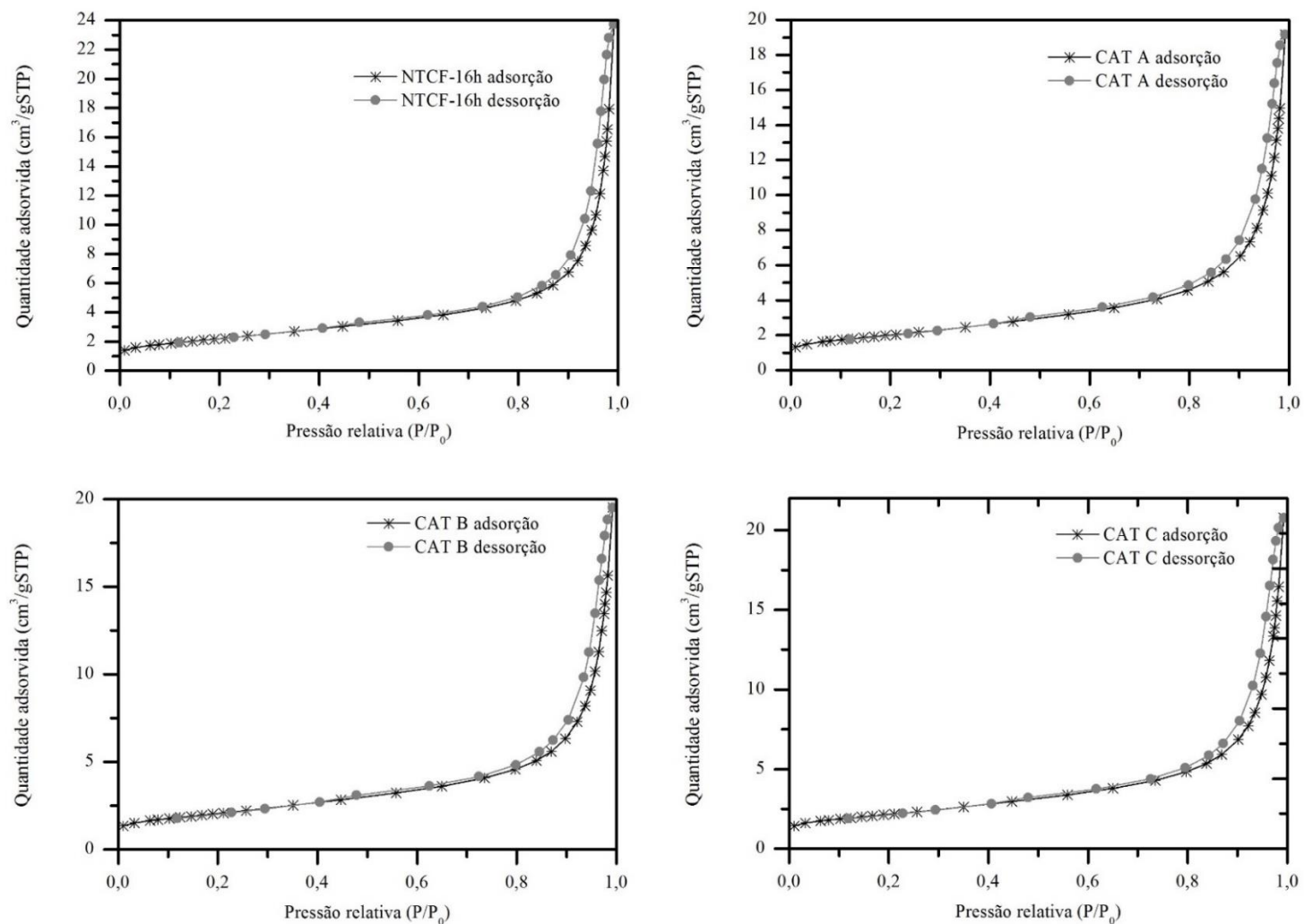
Após 16 h de tratamento a formação de novos defeitos é mínima e a esfoliação das paredes foi ainda maior. Assim, com 24 h e sob as condições estabelecidas em nosso trabalho, o tratamento aparentemente se tornou agressivo alterando drasticamente as características estruturais dos NTCs, que resultou na esfoliação parcial das camadas mais externas do grafite e nanotubos cada vez de menor comprimento, levando à diminuição da área específica.

Finalmente, o  $\text{HNO}_3$  parece ser um bom agente oxidante, pois apresentou uma alta capacidade oxidativo sem danificar, nem alterar significativamente a estrutura dos NTCs. A escolha do agente oxidante é importante pois influi nas propriedades dos catalisadores. Neste sentido, com base nos resultados e nas discussões reportadas na literatura, escolheu-se a temperatura e o tempo da funcionalização de  $140^\circ\text{C}$  e 16 h, respectivamente. Este tempo é suficiente para alcançar uma oxidação considerável, sem danificar a estrutura do suporte, além de abrir as pontas, expondo a superfície interna. Portanto, todos os catalisadores foram sintetizados a partir dos nanotubos funcionalizados nestas condições.

As características texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro para os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.

Material	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamanho médio de poro (nm)
NTCF-16 h	176	0.8	18
$\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CuO}$	160	0.6	16
$\text{CuO}/\text{NTC}@\text{CeO}_2$	164	0.7	16
$\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CeO}_2$	172	0.7	17



**Figura 15** - Isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o suporte funcionalizado com HNO<sub>3</sub> a 140°C por 16 h e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.

Os resultados mostraram que a área específica, o volume e o tamanho médio de poro diminuem após a impregnação, sugerindo que os óxidos de Cu e Ce se depositaram na superfície externa do suporte funcionalizado. As isotermas de adsorção mostradas na Figura 15 foram classificadas segundo a IUPAC como isotermas de tipo IV com histereses H3. Estas características são próprias de materiais mesoporosos e poros esferoidais (ZENG *et al.*, 2012). A histereses dos catalisadores conservam as características observadas inicialmente para NTCF-16h, assim, a estrutura dos poros não foi alterada após a incorporação das partículas metálicas (BURCH *et al.*, 2002). GROEN *et al.* (2003) e VAN DER VOORT *et al.* (2002) observaram que a histerese fechada antecipadamente é uma característica comum de materiais com poros obstruídos. Esta característica não foi observada nas isotermas.

O tamanho médio do poro se concentrou em uma única região, mantendo uma tendência similar para os três catalisadores. Observou-se uma diminuição ao redor do 10% no tamanho dos poros. Isto sugere que as nanopartículas de Ce e Cu se ancoraram formando ligações com os grupos funcionais da superfície. Estes resultados indicam claramente a deposição da carga metálica durante a sínteses dos catalisadores. A área específica relativa e o volume também se tornaram menores como consequência da incorporação das partículas metálicas. A área específica diminuiu na ordem CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A). Dessa forma, é provável que as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e CuO depositadas simultaneamente na superfície externa do catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) se encontram mais dispersas na superfície do suporte. As partículas de CeO<sub>2</sub> são responsáveis deste comportamento, pois o suporte favorece a diminuição do tamanho médio das partículas de céria, evitando que se aglomerem e obstruam os canais porosos. Por outro lado, no catalisador CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> possivelmente se encontram mais aglomeradas, como consequência da menor interação com o suporte. Os aglomerados obstruem os poros dos nanotubos. A calcinação também pode contribuir na formação de partículas aglomeradas. Uma maior dispersão das partículas pode favorecer a atividade catalítica dos catalisadores.



Finalmente, os resultados demonstram que os grupos funcionais atuaram como sítios ativos para a ancoragem das nanopartículas, além de atingir a abertura das paredes laterais dos nanotubos.

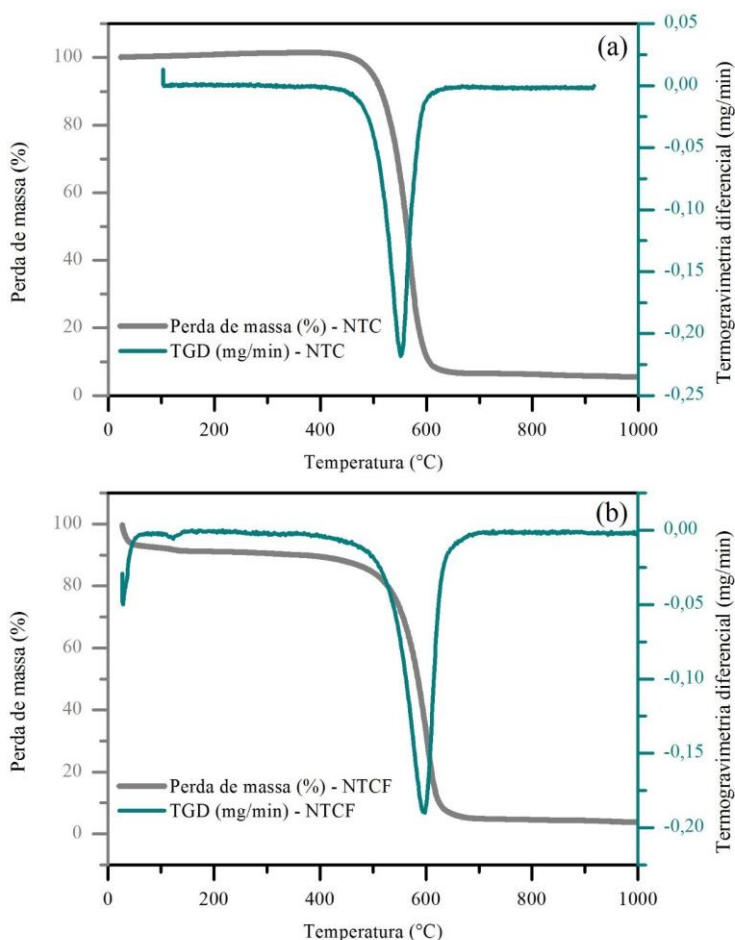
## 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A estabilidade térmica do suporte, os materiais intermediários e os materiais finais (catalisadores) foram estudadas por termogravimetria. Os resultados são apresentados nas Figuras 16 e 17

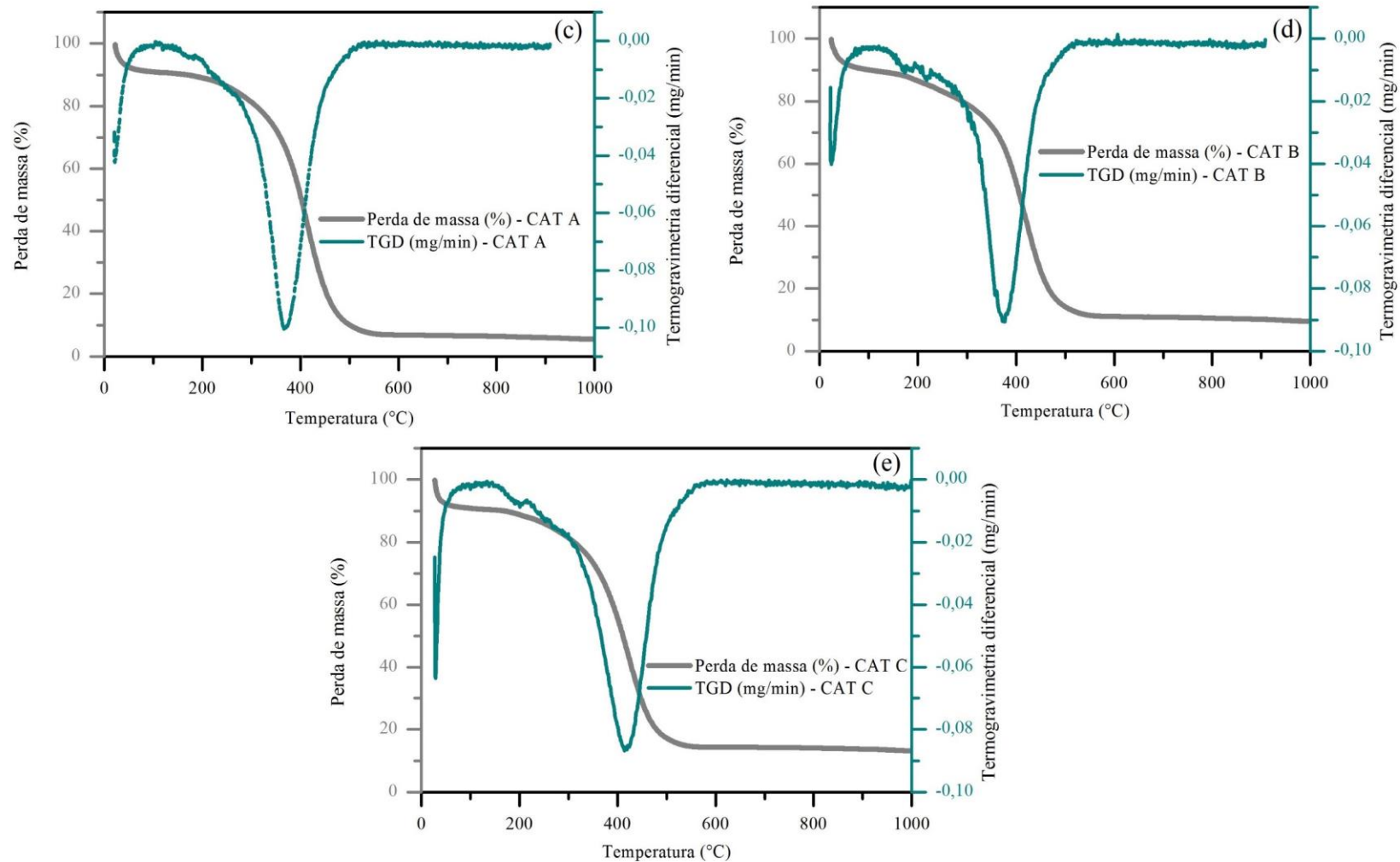
Os termogramas obtidos sob corrente de ar sintético (Figura 16) mostram uma decomposição precoce para os materiais intermediários a baixas temperaturas. Os NTC apresentam maior estabilidade, dado que abaixo de 550°C não se observaram perdas de massa significativas. O perfil de DTA mostra que a oxidação do carbono começa em temperaturas próximas a 557°C e finaliza ao redor de 680°C, onde se atinge a estabilidade. Cerca de 90% da massa do NTC foi eliminada. O número de picos no perfil de DTA é um indicativo da pureza do material. Os picos estreitos são característicos de materiais puros.

Neste sentido, os nanotubos de carbono exibem um grau de pureza elevado sendo mais resistentes à oxidação (PANG *et al.*, 1993). Por outro lado, a estabilidade dos nanotubos funcionalizados (NTCF) foi menor. A oxidação completa do material decorreu em duas etapas. Em torno de 125°C cerca de 10% da massa inicial foi eliminada, como consequência da evaporação da água adsorvida fracamente. O teor de água é maior nos nanotubos oxidados devido ao maior caráter hidrofílico. Logo, no intervalo entre 400 e 685°C foi observado um declive na curva de TG, onde o 85% da massa foi eliminada. O ponto máximo foi atingido em 582°C. A perda de massa se associou com a decomposição dos grupos carboxílicos e hidroxílicos. A menor estabilidade sugere que o tratamento com ácido nítrico efetivamente levou à oxidação dos nanotubos. A adição de grupos carboxílico e hidroxílico na superfície do suporte induz à formação de defeitos nas paredes laterais do nanotubo. Em geral, a estabilidade térmica dos nanotubos prístinos é atribuída à aromaticidade da estrutura e a

presença de defeitos, carbono amorfo e partículas grafiticas alteram o equilíbrio térmico e favorecem a oxidação precoce dos grupos funcionais (SERP *et al.*,2009). Segundo YAO *et al.* (1998) a oxidação dos MWCNTs começa nos locais com defeitos. As pontas dos nanotubos se caracterizam por ter vários defeitos, especialmente defeitos de natureza pentagonal, que lhe conferem maior reatividade, tornando os nanotubos mais suscetíveis à oxidação. Finalmente, a massa residual se relaciona com o resíduo do precursor metálico e é um indicativo da pureza do material. Para NTCF atingiu-se um valor menor que 5%, sugerindo uma elevada pureza.



**Figura 16** - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras NTC e NTCF em atmosfera de ar sintético ( $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  e  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ ) e aquecidos até  $900^\circ\text{C}$ . (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.



**Figura 16 (continuação)** - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras CAT A, CAT B e CAT C em atmosfera de ar sintético ( $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  e  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ ) e aquecidos até  $900^\circ\text{C}$ . (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.

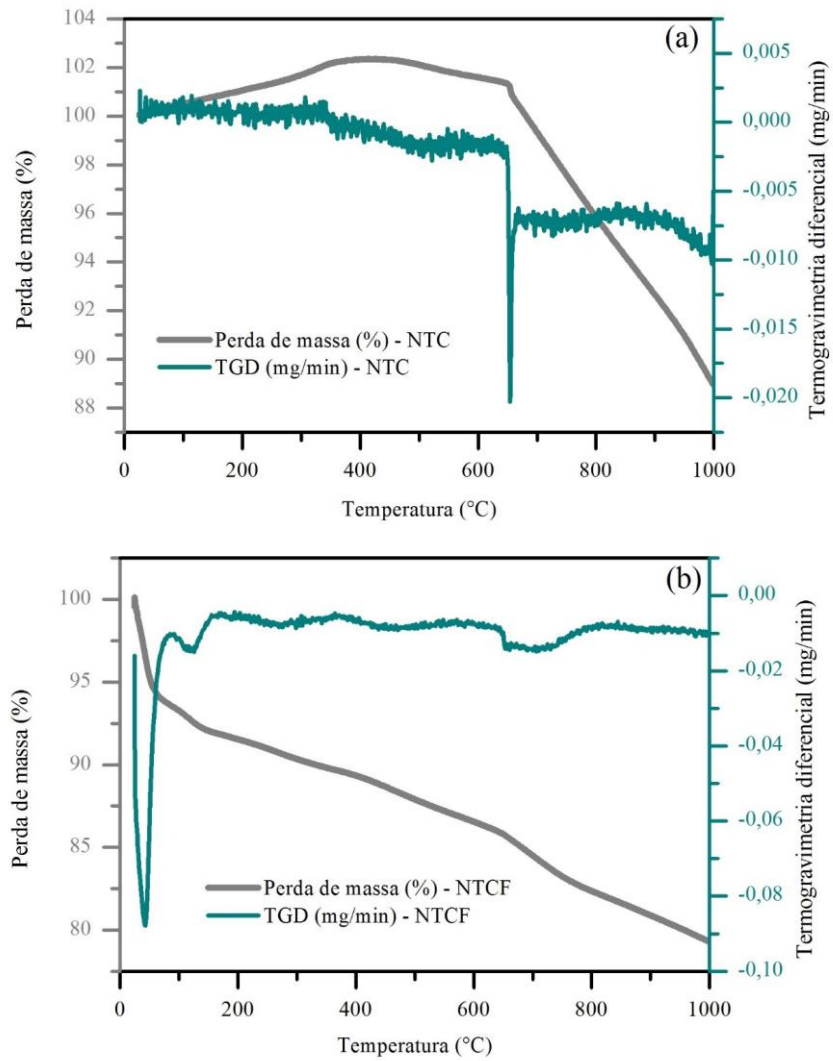
As análises dos materiais intermediários, CAT A, CAT B e CAT C (materiais prévios à calcinação) mostraram baixa estabilidade térmica, sendo oxidados a menores temperaturas. O comportamento observado na Figura 16 foi similar para as três amostras.

Os perfis de TGA dos materiais sem calcinar mostram três etapas (Figura 16). Antes de 120°C ocorreu a eliminação da água adsorvida. A decomposição começa a 160, 190 e 178°C para CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) respectivamente. A seguir, foi observada uma pequena flutuação na curva de DTA a 213, 243 e 230°C, respectivamente. Esta fase se relaciona com a eliminação de funcionais. Na ausência dos óxidos metálicos os grupos funcionais geralmente são liberados em temperaturas próximas a 400°C, no entanto este processo começou em torno de 230°C (DATSYUK *et al.*, 2008; VUKOVIE *et al.*, 2009). A perda de massa atingiu valores aproximados de 80 a 85% para os três materiais. A semelhança destes valores sugere que o teor de grupos funcionais foi similar nas três amostras. Durante esta etapa eliminaram-se grupos funcionais tipo carboxílicos e hidroxílicos e posterior degradação térmica dos NTCs (QU *et al.*, 2012). A decomposição foi completa a 565, 572 e 558°C, e com o máximo em 389, 411 e 402°C respectivamente. Estes resultados estão em bom acordo com o trabalho desenvolvido por LE (2018).

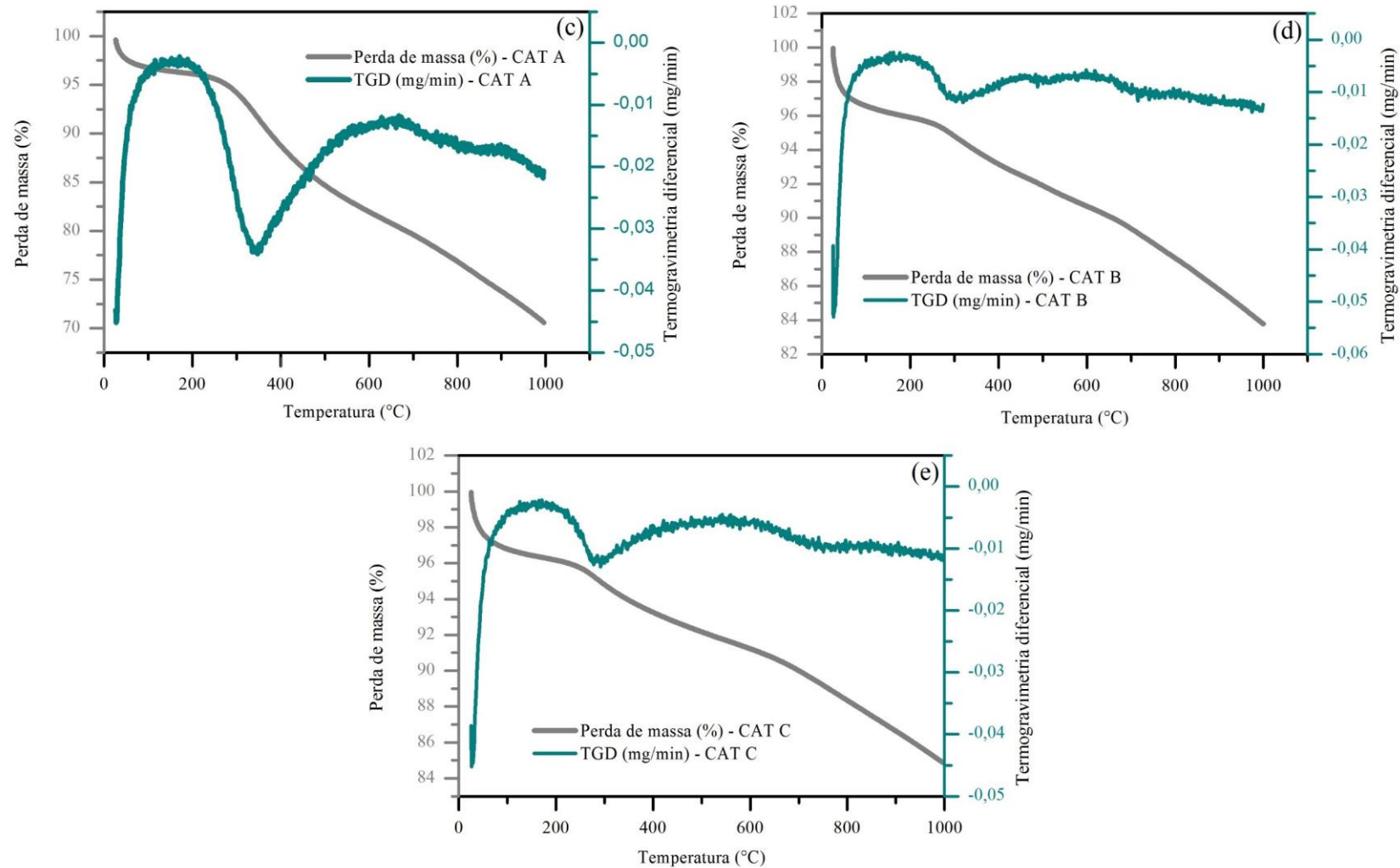
Em resumo, a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono diminui na presença de Cu e Ce, concordando com os trabalhos da literatura (GAO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015). Observou-se uma forte interação entre os óxidos metálicos e os nanotubos de carbono. Após a calcinação dos catalisadores CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO, CuO/NTC@CeO<sub>2</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> observou-se um resíduo de 6,91, 9,65 e 12,89% respectivamente. Estes valores sugerem que os óxidos metálicos foram inseridos. Finalmente, os resultados permitiram definir a temperatura e as condições de calcinação dos materiais intermediários. Desta forma, os materiais intermediários foram calcinados em atmosfera de N<sub>2</sub> a 400°C durante 2 h.

Os perfis de TGA e DTA obtidos em atmosfera de N<sub>2</sub> (Figura 17) mostram que o nanotubo e os materiais intermediários calcinados a 400°C por 2 h sob corrente de N<sub>2</sub> exibem um comportamento mais estável. Os NTC se descompõem a 655°C. A perda de massa representada na curva de TG não supera 15%. Os nanotubos funcionalizados exibem um perfil de DTA com vários picos a 270, 450, 655 e 700°C. Até 120°C há eliminação da água adsorvida. A partir de 189°C e até 800°C se observa a evolução de CO<sub>2</sub> e CO formadas pela decomposição dos grupos funcionais. A massa residual para NTCTF foi de 22%. No caso dos catalisadores-observou-se um comportamento similar. O material CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) mostrou um pico intenso próximo a 345°C. A perda de massa foi de 23%. A massa residual total foi de 72%. O perfil de DTA do catalisador CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) mostrou que a decomposição dos grupos funcionais ocorreu em três etapas principais, ao redor de 300, 519 e 718°C. A curva de TG mostrou perda de massa de 16%. Finalmente, o perfil de DTA para o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) exibiu três picos. O pico mais intenso se formou em torno de 288°C e dois picos menores em 584 e 724 °C. A massa residual foi de 85%. Segundo a literatura, durante a perda de massa entre 100 e 900°C há formação de CO e CO<sub>2</sub> como foi observado nos perfis dos catalisadores (DE JONG *et al.*, 2000). Abaixo de 120°C há perda da água. Na faixa de temperatura entre 150 e 400°C há evolução do CO<sub>2</sub> que provém dos grupos COOH. Finalmente, em temperaturas maiores que 400°C há perda de oxigênio ligado à superfície dos NTCs ou possíveis espécies carbonáceas em grafite (MOTCHELAHO *et al.*, 2011).

Por outro lado, os catalisadores com as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> depositadas nos nanotubos internos foram menos estáveis. Estes materiais começam a se decompor em temperaturas mais baixas, 300, 288°C em CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C), respectivamente comparadas com a temperatura de decomposição (345°C) do catalisador com o CeO<sub>2</sub> depositado externamente CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A). Este comportamento pode ser causa da maior interação do cério com a superfície dos nanotubos de carbono.



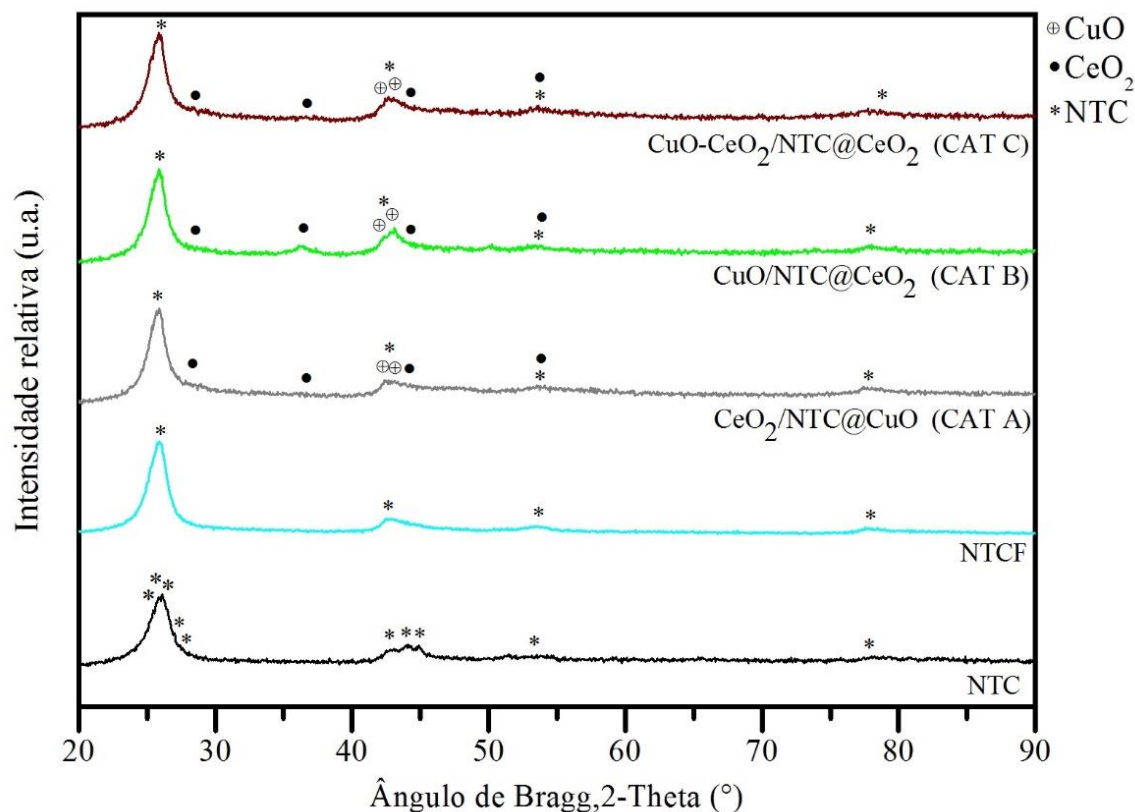
**Figura 17** - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras NTC e NTCF em atmosfera de  $N_2$  e aquecidos até  $900^\circ C$ . (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.



**Figura 17 (continuação)** - Curva de análise termogravimétrica e DTA das amostras CAT A, CAT B e CAT C em atmosfera de  $N_2$  e aquecidos até 900°C. (a) NTC; (b) NTC funcionalizado; (c) CAT A; (d) CAT B; (e) CAT C.

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As características estruturais do nanotubo e dos catalisadores foram analisadas por difração de raios X (DRX). Os difratogramas são mostrados na Figura 18. Todos os materiais apresentaram um pico de difração intenso a  $2\theta$  igual  $26^\circ$ , característico do plano cristalográfico (0 0 2), que corresponde à reflexão dos átomos de carbono. Outro pico de menor intensidade foi observado em  $2\theta = 43^\circ$  associado ao plano de difração (1 0 0). Estes picos são característicos do grafite hexagonal e são concordantes com resultados encontrados na literatura (LI *et al.*, 2003; NISHIKIORI *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2015).



**Figura 18** - Difratogramas dos nanotubos de carbono sem funcionalizar, funcionalizados com HNO<sub>3</sub> por 16 h e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C.



No padrão para os NTCs prístinos, além dos picos principais, observou-se a formação de dois picos de menor intensidade em  $2\theta$  igual  $42,8^\circ$ ,  $44,1^\circ$  e  $44,9^\circ$ . Também se identificaram vários ombros em  $25,5^\circ$ ,  $25,8^\circ$ ,  $26,9^\circ$  e  $28,0^\circ$ . Estes picos são representativos do grafite e se relacionam com um estado de desordem. Os cristais crescem em várias direções e as distâncias entre os planos de grafite variam entre si. Estas mudanças sensíveis na distribuição atômica causam alterações nos parâmetros cristalográficos, relacionando-os com estados de não homogeneidade. Por outro lado, após a funcionalização dos nanotubos (NTCF) observaram-se várias mudanças no difratograma padrão. O pico em  $26^\circ$  foi deslocado para  $25,7^\circ$ , o que sugere a inserção de íons nitrato nos cilindros de grafeno coaxial (HERZOG *et al.*, 1994) e possível diminuição na cristalinidade do material (DANDEKAR *et al.*, 1998). LI *et al.* (2016) também observaram o mesmo comportamento. Os ombros ao redor do pico principal de difração desapareceram após a funcionalização, no entanto, os picos em  $42,8$ ,  $44,1$  e  $44,9^\circ$  se superpõe, formando um único pico em torno a  $42,7^\circ$ . Também foram observados dois picos adicionais em  $53,6$  e  $78^\circ$ . Estes resultados sugerem que durante a oxidação com  $\text{HNO}_3$  ocorreu uma recristalização do material, isto é, os átomos de carbono se reorganizaram adotando uma única configuração cristalina. Também, os picos se tornaram mais intensos indicando que os nanotubos foram oxidados sem danos importantes na estrutura gráfica (GÓMEZ *et al.*, 2016). As espécies oxidadas formadas na superfície não foram identificadas no difratograma, pois são de natureza amorfa. Além disso, não se encontraram picos adicionais que se relacionaram com compostos diferentes aos nanotubos de carbono (sais, resíduos do catalisador, etc.). Enfim, com o tratamento oxidativo foram inseridos grupos funcionais, e a superfície se tornou mais pura, eliminando resíduos de carbono amorfo e demais impurezas.

Por outro lado, a introdução de  $\text{CuO}$  e  $\text{CeO}_2$  (CAT A, CAT B e CAT C) não obstruiu os canais internos do nanotubo (ZHANG *et al.*, 2010). Também, os picos de grafite se tornaram menos intensos, dado que os óxidos metálicos apresentaram picos de difração intensos que cobrem parte da superfície, interferindo com a reflexão do grafite. Os três catalisadores mostraram picos característicos do  $\text{CuO}$  e  $\text{CeO}_2$ , e sua intensidade mudou nos diferentes materiais. A fase de  $\text{CuO}$  foi encontrada em todos os catalisadores e corresponde a tenorita monoclinica. Também foi observada a fase de  $\text{CeO}_2$ , característica da cerianita cúbica (ZENG *et al.*, 2015).

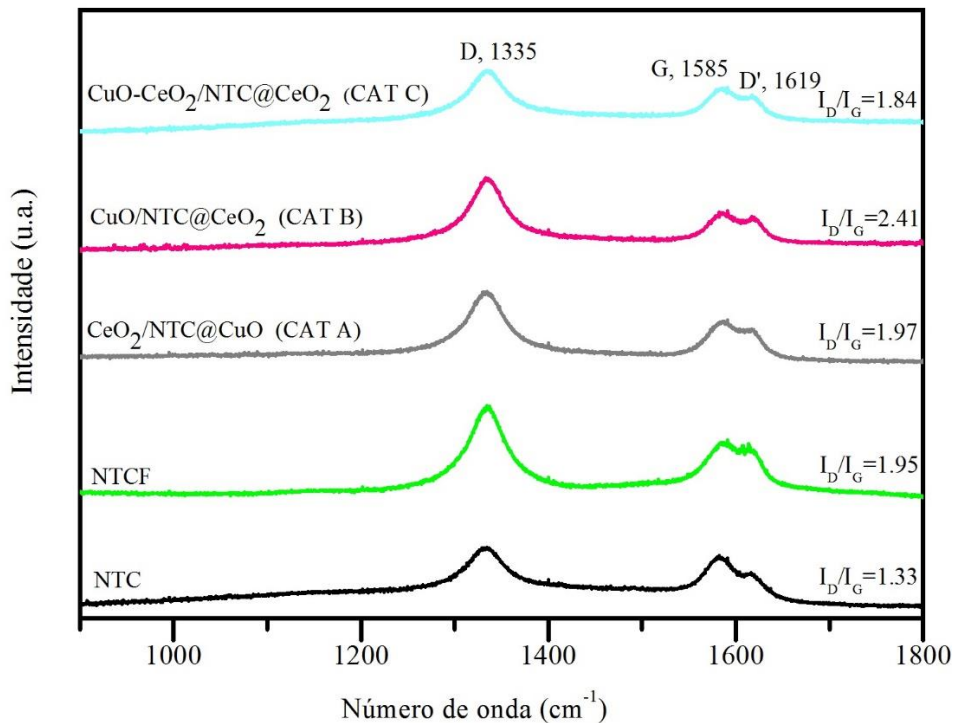
No difratograma do catalisador CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) observaram-se além dos picos do grafite, três picos a 42,5°, 42,7° e 43,3°, respectivamente com os planos cristalográficos (1 1 3), (2 2 0) e (4 0 0). Os dois primeiros picos e mais intensos correspondem à fase de CuO, no entanto, o pico em 43,3° se associou ao CeO<sub>2</sub>. A fase de CuO foi mais intensa, possivelmente, a uma maior concentração. Devido às condições favoráveis que se desenvolvem na superfície interna do suporte é possível que o precursor de Cu esteja completamente reduzido, visto que, sua contribuição nos picos do difratograma foi maior. Por outro lado, o CeO<sub>2</sub> pode estar presente em concentrações mais baixas, possivelmente por se encontrar parcialmente reduzido, dado que, a temperatura de redução do precursor metálico é maior. Estas hipóteses devem ser confirmadas com os perfis de redução destes materiais.

Estes picos também foram observados no catalisador CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B), além de outro pico a 35,5°, associado ao plano cristalográfico (3 1 1) do CeO<sub>2</sub>. Na amostra CAT B os picos da fase de CeO<sub>2</sub> foram mais intensos, possivelmente por se encontrar depositados na superfície interna do catalisador (maior concentração). A forte interação entre as paredes internas do suporte e as nanopartículas contribuíram com a redução do óxido metálico (CeO<sub>2</sub>). Finalmente, os picos a 42,5°, 42,7°, 35,5° e 43,3° no catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) diminuíram em intensidade. Também, se observou a formação de um pico em 28,3° associado com o plano (1 1 1) do CeO<sub>2</sub>. Este comportamento pode ser causado pela maior concentração da fase de CeO<sub>2</sub> na amostra CAT C (7,5%). Também, é provável que o Cu se inserira na rede cristalina do Ce, formando uma solução sólida de CeCu. O raio atômico do Cu<sup>+</sup> (74 pm) é menor comparado com o raio do Ce<sup>4+</sup> (92 pm), assim é possível que o Cu interagira com o CeO<sub>2</sub> (ZENG, *et al.*, 2012; YEN *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2014). Contudo, esta fase não foi observada com clareza no difratograma da amostra CAT C, devido à superposição dos picos com os picos das fases de CeO<sub>2</sub>.

O tamanho médio do cristalito das fases não foi calculado a partir da equação de Scherrer, devido à baixa intensidade dos picos de difração do CeO<sub>2</sub> (1 1 1) e CuO (1 1 0). O pico de maior intensidade e compatível com o plano de difração (0 0 2) se associa principalmente aos NTC, motivo pelo qual este pico não foi usado como referência no cálculo do tamanho de cristalito.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 19 são apresentados os espectros Raman do nanotubo e os catalisadores avaliados entre 900-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Na amostra NTC observar-se as bandas D, G e D'. A banda D localizada em torno a 1330  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona com a formação de carbono amorfo e desordenado, associados com defeitos estruturais (vacâncias, pares heptágono-pentágono, bifurcações, aberturas e curvaturas). A banda G localizada ao redor de 1582  $\text{cm}^{-1}$  é característica do grafite ordenado e associa-se com a vibração tangencial dos átomos de carbono (BELIN *et al.*, 2005). A banda G está formada por dois componentes. Um componente de menor frequência (banda G<sup>+</sup>), vinculado com as vibrações ao longo da direção circunferencial e um componente de maior frequência (banda G<sup>-</sup>), responsável da vibração ao longo da direção do eixo dos nanotubos (DRESSSELHAUS *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2008). Por outro lado, a banda D' foi identificada a 1616  $\text{cm}^{-1}$  (para NTC) como um ombro que sobressai da banda G. Este sinal é indicativo da formação de defeitos e carbono desordenado e é induzido por uma ressonância dupla (BACSA *et al.*, 1994; BEHLER *et al.*, 2006).



**Figura 19** - Espectros Raman para o suporte funcionalizado, sem funcionalizar e os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C. A análise foi feita com um laser He-Ne ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) e spot de 100  $\mu\text{m}$ .

As bandas D e G foram identificadas no perfil da amostra funcionalizada (NTCF), mostrando que a estrutura grafítica foi mantida após o tratamento com  $\text{HNO}_3$ . A banda G se tornou mais intensa sugerindo a formação de nanotubos isolados. As multicamadas também contribuem com este sinal. Por outro lado, observou-se que as bandas D e G dos nanotubos funcionalizados (NTCF) foram deslocadas para números de onda maiores ( $+3\text{cm}^{-1}$ ). Isto foi causado pela inserção de íons nitrato durante a oxidação química, onde várias ligações C-C se dissociaram, adicionando diferentes grupos químicos (defeitos) (SCHEIBE *et al.*, 2010).

Os espectros Raman dos catalisadores mostraram as bandas D, G e D'. A banda G foi localizada a  $1585\text{ cm}^{-1}$  para CAT A, CAT B e CAT C, no entanto, a banda D foi identificada em torno a  $1335\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade das bandas diminuiu após a deposição dos óxidos metálicos. A banda G foi deslocada para números de onda maiores ( $+3\text{ cm}^{-1}$ ). Os metais atuam como um sistema doador de carga, sendo responsáveis por o deslocamento. As mudanças na banda variam em função da carga metálica. Por outro lado, não foram identificados sinais entre  $200$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Segundo literatura, os óxidos de cobre são observados na região entre  $200$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  e a fluorita ( $\text{CeO}_2$ ) é identificada ao redor de  $460$  a  $470\text{ cm}^{-1}$  (POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2017 e 2018; ZEDAN *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2018). Possivelmente, a intensidade das bandas dos nanotubos dificultou a identificação dos modos Raman do  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CuO}$  ou as baixas concentrações dos metais (5%) impediram a identificação dos mesmos.

A formação de defeitos estruturais nos nanotubos e os catalisadores foi avaliada mediante a relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). A relação  $I_D/I_G$  dá informação sobre a cristalinidade e o grau de grafitização atingido após a funcionalização dos nanotubos e a síntese dos catalisadores (SHEN *et al.*, 2008 e 2015). Uma relação  $I_D/I_G$  alta sugere maior número de ligações  $sp^3$ , associadas com a formação de defeitos estruturais (FLAHAU *et al.*, 2015).

A relação  $I_D/I_G$  para NTC foi de 1,33, sugerindo defeitos nos nanotubos de carbono, no entanto, após a funcionalização com  $\text{HNO}_3$ , a relação  $I_D/I_G$  se tornou maior (1,95), sugerindo que a adição de grupos funcionais aumentou a formação de defeitos na superfície e a formação de nanotubos de menor comprimento (OSORIO *et al.*, 2008; DATSYUK *et al.*, 2008). Estes

resultados são concordantes com outros autores, por exemplo, MOTCHELAHO *et al.* (2011) trataram nanotubos de carbono com ácido nítrico a 120°C. Os autores estudaram a influência do tempo (2 e 6 h) e a relação do ácido (30% e 55%). A razão  $I_D/I_G$  calculada no estudo foi de 2,83, 2,41 e 3,79 para os nanotubos tratados com 30%  $HNO_3$  por 6h, 55%  $HNO_3$  por 2h e 55%  $HNO_3$  por 6h respectivamente, concluindo que a razão  $I_D/I_G$  aumentou com o tempo de tratamento/força ácida. Desta forma, quanto maior o tempo de refluxo, maior o número de defeitos acrescentados na superfície dos nanotubos.

FRACZEK-SZCYPTA *et al.* (2013) usaram uma mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  (proporção 3:1). Os nanotubos tratados a 60 e 70°C mostraram uma razão  $I_D/I_G = 2,58$ , sugerindo a hibridação das paredes laterais dos nanotubos,  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , isto é, a formação de defeitos estruturais nas camadas de carbono, que resultaram na diminuição da cristalinidade do material.

A relação  $I_D/I_G$  dos catalisadores,  $CeO_2/NTC@CuO$ ,  $CuO/NTC@CeO_2$  e  $CuO-CeO_2/NTC@CeO_2$  foi de 1,97, 2,41 e 1,84 respectivamente. Estes valores indicaram que os materiais sofreram mudanças estruturais após a deposição dos precursores metálicos. Estas observações são concordantes com outros trabalhos. MA *et al.* (2013) sintetizaram catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono, O-Ni/CNT (superfície externa) e I-Ni/CNT (superfície interna). As análises por espectroscopia Raman demonstraram que a relação  $I_D/I_G$  do catalisador com as nanopartículas depositadas na superfície externa passará de 1,31 para 1,36, no entanto, com as nanopartículas de Ni depositadas na superfície interna a mudança observada foi maior, passando de 1,31 para 1,50. MA *et al.* (2013) afirmaram que as nanopartículas depositadas no exterior não influenciaram nas características estruturais das paredes do grafite, resultando em catalisadores organizados. Contudo, para o catalisador I-Ni / CNT (Nps depositadas no canal interno dos NTC) a estrutura mostrou uma superfície maiormente desordenada e com defeitos mais profundos. Este comportamento também foi observado neste estudo. Os catalisadores CAT A ( $I_D/I_G = 1.97$ ) e CAT B ( $I_D/I_G = 2.47$ ) apresentaram relações  $I_D/I_G$  maiores comparadas com a relação encontrada para NTCF ( $I_D/I_G = 1,95$ ). Baseados nos resultados e o trabalho de MA *et al.* (2013) é provável que as nanopartículas foram depositadas, simultaneamente, na superfície interna e externa dos nanotubos. As nanopartículas depositadas no canal interno facilitaram a formação de uma superfície mais desordenada, sugerindo uma forte interação entre óxidos metálicos e a superfície

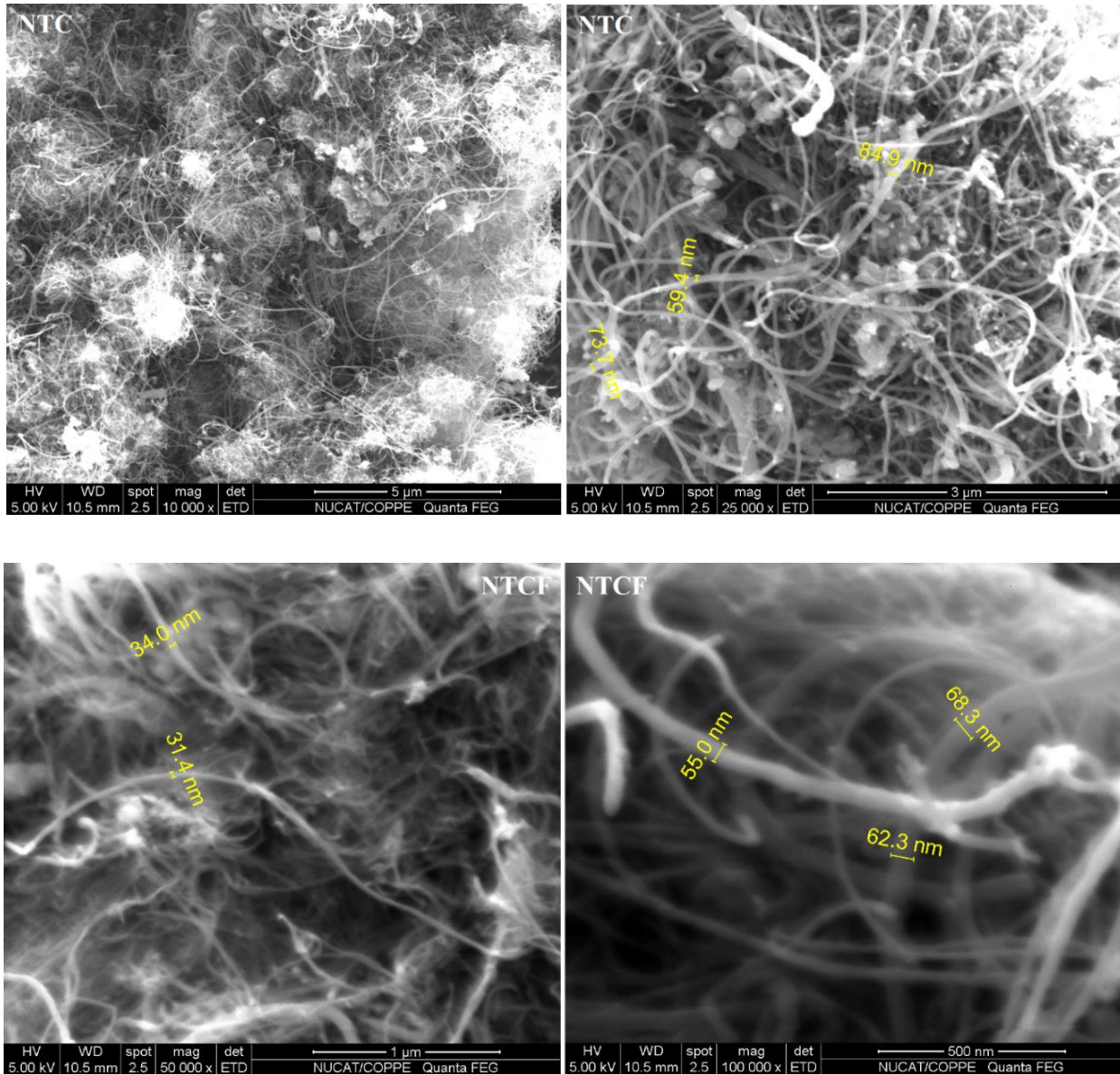
interna dos nanotubos. Já, o catalisador CAT C apresentou uma relação  $I_D/I_G$  menor em relação aos nanotubos funcionalizados (NTCF), sugerindo que as nanopartículas ( $CeO_2$  e  $CuO$ ) depositadas na superfície externa se ancoraram preferencialmente aos defeitos e/ou grupos funcionais presentes na superfície externa dos nanotubos. Também, são indicativo da boa dispersão e forte interação entre os óxidos e a superfície do suporte (RODRIGUEZ-MANZO *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2012).

Enfim, com base nos resultados, a funcionalização e a sínteses dos materiais foi eficiente, conseguindo abrir as pontas dos nanotubos para a posterior deposição dos óxidos metálicos, tanto na superfície interna como externa do suporte.

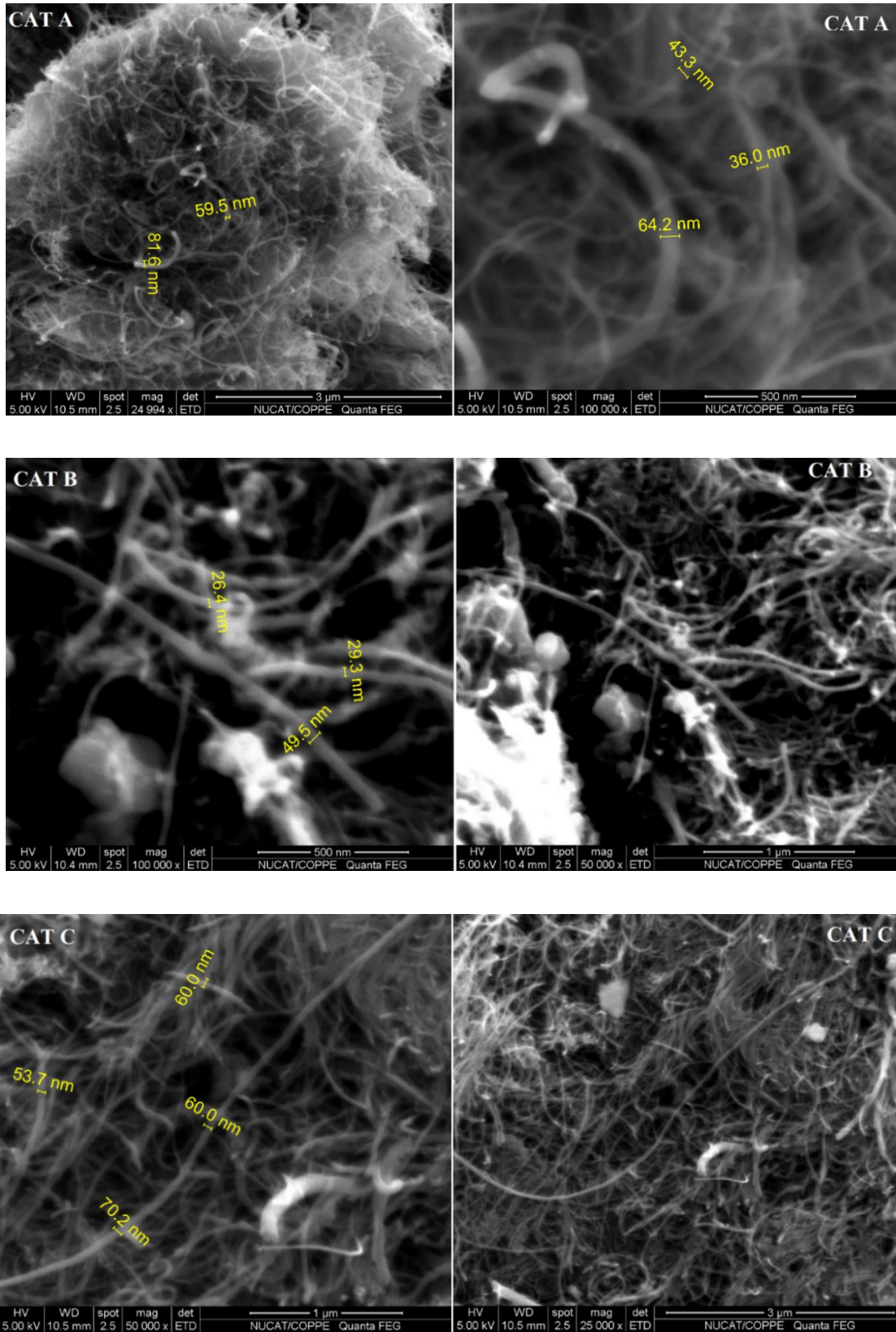
#### **4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A morfologia dos materiais foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas demonstraram as características superficiais e topográficas dos nanotubos e os catalisadores.

Os nanotubos prístinos mostraram uma densidade alta de nanotubos emaranhados que estão formando aglomerados de grande tamanho. Estes aglomerados apresentam formas tubulares e em menor proporção forma esférica e irregular, indicando a não homogeneidade do material. Estes resultados confirmam o padrão da amostra NTC obtido por difração. Após a funcionalização, os nanotubos se encontraram mais dispersos e desmaranhados, além da diminuição do tamanho, como observado na Figura 20. Nas micrografias dos catalisadores observou-se a incorporação de partículas dos óxidos metálicos sobre a matriz do suporte.



**Figura 20** – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras NTC, NTCF, CAT A, CAT B e CAT C. A análise foi feita com tensão de aceleração de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm.

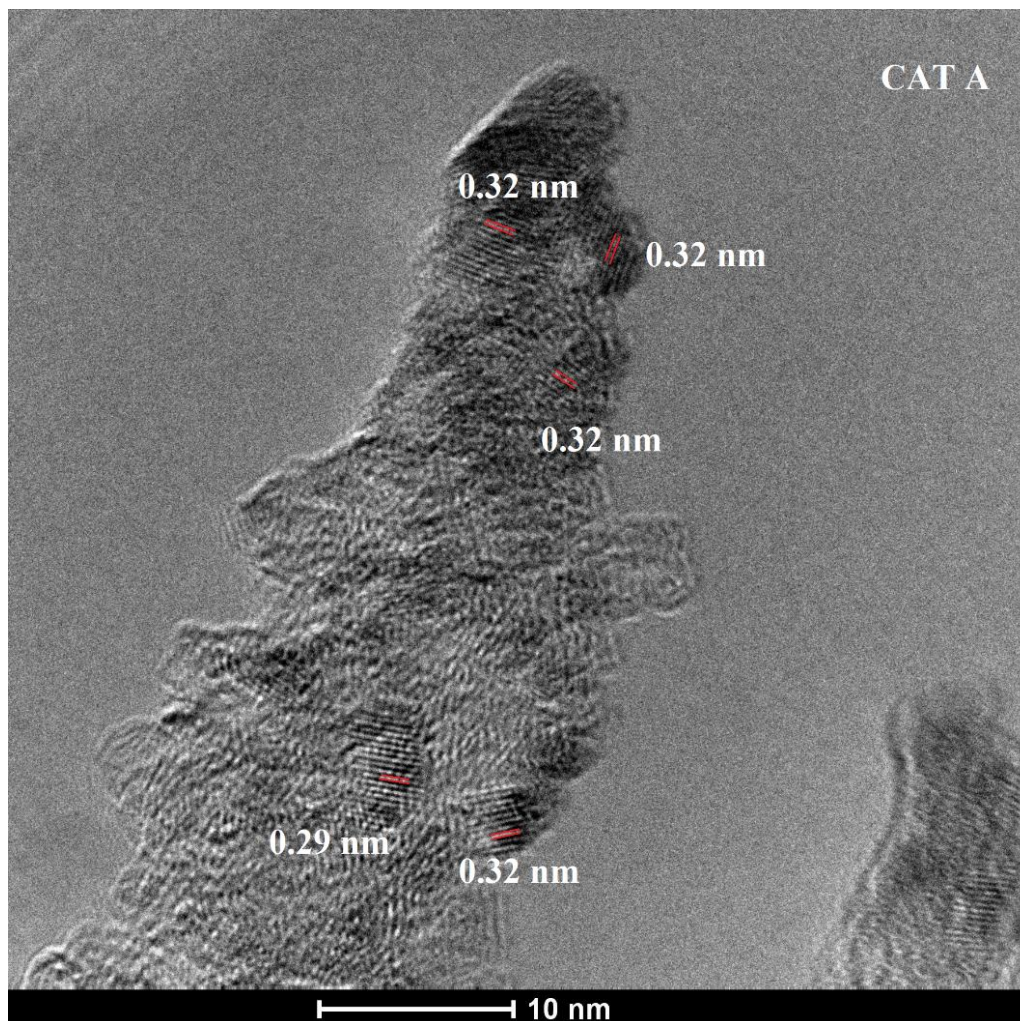


**Figura 20 (continuação)** – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras NTC, NTCF, CAT A, CAT B e CAT C. A análise foi feita com tensão de aceleração de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm.



#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As Figuras 21-34 mostram as imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais CAT A e CAT B.



**Figura 21** - Imagem MET para o catalisador CAT A com a identificação de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CuO}$  realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.

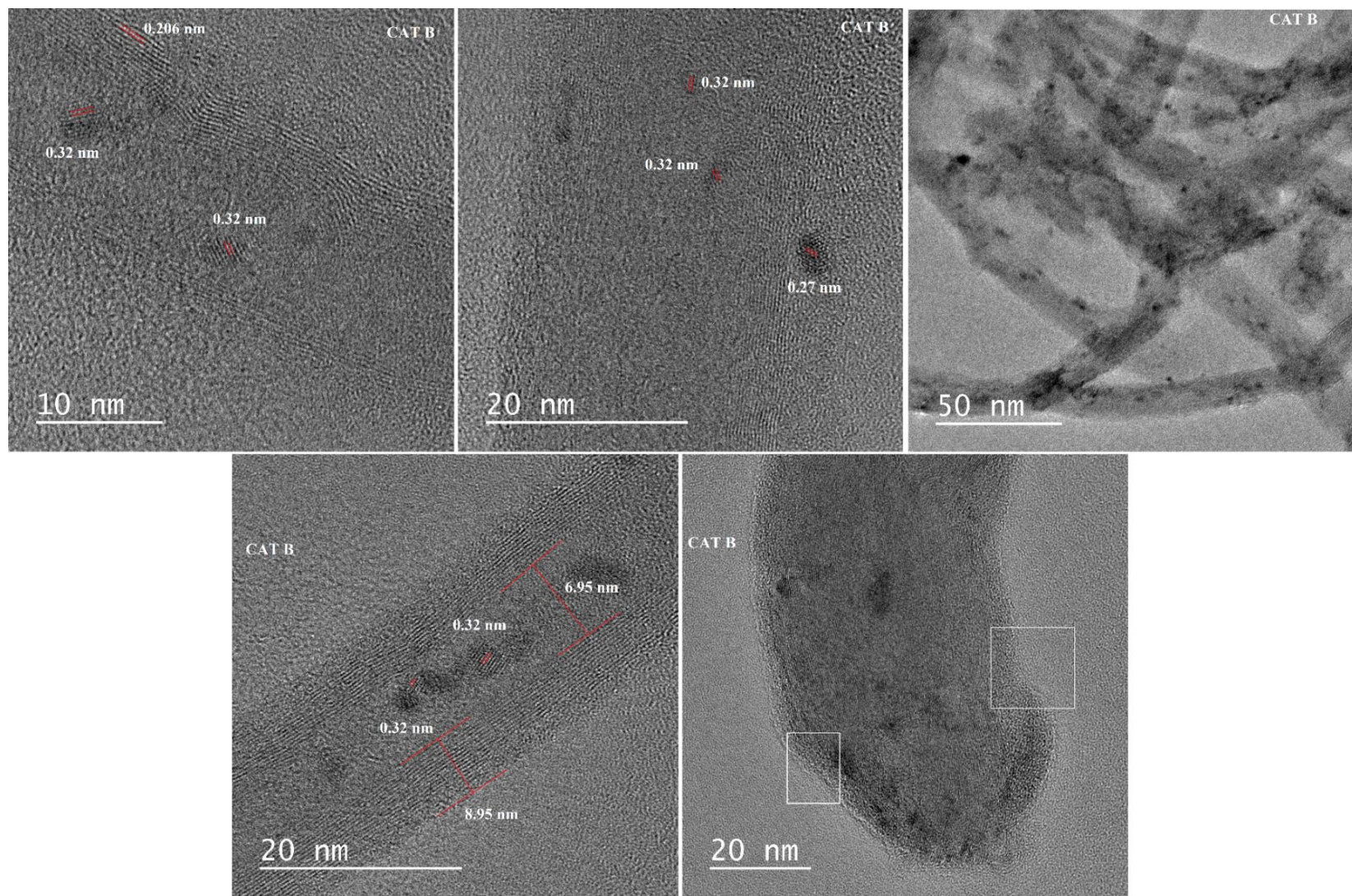
Nas micrografias 21-34 observou-se a abertura das pontas e a incorporação de defeitos em forma de bifurcações e curvas excessivas nas paredes externas dos nanotubos de carbono. Estas características confirmaram a eficiência do tratamento oxidativo com  $\text{HNO}_3$  por 16 h. Durante a sínteses dos catalisadores as pontas abertas asseguram a incorporação dos óxidos metálicos ( $\text{CuO}$

ou CeO<sub>2</sub>) ao canal interno do suporte. As micrografias foram tratadas com o programa digital ImageJ. O processamento das imagens permitiu determinar várias características estruturais do suporte e dos catalisadores. Os diâmetros interno e externo dos nanotubos foram calculados. Os valores estimados foram de 6,95 e 8,98 nm, respectivamente. Se identificaram 16 paredes com espaçamentos entre camadas de 0,206 nm. Estas características são consistentes com o plano cristalográfico (002) do grafite hexagonal (TESSONNIER *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2015). Também, observou-se nanopartículas com formas regulares e dispersas uniformemente na superfície externa e possivelmente na superfície interna dos nanotubos de carbono funcionalizados (Figuras 28-31).

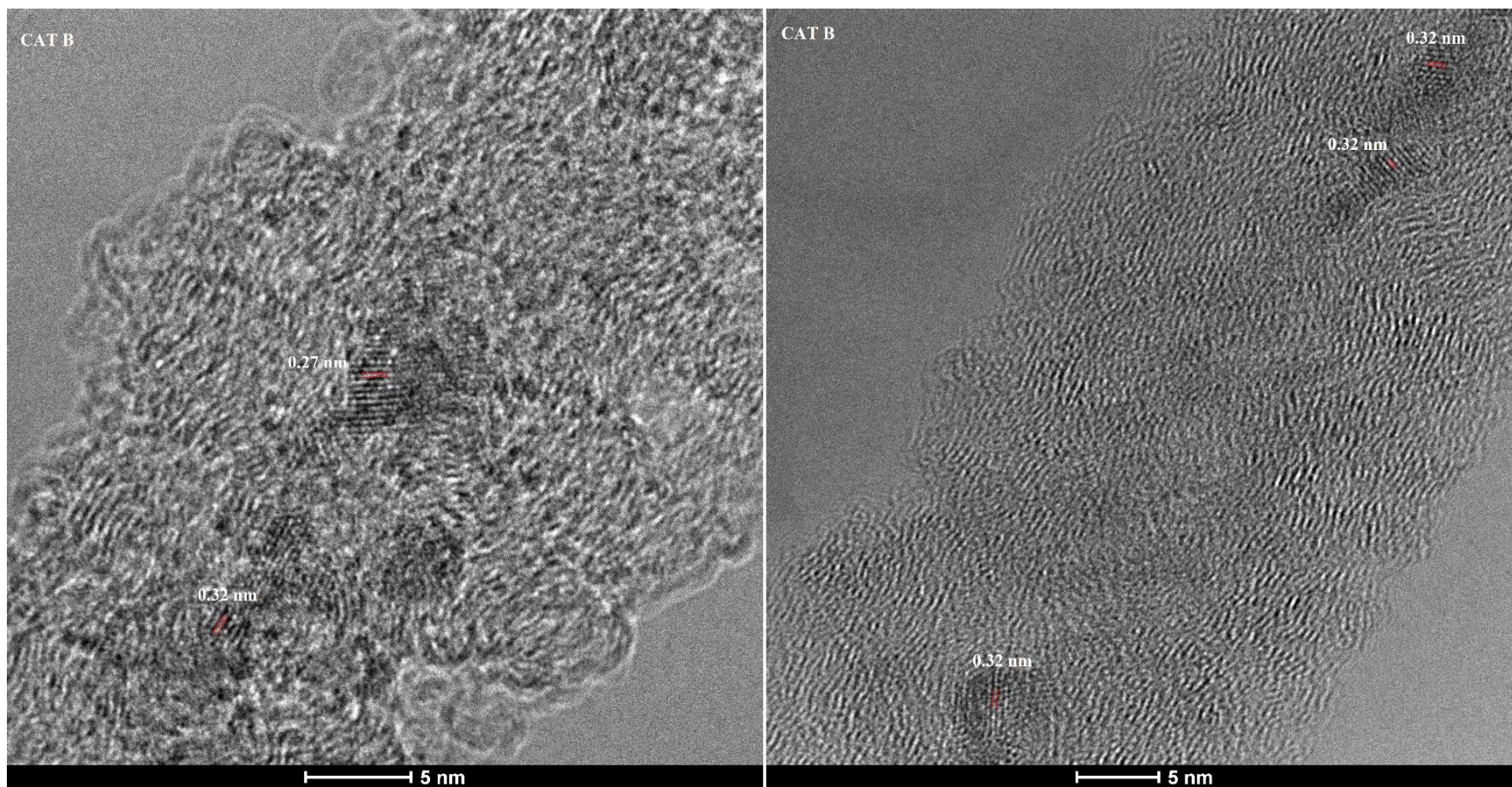
Na Figura 22 são apresentadas as micrografias da amostra do CAT A. As nanopartículas possivelmente aderidas na superfície interna têm forma ovalada, com diâmetro médio de 5,6 nm e distância interplanar de 0,29 nm. As nanopartículas depositadas na superfície externa também apresentaram formas regulares e esféricas. O diâmetro médio estimado foi de 7,21 nm, com espaçamento entre planos cristalinos de 0,32 nm. SHI *et al.* (2018) encontraram nanopartículas com espaçamento entre planos de 0,267 nm. Os valores foram associados com o plano cristalográfico (110) do CuO, no entanto, o CeO<sub>2</sub> orientado no plano (111) mostrou valores de 0,315 nm. Estes resultados concordam com as nossas observações e sugerem que as nanopartículas de CuO se depositaram preferencialmente na superfície interna dos nanotubos de carbono, ao mesmo tempo, as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> decoraram a superfície externa do suporte. Aparentemente, a metodologia de sínteses foi efetiva e possivelmente seletiva.



**Figura 22** – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT A, realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.



**Figura 23** – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT B realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) do Instituto de Física da UFF.



**Figura 24** – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador CAT B realizada no Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE.

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as micrografias do catalisador CAT B. O diâmetro médio calculado para as nanopartículas depositadas na superfície interna do suporte foi de 3,7 nm e espaçamento entre planos cristalográficos de 0,32 nm. O diâmetro médio das nanopartículas depositadas na superfície externa foi de 4,8 nm e o espaçamento foi 0,27 nm. Estas observações indicam que as nanopartículas depositadas na superfície interna correspondem ao CeO<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo, as nanopartículas de CuO se encontraram depositadas nas paredes externas dos nanotubos.

O tamanho médio das nanopartículas aderidas na superfície interna foi menor em relação ao tamanho das nanopartículas depositadas na superfície externa. A interação favorável com as paredes internas dos nanotubos favoreceu a formação de nanopartículas de menor tamanho. Igualmente, as nanopartículas depositadas na superfície externa apresentaram tamanhos pequenos, pelo que, a maioria destas se uniram mediante interações eletrostáticas aos grupos funcionais presentes na superfície externa do suporte (principalmente grupos hidroxilas e carboxilas). Esta propriedade também favoreceu a diminuição do tamanho médio das nanopartículas (WANG *et al.*, 2013).

A seletividade para adesão na superfície interna e/ou externa durante a síntese dos catalisadores não foi avaliada, dado que, a microscopia de transmissão (MET) não é a técnica mais adequada para calcular com exatidão este parâmetro. Para isto, se recomenda realizar uma análise mais avançada (tomografia), no entanto, com base nas micrografias, os parâmetros calculados (espaçamento entre planos cristalográficos e tamanho médio de partícula), as condições de sínteses e as limitações da técnica é muito provável que as nanopartículas que aparentemente se encontram depositadas na superfície interna dos nanotubo, efetivamente estão ancoradas lá. No entanto, é imprescindível complementar estas análises com a aquisição de imagens em 3D (tomografia).

Enfim, confinar as nanopartículas de CuO ou CeO<sub>2</sub> na superfície interna do suporte e ao mesmo tempo decorar a superfície externa com diferentes nanopartículas pode melhorar as propriedades dos catalisadores. A interação entre os componentes ativos (Cu e Ce) resulta em materiais mais eficientes, seletivos e estáveis. O CuO fornece locais ativos para a adsorção de CO, no entanto, o CeO<sub>2</sub> prove oxigênio ativo, um excelente promotor para a oxidação de CO (FU *et al.*,

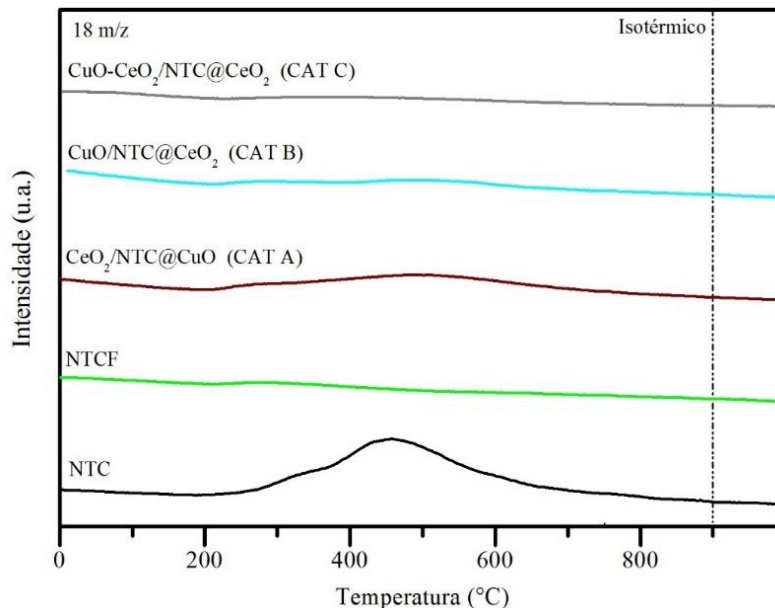
2009). Estas propriedades representam um enfoque distinto, resultando em materiais bastante inovadores, especialmente na área da catálise.

#### **4.7 DESSORÇÃO À TEMPERATURA CONTROLADA EM CORRENTE DE HÉLIO (TPD-HE)**

A composição química da superfície externa dos nanotubos e dos catalisadores foi avaliada por dessorção à temperatura programada em corrente de hélio (TPD-He). As amostras foram aquecidas em um forno até 900°C, mantendo-se nesta temperatura durante 30 minutos. A aquisição dos perfis foi auxiliada por espectrometria de massas. Os sinais referentes as espécies H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> foram acompanhados durante os ensaios. Os resultados permitiram identificar grupos funcionais e gases adsorvidos na superfície dos catalisadores.

A dessorção pode ocorrer em várias etapas. Cada região está vinculada com um grupo específico ou função química, ao qual se associa uma energia de dessorção (CVETANOVIĆ; AMENOMIYA, 1972). A identificação das funções químicas é apresentada nas Figuras 25-27.

Na Figura 25 se apresenta o sinal do fragmento (m/z) 18, relacionado com a dessorção da H<sub>2</sub>O.



**Figura 25** – Espectro de TPD-He do fragmento ( $m/z$ ) 18 do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores:  $\text{CeO}_2/\text{NTC}@CuO$  (CAT A),  $\text{CuO}/\text{NTC}@CeO_2$  (CAT B) e  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NTC}@CeO_2$  (CAT C). A análise foi feita em corrente de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio e temperatura de 30 a  $900^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

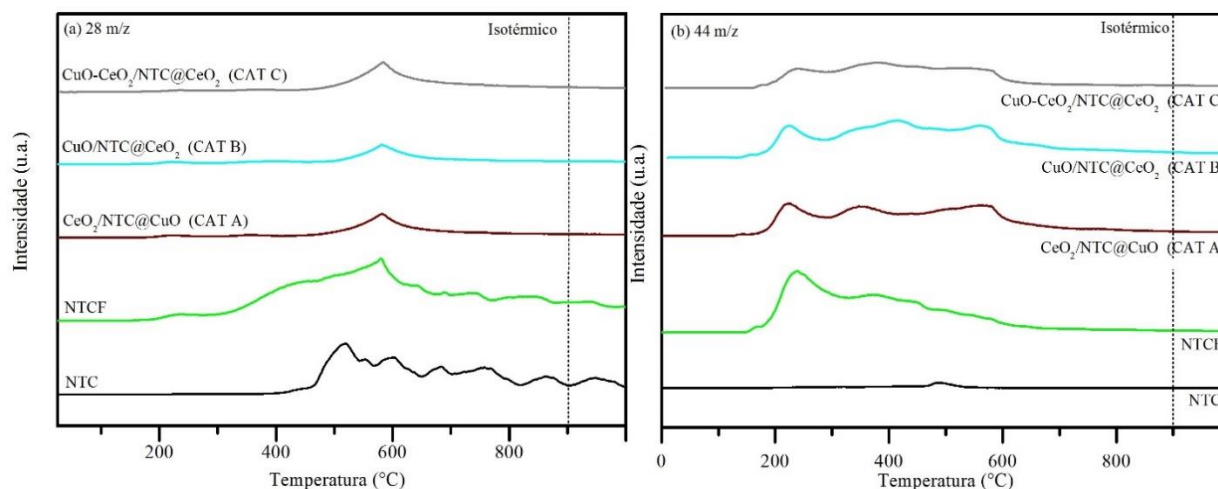
A água pode adsorver na forma molecular ou dissociativa. Segundo a literatura, na superfície dos óxidos metálicos a água tende a adsorver na forma molecular, no entanto, em materiais revestidos por uma camada de oxigênio, a adsorção pode ser na forma dissociativa. Durante a dissociação se formam grupos hidroxilas que podem ser facilmente identificados no perfil de TPD-He. A dessorção destes grupos pode ocorrer em várias etapas, que podem ser observadas em até quatro regiões de dessorção a diferentes temperaturas (MULLEN *et al.*, 2013; HENDERSON, 1994; HENDERSON; CHAMBERS, 2000). O tipo de adsorção que prevalece depende da estrutura do material e da disposição do oxigênio na rede cristalina do sólido (HENDERSON; CHAMBERS, 2000; MULLEN *et al.*, 2013). A organização atômica de um material está sujeita a vários parâmetros e a temperatura é talvez um dos fatores mais importantes. Quando um material é calcinado o oxigênio adsorvido na superfície se une à estrutura do sólido formando um óxido de superfície, mas também, a oxidação pode atingir a massa, no entanto, depende da temperatura, de forma que, quanto maior for a temperatura do tratamento, o oxigênio presente na superfície será mínimo e, portanto, a água adsorvida será menor (MULLEN *et al.*, 2013).



No perfil mostrado na Figura 25 não se observa nenhum pico antes de 200°C, dado que a água fisissorvida foi eliminada durante o pré-tratamento a 150°C. Por outro lado, no perfil do NTC observou-se um pico que sobressai em torno a 450°C. Este pico foi associado com grupos hidroxilas provenientes da dissociação da água. Embora os nanotubos funcionalizados (NTCF) retêm mais água devido ao caráter parcialmente hidrofílico outorgado pelos grupos funcionais adicionados durante a oxidação química, não se observa nenhum pico no perfil. Por outro lado, no perfil dos catalisadores observou-se um pico ao redor de 495°C, que sugere a eliminação de água quimicamente adsorvida. O pico foi mais intenso no perfil do CAT B e diminuiu significativamente no perfil do CAT C.

A composição dos catalisadores e a distribuição dos óxidos metálicos no suporte pode causar as diferenças observadas, assim, a intensidade dos picos pode estar relacionada com a quantidade de água adsorvida na superfície das amostras. Segundo a literatura, o perfil de oxidação do cério é complexo e envolve várias etapas que atingem temperaturas acima de 800°C. Desta forma, é provável que com o tratamento a 400°C a oxidação da céria ocorresse apenas superficialmente, conseqüentemente, se espera que a oxidação do Ce depositado na superfície interna do nanotubo seja maior comparado com a redução atingida quando o óxido é depositado na superfície externa, dado as condições favoráveis que se desenvolvem nas paredes internas dos nanotubos. Desta forma, se espera que o CAT A ( $\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CuO}$ ) apresente uma superfície externa mais rica em oxigênio e, portanto, a água adsorvida seja maior. Esta característica foi observada no perfil de TPD-He. Esta propriedade diminui notoriamente no perfil do CAT B, onde o pico tornou-se menos intenso. A superfície externa do material  $\text{CuO}/\text{NTC}@\text{CeO}_2$  está formada principalmente por nanopartículas de CuO, visto que o teor de oxigênio superficial é menor, dado que a oxidação atingida pelo Cu é maior, pois o CuO é reduzido a temperaturas mais baixas comparado com a céria. Desta forma, durante a etapa de calcinação da amostra CAT B é provável que a oxidação atinge a massa do material minimizando o oxigênio disponível na superfície e, portanto, a água adsorvida. Finalmente, a eliminação dos grupos hidroxila no CAT C é mínima. A formação de ligações estáveis entre o  $\text{CeO}_2$  e CuO pode estar vinculada com a menor adsorção de água neste material. Desta forma, a composição química da superfície influenciou na forma em que a água se adsorve, visto que a dessorção dos grupos hidroxilas depende do oxigênio presente na superfície externa dos catalisadores.

Os fragmentos de CO<sub>2</sub> e CO foram acompanhados pelos sinais (m/z) 44 e 28 respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 26.



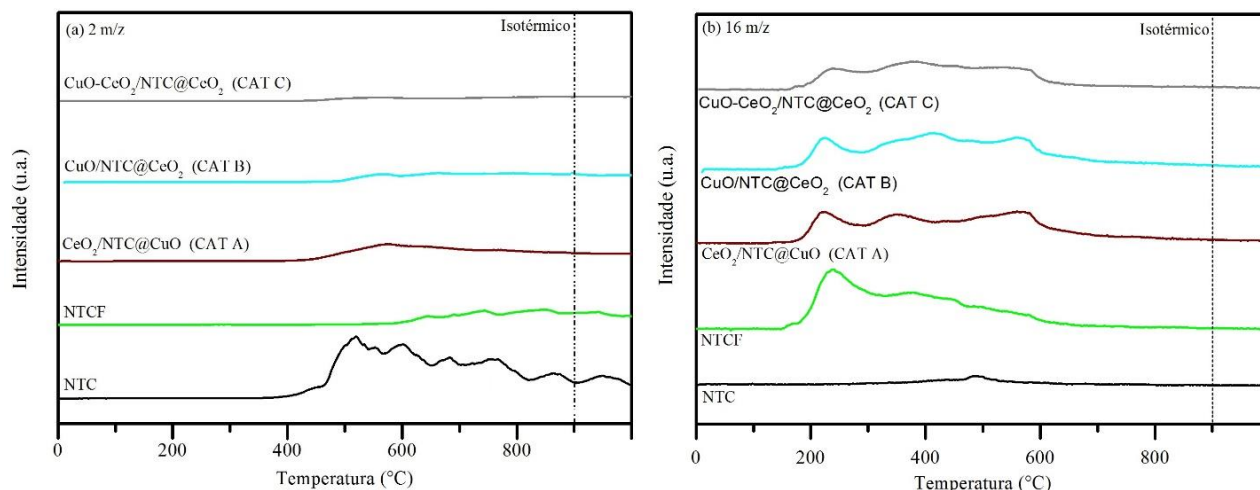
**Figura 26** – Espectro de TPD-He dos fragmentos (m/z) 28 (a) e (m/z) 44 (b) do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores: CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min<sup>-1</sup> de hélio e temperatura de 30 a 900°C (taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>).

Os perfis mostraram que a dessorção do CO no suporte e nos catalisadores ocorreu em uma faixa ampla de temperatura. Foram observados dois picos principais, um de menor intensidade, ao redor de 175°C, e outro mais intenso a 582°C. Observou-se que as temperaturas variam um pouco entre os catalisadores. Estes resultados mostram a formação de grupos carbonatos na superfície externa do suporte, sugerindo que a funcionalização gerou uma superfície rica em grupos hidroxilas. O perfil do NTCF demonstrou que após a funcionalização, os nanotubos se tornaram mais instáveis. Os picos observados a 518 e 582°C nas amostras NTC e NTCF respectivamente, se relacionaram com a decomposição dos nanotubos de carbono. Por outro lado, a dessorção do CO<sub>2</sub> ocorreu em quatro etapas. Os picos foram observados na faixa de temperatura entre 130 – 578°C. O perfil de dessorção é característico dos grupos carbonatos medianamente estáveis. Segundo vários autores, a água adsorvida minimiza a estabilidade destes grupos, de modo que sob aquecimento são liberados rapidamente na forma de CO<sub>2</sub> (BOND; THOMPSON, 2000; COSTELLO *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2010; SHAPOVALOV; METIU, 2007). A variação nas temperaturas de dessorção pode estar vinculada com a estabilidade dos catalisadores. Os grupos hidroxilas são mais estáveis no

catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C), seguido do CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e finalmente o catalisador CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), que apresentou a menor estabilidade.

Com base nos resultados de termogravimetria (TG), as espécies de Cu ativaram a oxidação dos nanotubos de carbono. Esta propriedade é ainda mais notória quando as nanopartículas de Cu são depositadas no canal interno, dado que, a interação do CuO com as paredes internas do nanotubo é maior. Como consequência, a temperatura de redução é menor e o nanotubo, assim como o precursor de cobre, começam a reagir a temperaturas mais baixas. Os catalisadores B e C são mais estáveis, já que o CuO é depositado na superfície externa do nanotubo, de forma que a interação entre as nanopartículas de CuO e as paredes externas é menor comparada com a superfície interna. Neste sentido, os fragmentos (m/z) 28 e 44 derivam da evolução dos grupos hidroxilas presentes na superfície dos catalisadores.

A Figura 27 mostra o fragmento (m/z) 2, associado ao hidrogênio molecular, H<sub>2</sub>, (He é o gás de arrastre). O fragmento (m/z) 16 pode estar relacionado com a dessorção de CO e CO<sub>2</sub> proveniente da decomposição do suporte. O perfil do NTC e NTCF mostrou um pico em torno de 490 e 237°C, respectivamente. Para os catalisadores observou-se vários picos a 222, 351 e 574°C (CAT A), 222, 412, 569°C (CAT B) e 237, 376, 582°C (CAT C). Estes picos sugerem que os materiais perdem estabilidade acima de 222°C onde começam a se decompor. A adição dos grupos funcionais na superfície do suporte favoreceu este processo.

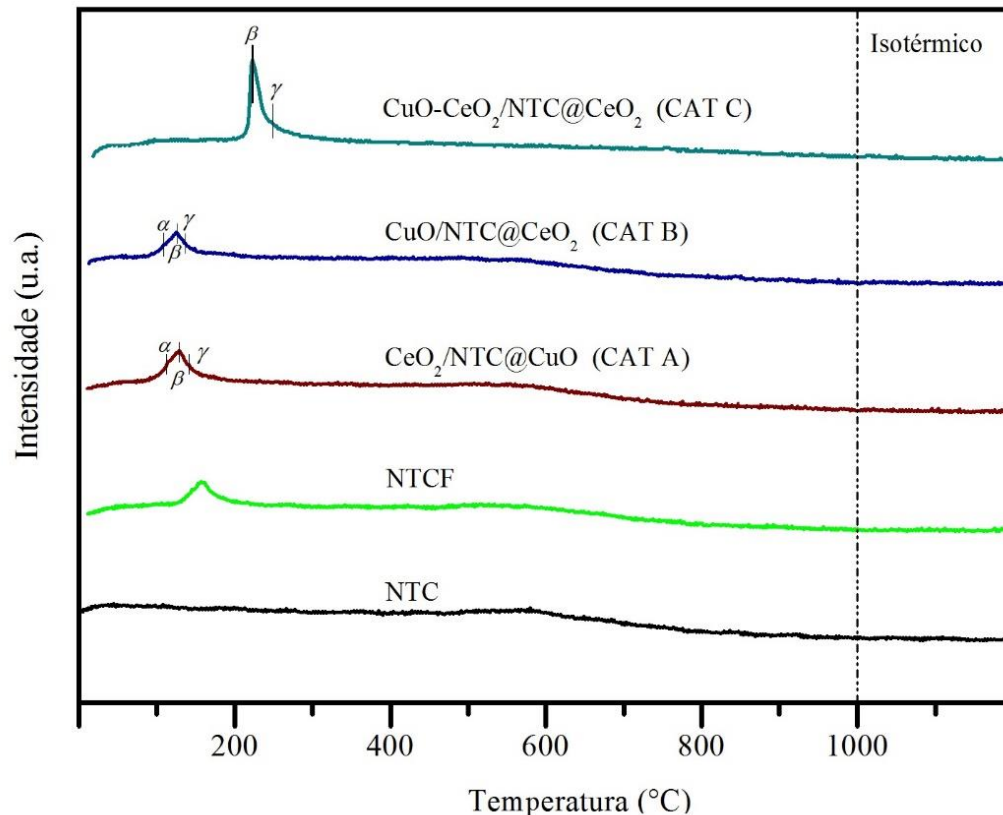


**Figura 27** – Espectro de TPD-He dos fragmentos (m/z) 2 (a) (m/z) e 16 (b) do suporte sem funcionalizar e funcionalizado e os catalisadores: CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C). A análise foi feita em corrente de 60 mL.min<sup>-1</sup> de hélio e temperatura de 30 a 900°C (taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>).

Os perfis de dessorção do fragmento (m/z) 2 mostram a formação de um pico pouco intenso acima de 400°C. A liberação de hidrogênio pode estar ligada a grupos carbonatos e possivelmente grupos carboxilatos ou formiatos (ABD EL-MOEMEN *et al.*, 2016; ALIFANTI *et al.*, 2003; KANTCHEVA *et al.*, 2012; PIUMETTI *et al.*, 2017, ZHOU *et al.*, 2018). Também, pode-se relacionar com a dessorção dos fragmentos (m/z) 16, 18, 28 e 44 que representam os grupos -OH, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> respectivamente. A contribuição destes picos nos catalisadores não é significativa, visto que é provável que estejam relacionados com a dessorção dos grupos mencionados acima. O pico observado a 518°C no perfil do NTC foi associado à decomposição dos nanotubos de carbono. A interpretação desses resultados foi fundamental para entender o comportamento dos catalisadores na reação CO-PROX.

#### 4.8 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)

A redutibilidade dos catalisadores e o suporte foram avaliadas sob fluxo de 10% H<sub>2</sub>/Ar (vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>) até atingir 1000°C. Na Figura 28 são apresentados os perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras em função da temperatura.



**Figura 28** – Perfis TPR-H<sub>2</sub> do suporte funcionalizado (NTCF), sem funcionalizar (NTC) e os catalisadores CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) sob vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup> de 10% H<sub>2</sub>/Ar. A análise foi feita até atingir a temperatura de 1000°C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Observou-se no perfil do NTC um pico largo e de baixa intensidade ao redor de 600°C, que foi associado com a decomposição dos nanotubos de carbono. Por outro lado, o perfil da amostra NTCF mostrou um pico a 158°C, relacionado com a redução das espécies que contém oxigênio e que provêm da superfície externa do suporte. Na ausência dos grupos funcionais (grupos hidroxila e carbóxila principalmente) a redução do suporte ocorre na faixa entre 600 e 700°C. Estes resultados são concordantes com as análises de TG e sugerem, que o tratamento oxidativo com HNO<sub>3</sub> acrescentou vários grupos funcionais, tornando a superfície externa do suporte mais ativa.

O perfil dos catalisadores mostrou picos de redução na faixa entre 120 e 235°C (Figura 28). Estes picos estão relacionados com a redução do cobre, contudo, a contribuição da céria reduzida a baixas temperaturas não deve ser desconsiderada. Segundo vários autores, a redução do CuO puro ocorre em torno a 392°C, de forma que, o suporte favoreceu a redução dos óxidos metálicos

(CuO e CeO<sub>2</sub>) devido à maior área específica, que melhorou a dispersão e facilitou a difusão das espécies químicas (XIAOYUAN *et al.*, 2001; CHARY *et al.*, 2005).

Os picos de redução dos catalisadores são formados pela contribuição superposta de vários picos. Na amostra CAT A observou-se três picos principais ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) na faixa de temperatura entre 110 e 145°C. O pico  $\alpha$  (112°C) foi atribuído à redução das nanopartículas de CuO, altamente dispersas e fortemente associadas com o CeO<sub>2</sub>. Por outro lado, os picos  $\beta$  (128°C) e  $\gamma$  (142°C) se relacionaram, respectivamente, com as espécies de CuO ligadas fracamente ao CeO<sub>2</sub> e a redução do CuO mássico (SHI *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2012). Estes resultados sugerem que o precursor de Cu disperso na superfície interna do catalisador CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) interagiu positivamente com as paredes internas dos nanotubos. A interação favoreceu a redução do Cu a baixas temperaturas, sugerindo uma boa dispersão do precursor metálico na superfície interna do NTCTF.

Observou-se um comportamento similar para o catalisador CAT B. Os picos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  foram observados a 110, 125 e 135°C respectivamente. A menor temperatura de redução se deve à distribuição dos óxidos metálicos na superfície. O precursor do CeO<sub>2</sub> depositado na superfície interna dos nanotubos interagiu fortemente com as paredes do suporte. Devido à interação as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> atingiram tamanhos cada vez menores, favorecendo a redução do CuO. O CeO<sub>2</sub> na forma de íons Ce<sup>3+</sup>, melhora a mobilidade das espécies de oxigênio, fator importante na formação de vacâncias. O suporte também contribuiu para a temperatura de redução mais baixa, já que favoreceu a dispersão das nanopartículas de cobre depositadas na superfície externa do catalisador.

A redução do catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) ocorreu em temperaturas maiores. Os picos  $\beta$  e  $\gamma$  foram observados a 222 e 248°C, respectivamente. Este comportamento é justificado com base na composição do catalisador. A contribuição do cério no CAT C é maior, com 5% na superfície interna e 2,5% na superfície externa e 2,5% de cobre na superfície externa. Desta forma, os picos  $\beta$  e  $\gamma$  estão associados majoritariamente à redução da céria superficial. No entanto, o suporte e as partículas de CuO também contribuiriam com a redução da céria. Isto sugere que possivelmente durante a deposição simultânea dos óxidos (CuO e CeO<sub>2</sub>) se formou a solução

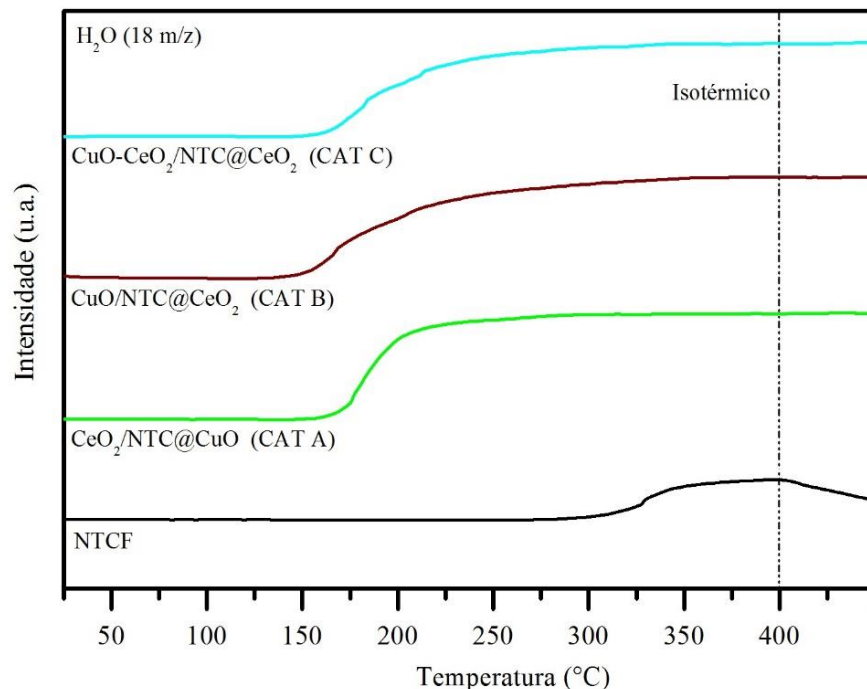
sólida CuCe na superfície externa do catalisador. KUNDAKOVIC e FLYTZANISTEPHANOPOULOS, (1998) observaram resultados similares em materiais que contêm a solução sólida CeCu. A redução do óxido de cobre ligado fortemente à céria foi observada ao redor de 167°C. As partículas maiores de CuO e não associadas com a céria foram reduzidas a temperaturas mais altas, em torno a 200°C. SHI *et al.* (2018) mostraram que a temperatura de redução do catalisador  $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}/\text{CNT}$  ( $x = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ ) diminuiu significativamente devido à interação efetiva entre as espécies de CuO e  $\text{CeO}_2$ . LI *et al.* (2011); ARANGO-DÍAZ *et al.* (2015) mostraram picos de redução ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) na faixa entre 100 – 300 °C. Os picos  $\alpha$  foram atribuídos à redução do CuO altamente disperso e que interage fortemente com o  $\text{CeO}_2$ . Os picos  $\beta$  e  $\gamma$  foram relacionados, respectivamente, com a redução do CuO que interage fracamente com  $\text{CeO}_2$  e a redução do CuO mássico (WANG *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2016). Estas observações sugerem também a formação da solução sólida CeCu na superfície do catalisador  $\text{CuO-CeO}_2/\text{NTC}@/\text{CeO}_2$  (CAT C).

As baixas temperaturas de redução observadas nos catalisadores estão associadas às espécies de Cu mais dispersas na superfície externa dos nanotubos, indicando interação entre os óxidos metálicos e a superfície do suporte. A contribuição das nanopartículas ( $\text{CuO}$  ou  $\text{CeO}_2$ ) depositadas simultaneamente na superfície interna dos nanotubos favoreceu a redução dos óxidos metálicos. A composição do catalisador CAT B ( $\text{CeO}_2$  interno e  $\text{CuO}$  externo) facilitou a redução do  $\text{CuO}$  a menores temperaturas e ao mesmo tempo a redução da céria superficial. Finalmente, com base nestes resultados, a temperatura de redução dos catalisadores foi definida em 450°C, e assim garantir a redução dos precursores de cobre e céria, mas também evitar a decomposição do nanotubos de carbono.

#### **4.9 REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)**

As análises TPSR proporcionam uma primeira visão sobre o desempenho dos catalisadores na reação CO-PROX. Para tal fim, foi empregada uma mistura de 60%  $\text{H}_2$  (v/v), 1%  $\text{CO}$  (v/v) e 1%  $\text{O}_2$  (v/v) balanceada com He. Os catalisadores foram avaliados da temperatura ambiente até 400°C.

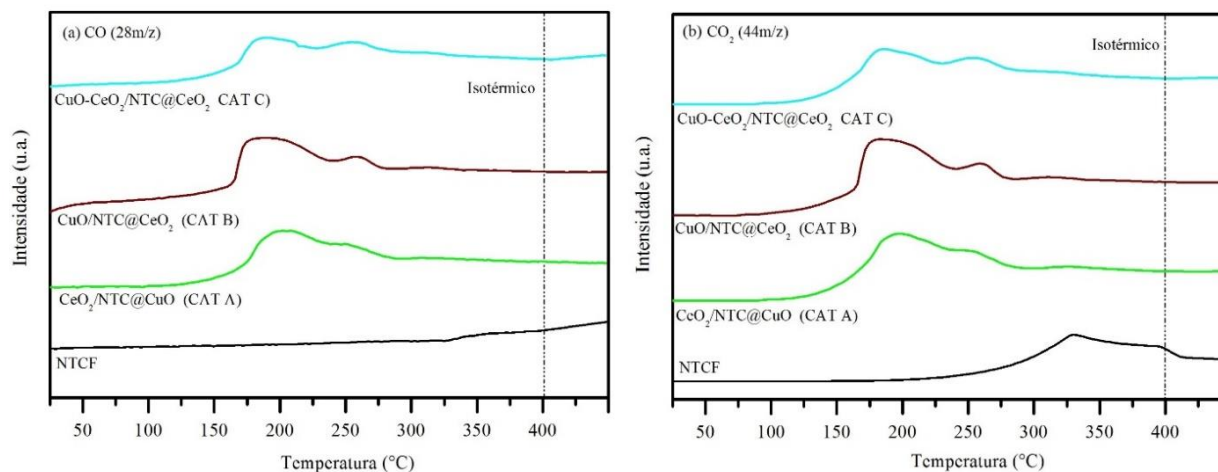
O teste em branco com nanotubo não mostrou atividade, devido à ausência de CO. Foram observados os picos relativos aos fragmentos (m/z) 2, 18, e 44, que indicam a decomposição do nanotubo de carbono. Estes resultados estão de acordo com o perfil de TPD-He.



**Figura 29** – Perfil de TPSR do fragmento (m/z) 18 dos catalisadores: CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) e o suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) a 450°C, vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>, 10°C.min<sup>-1</sup>. A análise foi feita a mistura de 60% H<sub>2</sub> (v/v), 1% CO (v/v) e 1% O<sub>2</sub> (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente até 400°C.

O perfil (m/z) 18 (Figura 29) indica a formação de água a partir de 315°C, causado pela decomposição dos nanotubos de carbono. Os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C mostraram a formação da água a temperaturas menores, ao redor de 130°C, e que foi aumentando com o aumento da temperatura. A água pode ser um produto da reação CO-PROX, sugerindo a oxidação do H<sub>2</sub>, mas também, causada pela redução dos óxidos metálicos. A formação da água derivada da reação CO-PROX indica a perda da seletividade a temperaturas acima de 130°C.





**Figura 30** – Perfil de TPSR dos fragmentos (m/z) 28 (a) e (m/z) 44 (b) dos catalisadores:  $\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CuO}$  (CAT A),  $\text{CuO}/\text{NTC}@\text{CeO}_2$  (CAT B) e  $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{NTC}@\text{CeO}_2$  (CAT C) e u suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (v/v) a  $450^\circ\text{C}$ , vazão de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A análise foi feita a mistura de 60%  $\text{H}_2$  (v/v), 1%  $\text{CO}$  (v/v) e 1%  $\text{O}_2$  (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde temperatura ambiente até  $400^\circ\text{C}$ .

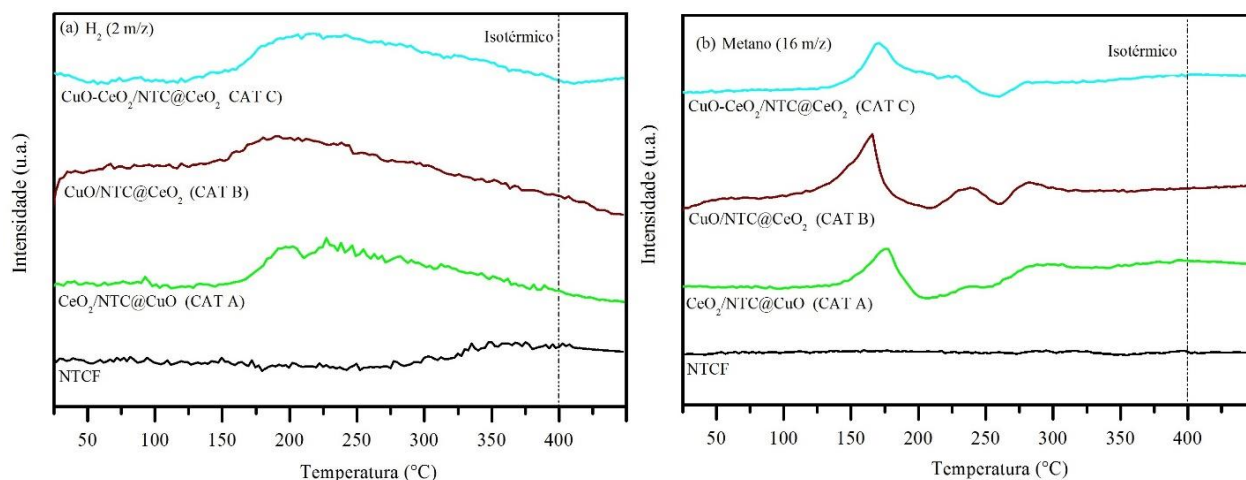
A Figura 30 (a) mostra os perfis de CO (28 m/z) e a Figura 30 (b) os perfis de  $\text{CO}_2$  do suporte e dos catalisadores. Observou-se a formação de dois picos a  $185$  e  $254^\circ\text{C}$ . O pico a  $185^\circ\text{C}$  foi associado com a formação de  $\text{CO}_2$  procedente da oxidação preferencial de CO. O CAT A mostrou um pico deslocado para temperaturas mais altas ( $195^\circ\text{C}$ ).

Observou-se que o nanotubo apresentou um pico a  $326^\circ\text{C}$ , associado com a decomposição de carbono. Os catalisadores apresentaram picos a  $254^\circ\text{C}$  indicando oxidação do suporte. Os resultados de TG mostraram que a oxidação dos nanotubos é favorecida na presença de nanopartículas de cobre, decompondo-se a menores temperaturas. O perfil do fragmento (m/z) 44 (Figura 30 (b)) confirmam estas observações. Os catalisadores mostraram dois picos em torno a  $185$  e  $254^\circ\text{C}$  para as amostras CAT B e CAT C e a  $195$  e  $253^\circ\text{C}$  para a amostra CAT A. Os picos a baixas temperaturas ( $186$  e  $195^\circ\text{C}$ ) acompanham a oxidação do CO.

Também, foram observados sinais do fragmento (m/z) 2 (Figura 31 (a)). O hidrogênio começou a reagir a partir de  $145$ ,  $150$  e  $125^\circ\text{C}$  para os catalisadores CAT A, CAT B e CAT C respectivamente. Estes picos podem estar vinculados com a formação da água, acompanhando o perfil do fragmento (m/z) 18 na mesma faixa de temperatura. A seletividade decresce com o aumento da temperatura, confirmando os resultados acima. A menor seletividade foi atingida ao

redor de 210°C para os três catalisadores. Logo, o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) é menos seletivo do que os catalisadores CAT A e CAT B, ao favorecer a formação de água a baixas temperaturas (a partir de 125°C).

Observou-se a formação de vários picos após 170°C no perfil do fragmento (m/z) 16, como mostrado na Figura 31 (b). A formação de metano é mínima, de tal forma que, as características estruturais dos nanotubos de carbono não são afetadas, e, portanto, os catalisadores permanecem ativos. Não foram observados picos relacionados à formação de metano no perfil dos nanotubos de carbono. O suporte funcionalizado se decompõe a temperaturas acima de 400°C. A decomposição do catalisador é antecipada com a adição de Cu. Estes resultados confirmam as análises obtidas por TG e TPD He.



**Figura 31** – Perfil de TPSR dos fragmentos (m/z) 2 (a) e (m/z) 16 (b) dos catalisadores: CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) e u suporte (NTCF). Os catalisadores foram reduzidos sob corrente de 10% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) a 450°C, vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>, 10°C.min<sup>-1</sup>. A análise foi feita a mistura de 60% H<sub>2</sub> (v/v), 1% CO (v/v) e 1% O<sub>2</sub> (v/v) e balanço de He, taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente até 400°C.

Os perfis de TPSR indicam que o catalisador CAT B é o mais ativo e seletivo para a reação CO-PROX. Além disso, com base nestes resultados foi definida a faixa de temperatura dos catalisadores que será testada nos testes catalíticos isotérmicos (150- 200°C).

#### 4.10 TESTES CATALÍTICOS

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da atividade catalítica de CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) em função da conversão de CO e a seletividade a CO<sub>2</sub>. Os resultados demonstraram que os catalisadores começam a ser ativos a baixas temperaturas (150°C).

**Tabela 6** – Atividade catalítica dos catalisadores CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) em termos da conversão de CO, conversão de O<sub>2</sub> e seletividade O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> medidos a 150, 180 e 200°C, sob mistura de 2% CO, 2% O<sub>2</sub>, 54.7% H<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He e caudal total 100 mL.min<sup>-1</sup>.

Material	Conversão de CO			Conversão de O <sub>2</sub>			Seletividade O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		
	(%)			(%)			(%)		
Temperatura (°C)	150	180	200	150	180	200	150	180	200
CAT C	30,9	50,4	51,8	52,5	98,7	100	30,1	25,6	26,0
CAT B	27,0	56,1	57,1	32,7	99,7	99,8	48,8	33,3	33,9
CAT A	33,8	55,7	57,0	18,6	88,6	99,7	100	35,8	32,6

Os parâmetros calculados na Tabela 6 demonstraram que o catalisador CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) foi o mais ativo para a reação PROX, mostrando uma conversão de CO de 56,1% a 180°C, seguido do CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) (55,7% conversão de CO) e, finalmente, o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) mostrou as taxas de conversão mais baixas, 50,4% a 180°C. Os catalisadores atingiram a conversão mais alta a 200°C (não necessariamente 100%), no entanto, os valores observados a 180°C foram muito semelhantes comparados com os resultados obtidos a 200°C.

Com base nos resultados do TPSR, o suporte não apresentou atividade catalítica, e, portanto, não foi avaliado nos testes isotérmicos na reação CO-PROX. Segundo ZHANG *et al.* (2010) e SHI *et al.* (2018) os nanotubos de carbono são inativos para CO-PROX, inclusive a temperaturas altas.

Segundo literatura, a reação PROX ocorre na interface CuO-CeO<sub>2</sub>. Ali, as moléculas de CO se unem às espécies de Cu<sup>+</sup> para logo ser oxidadas pelo oxigênio (KUNDAKOVIC *et al.*, 1998; MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 2006). O CeO<sub>2</sub> desempenha um papel fundamental na matriz do catalisador, dado que fornece oxigênio – procedente da redução da céria- (Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup>) que assiste a redução do óxido de cobre, Cu<sup>+</sup> ↔ Cu<sup>2+</sup> (IRIOND *et al.*, 2010). O CeO<sub>2</sub> também ajuda a estabilizar as nanopartículas de menor tamanho (ZHU *et al.*, 2013). Estas propriedades favorecem a maior atividade nos catalisadores, contudo, o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> não apresentou estas características.

Possivelmente, as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e CuO depositadas na superfície externa dos nanotubos interagiram favoravelmente formando a interface CuO-CeO<sub>2</sub> como é descrito na literatura. Tal interação é provavelmente fortalecida pela contribuição das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> depositadas simultaneamente na parede interna do suporte. A céria reduzida e dispersa na superfície interna promoveu oxigênio, que junto com as propriedades da interface CuO-CeO<sub>2</sub> formada na superfície externa dos nanotubos potencializaram as propriedades do catalisador CAT C, contudo, apesar destas características, a atividade catalítica do material CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C) não foi tão alto como esperado. A perda da atividade pode estar associada com a baixa concentração de Cu na superfície externa dos nanotubos (2,5% de Cu, 2,5% de CeO<sub>2</sub>), o que levou a uma baixa densidade de sítios ativos no catalisador CAT C. As relações molares entre Cu e Ce definem em grande parte o desempenho catalítico dos materiais. TANG *et al.* (2014) observaram que catalisadores com 1% em massa de CuO mostraram uma baixa atividade catalítica, contudo, quando a carga de CuO foi aumentada para 3% e 5% em massa, a atividade dos materiais aumentou significativamente. No entanto, quando a carga foi aumentada a 10%, se observaram resultados desfavoráveis. A conversão de CO e a seletividade a CO<sub>2</sub> diminuíram consideravelmente. Ainda assim, apesar do baixo teor de Cu (2,5%) no CAT C, foi evidente que a atividade catalítica do material não foi tão afetada quanto se esperava. O desempenho catalítico da amostra CAT C possivelmente pode ser melhorado ao se incrementar o teor de CuO na composição do catalisador, assim como foi observado por TANG *et al.* (2014).

Por outro lado, o catalisador CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) apresentou a conversão mais alta para CO e o catalisador CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A) mostrou a conversão mais baixa. Estes resultados sugerem que apesar de não existir a interface CuO-CeO<sub>2</sub>, é evidente que se forma uma interação favorável entre as nanopartículas de CuO e CeO<sub>2</sub> que promoveram a oxidação do CO. ZENG *et al.* (2015) observaram que os catalisadores de Cu<sub>x</sub>O/MWCNT e CeO<sub>2</sub>/MWCNT apresentaram baixa atividade catalítica na reação CO-PROX (87,9% de conversão para CO a 195°C). O material CeO<sub>2</sub>/MWCNT mostrou a maior atividade, no entanto, ZENG *et al.* (2015) concluíram que estes materiais não são eficientes para a oxidação preferencial de CO. Por outro lado, ZHANG *et al.* (2010) demonstraram que o material baseado em CuO-CeO<sub>2</sub>/MWCNT apresentou a maior atividade catalítica comparado com os materiais CuO/MWCNT e CeO<sub>2</sub>/MWCNT, devido à interação que se forma entre os óxidos metálicos e a maior dispersão dos componentes ativos no material CuO-CeO<sub>2</sub>/MWCNT. O catalisador CeO<sub>2</sub>/NTCs mostrou uma baixa atividade catalítica, atingindo conversões de 50% a 200°C. A atividade catalítica do material CuO/NTCs aumentou gradualmente com a temperatura (até 160°C), alcançando uma conversão de 50% a 116°C, contudo, a maior seletividade foi atingida pelo catalisador CeO<sub>2</sub>/NTCs. No entanto, acima de 120°C a seletividade diminuiu notoriamente, enquanto isso, o catalisador CuO/NTCs manteve uma boa seletividade até 80°C. por outro lado, os catalisadores baseados na composição Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O/CNT ( $x = 0,2, 0,4$  e  $0,6$ ) atingiram 50% de conversão a 90, 90 a 95°C, respectivamente. O material Cu<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O/CNT alcançou a conversão completa na faixa entre 140 e 160°C, no entanto, os catalisadores Cu<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>O/CNT e Cu<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub>O/CNT atingiram a conversão total no intervalo entre 120-160°C e 140-180°C respectivamente. O material com  $x=4$  mostrou a maior atividade catalítica.

Desta forma, foram atingidos resultados satisfatórios em nosso estudo. Os catalisadores CAT B e CAT A alcançaram 50% de conversão a 180°C, demonstrando que apesar de não ter um contato direto entre as nanopartículas de cobre e céria (interface CuO-CeO<sub>2</sub>) se forma uma interação favorável entre estes óxidos. Igualmente, a maior conversão atingida pelo CAT B (Nps de CeO<sub>2</sub> internas e Nps de CuO externas) é devido ao fato de CeO<sub>2</sub> ter alcançado um grau de redução superior quando depositado na superfície interna dos nanotubos de carbono. A interação entre as paredes internas e as nanopartículas de cério melhorou a dispersão dos íons metálicos, resultando na diminuição do tamanho de partícula (CeO<sub>2</sub>), proporcionando e distribuindo mais oxigênio à superfície do catalisador. Além disso, diminuiu a temperatura de redução do precursor

metálico do CeO<sub>2</sub>. Estas características suportam a oxidação do CuO depositado na superfície externa dos nanotubos de carbono. Ao contrário, quando o CuO foi depositado na superfície interna dos nanotubos, como é o caso do CAT A, é provável que se atingiu uma boa dispersão do óxido metálico, além de reduzir o precursor de Cu a temperaturas menores, no entanto, o grau de redução das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> dispersas na superfície externa do suporte foi provavelmente menor. Desta forma, a contribuição do CeO<sub>2</sub> diminuiu, de tal forma que, a atividade catalítica do catalisador CAT A foi prejudicada. Também, tem-se considerado a difusão dos gases através das paredes do suporte. A mobilização dos gases requer um gasto de energia maior, diminuindo a atividade do catalisador, no entanto, esta hipótese perde relevância considerando as características morfológicas do suporte (mesoporoso). Os poros favorecem a adsorção e transporte de reativos e produtos, de tal forma que a mobilidade das espécies químicas não deveria ser afetada consideravelmente, contudo, é uma hipótese que poderia ser levada em conta.

Por outro lado, os resultados também demonstraram que suportar os óxidos metálicos foi benéfico, dado que os nanotubos de carbono forneceram uma área específica alta, permitindo dispersar as nanopartículas, resultando em superfícies mais ativas. As propriedades da superfície interna dos nanotubos contribuíram favoravelmente na atividade dos catalisadores, e após a introdução dos óxidos metálicos promoveu a reação CO-PROX. Estas vantagens são atribuídas às características eletrônicas dos nanotubos. O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) dos nanotubos de carbono é formado por elétrons  $\pi$ , no entanto, o HOMO do CuO puro ou CeO<sub>2</sub> puro é formado pela contribuição dos elétrons do orbital  $p$  dos átomos de oxigênio e os elétrons dos orbitais mais externos dos átomos de Ce ou Cu, nesse caso. Desta forma, quando as partículas de CuO ou CeO<sub>2</sub> são depositadas na superfície externa do suporte, os orbitais  $p$  dos átomos de carbono contribuem no HOMO do material (CuO/NTC ou CeO<sub>2</sub>/NTC). No entanto, quando as nanopartículas são depositadas na superfície interna observa-se um comportamento diferenciado. O HOMO dos óxidos metálicos é deslocado, tornando-se mais contínuo. Esta propriedade outorga ao óxido metálico maior atividade química. Assim, a interação entre as nanopartículas e a superfície interna dos nanotubos favorece as propriedades eletrônicas dos óxidos, e, portanto, beneficia a atividade catalítica dos materiais. Além disso, as propriedades de uma superfície curva são diferentes das propriedades que mostram as superfícies planas e sem tensões, desta forma, a superfície curva dos nanotubos favorece a difusão dos átomos (WU QIN, 2011)

Em seguida, foi avaliada a seletividade dos catalisadores. Os resultados são mostrados na Tabela 6. A seletividade a CO<sub>2</sub> está relacionada com a oxidação competitiva do hidrogênio. Observou-se que a medida que a temperatura da reação aumenta, a seletividade diminui, contudo, o CAT A alcançou a seletividade completa a 150°C, no entanto, nesta temperatura a conversão de CO foi baixa (33,8%). A conversão de O<sub>2</sub> mostrada na Tabela 6 suporta estas observações. A 180 e 200°C observou-se uma conversão de O<sub>2</sub> próxima ao 100%, no entanto, a conversão de CO não foi proporcional, sugerindo a formação de água (reações 1 e 2).

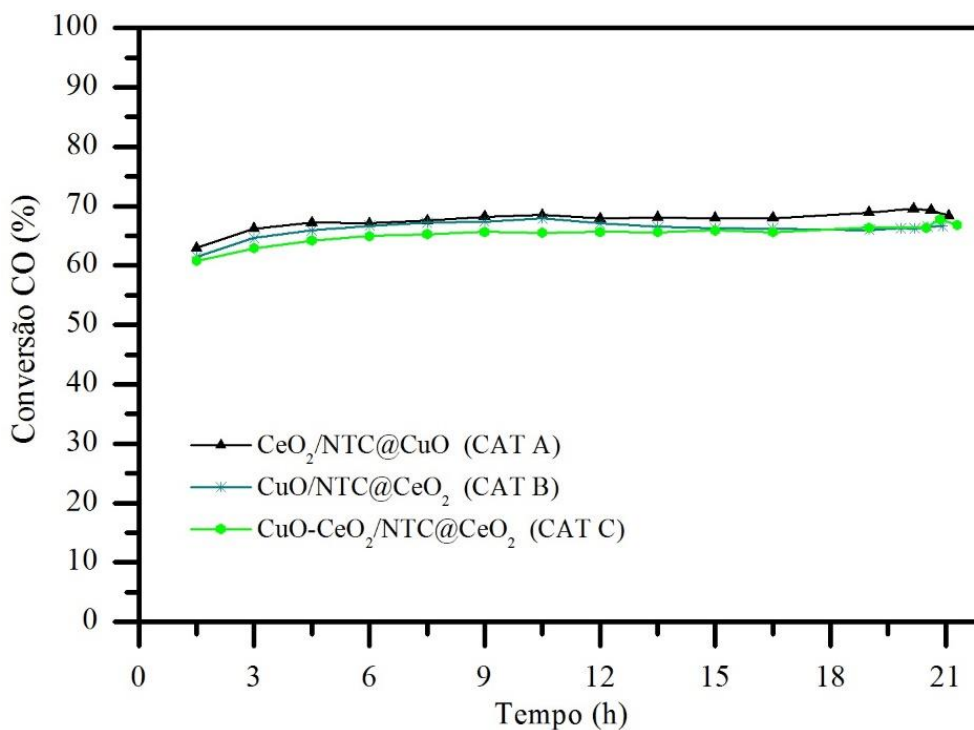


Um excesso de O<sub>2</sub> na mistura reacional pode favorecer a oxidação do hidrogênio, de forma que, a razão O<sub>2</sub>/CO desempenha um papel fundamental. Segundo a literatura, a relação estequiométrica mais adequada é ½ mol de O<sub>2</sub> por cada mol de CO, no entanto, a conversão de CO pode ser otimizada com um pequeno excesso de O<sub>2</sub>. Por esta razão os testes catalíticos foram feitos mantendo uma relação 1:1 de O<sub>2</sub>/CO (SON e LANE, 2001), mas, ao que parece, a composição da carga reacional não beneficiou a reação, afetando a seletividade dos catalisadores. A estrutura dos materiais é rica em oxigênio. A redução do CeO<sub>2</sub> (Eq. 9 e 10) gera vacâncias de oxigênio que contribuem com a redução do CuO, e desta forma, usar um excesso de O<sub>2</sub> em vez de favorecer a conversão de CO facilitou a oxidação do hidrogênio. O CAT C apresentou a seletividade mais baixa, devido ao fato de a céria estar presente em maior quantidade (por tanto maior teor de oxigênio no catalisador) em relação aos outros catalisadores, 5% na superfície interna e 2,5% na superfície externa, completando 7,5%, comparado com o 5% para os catalisadores CAT A e CAT B.

Neste sentido, é provável que mantendo uma relação estequiométrica de ½:1 mol de O<sub>2</sub>:CO se atinjam conversões e seletividades mais altas. Igualmente, ao estudar a proporção Cu/Ce mais adequada é possível otimizar ainda mais as propriedades dos materiais.

#### 4.11 TESTES DE ESTABILIDADE

Para monitorar a eficiência dos materiais na reação CO-PROX os catalisadores foram avaliados em testes de estabilidade à temperatura constante (180 °C), mantendo as condições reacionais acima. Para isto, após os catalisadores foram avaliados a 200°C, o leito da reação foi resfriado até atingir a temperatura de análise. Uma vez alcançado o equilíbrio térmico teve início a reação. As condições dos ensaios foram estabelecidas em base aos resultados observados acima. A maior conversão de CO foi atingida a 200°C, no entanto, a 180°C foram observados resultados muito semelhantes, e além disso, a seletividade a esta temperatura foi maior. Por estes motivos a temperatura escolhida para os testes foi de 180°C. A conversão de CO e a seletividade dos catalisadores foram acompanhados por 20 h. Os resultados são mostrados na Figura 32.



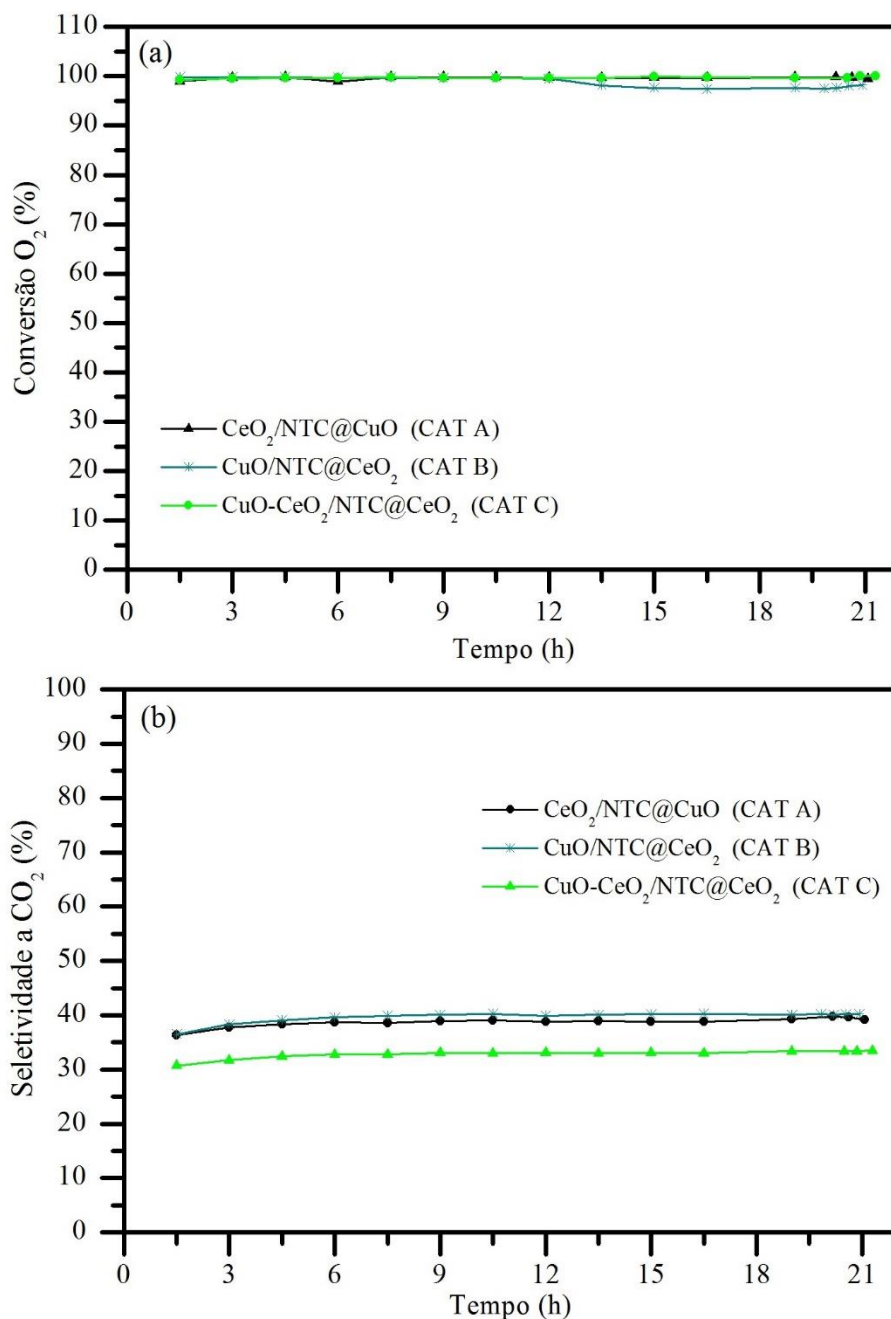
**Figura 32** - Estabilidade dos catalisadores CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C). Conversão de CO. Temperatura do ensaio 180°C. Reação durante 20 h, Condições de teste: 2% CO, 2% O<sub>2</sub>, 54.7% H<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.



Os catalisadores mostraram conversão de CO e seletividades um tanto maiores comparados com os resultados obtidos anteriormente. Este comportamento pode ser explicado se considerado que durante os testes catalíticos os materiais alcançam um grau de redução maior (principalmente a céria). Assim, as condições no reator poderiam favorecer a redução dos catalisadores, dado que a atmosfera reacional é rica em hidrogênio. De esta forma, os materiais se tornaram mais ativos, melhorando a atividade dos catalisadores. Por outro lado, os materiais mantêm uma boa estabilidade ao longo do tempo (20 h), mostrando uma boa atividade catalítica e seletividade, inclusive, durante as primeiras horas de reação (10 h) a conversão de CO aumentou de forma progressiva e posteriormente caiu sutilmente (menor a 5%), sendo este comportamento mais notório no catalisador CAT B. Após a queda, a conversão de CO se manteve constante. A conversão mais alta foi atingida pelo catalisador CAT A (69,6%), no entanto, os resultados mostrados pelo catalisador CAT B (68%) são muito semelhantes. Estes resultados suportam a hipótese acima. Quando a quantidade de céria disponível na superfície externa no CAT A aumentou, está suportou a oxidação do CuO, aumentando o número de sítios ativos ( $\text{Cu}^+$ ), que favoreceram a atividade catalítica do material. Esta propriedade também foi observada nos catalisadores B e C, onde a conversão de CO aumentou em 20 e 35% respectivamente. Neste contexto, é provável que aumentando a temperatura de redução e o tempo de tratamento dos materiais precursores, a redução do cério seja favorecida, resultando em atividades catalíticas maiores.

A seletividade mostrou um comportamento bem parecido com a curva de conversão de CO. Na Figura 33 observou-se que a maior seletividade foi atingida pelo CAT B. A seletividade aumentou paralelamente com a curva de conversão, e após 10 h de reação diminuiu. Estes resultados são suportados pela curva de conversão de  $\text{O}_2$ . O catalisador CAT B apresentou a menor conversão de  $\text{O}_2$  justificando a maior seletividade atingida pelo catalisador.

Enfim, estes resultados demonstraram que os catalisadores são estáveis e não são desativados sob as condições de reação estabelecidas em nosso estudo.



**Figura 33** - Estabilidade dos catalisadores CeO<sub>2</sub>/NTC@CuO (CAT A), CuO/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT B) e CuO-CeO<sub>2</sub>/NTC@CeO<sub>2</sub> (CAT C). (a) Conversão de O<sub>2</sub> (b) Seletividade a CO<sub>2</sub>. Temperatura do ensaio 180°C. Reação durante 20 h, Condições de teste: 2% CO, 2% O<sub>2</sub>, 54.7% H<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> (padrão interno) e balanço de He. Velocidade espacial: 60.000 mL.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

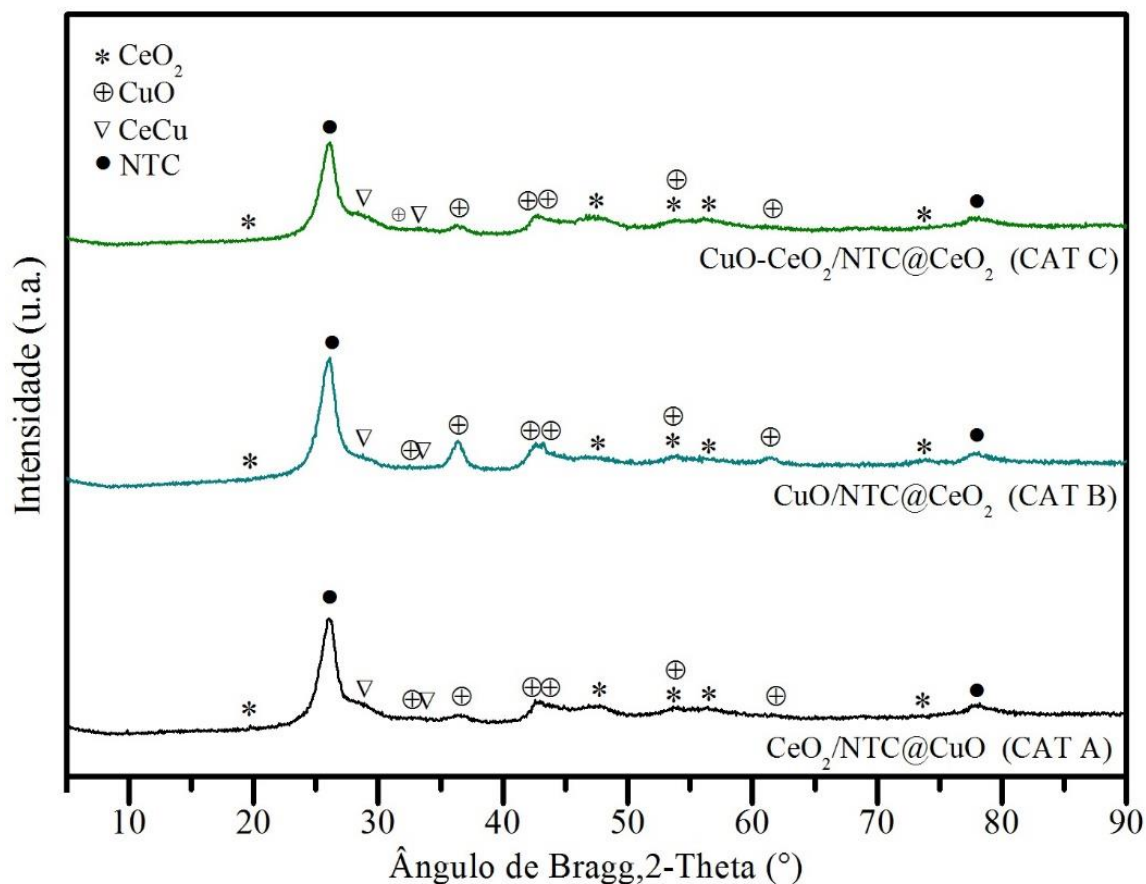
Os testes catalíticos demonstraram que os catalisadores são ativos para a reação preferencial de CO (CO-PROX). Os melhores resultados foram atingidos pelo catalisador CAT B. As características estruturais e de superfície deste material favoreceram a conversão e a seletividade.

A distribuição dos óxidos metálicos na superfície interna ( $\text{CeO}_2$ ) e externa ( $\text{CuO}$ ) do suporte foi efetiva. A redução do cério foi favorecida pela superfície interna dos nanotubos. Também, foram atingidos tamanhos de partícula menores e uma maior dispersão do óxido nas paredes internas do suporte, no entanto, as nanopartículas de  $\text{CuO}$  depositadas na superfície externa foram bem dispersadas e reduzidas. A interação entre os óxidos metálicos melhorou a atividade do catalisador, visto que o  $\text{CeO}_2$  suportou a oxidação das partículas de  $\text{CuO}$ , incrementando os locais ativos ( $\text{Cu}^+$ ) para a reação CO-PROX.

Apesar da menor atividade do catalisador CAT C, é evidente que este é um material promissor. A conversão e a seletividade do catalisador não foram drasticamente comprometidas pelo baixo teor de cobre (2,5%). Isto sugere que o suporte, assim como as nanopartículas da céria tem um efeito positivo no desempenho dos catalisadores. É provável que aumentando o teor de Cu na superfície externa do catalisador o número de locais ativos aumente, favorecendo a atividade do catalisador como consequência da interação efetiva entre as nanopartículas de  $\text{CuO}$  e  $\text{CeO}_2$ .

#### **4.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Após a reação, os catalisadores foram caracterizados mediante difração de raios X. Os resultados são mostrados na Figura 34.



**Figura 34** - Padrão de difração dos catalisadores CAT A, CAT B e CAT C após a reação catalítica.

O padrão de difração demonstrou a ausência de fases secundárias nos materiais. As fases de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeCu}$  e grafite foram identificadas. Os picos de difração a  $26^\circ$  e  $78^\circ$  associados com o plano cristalográfico (0 0 2) das camadas de grafite foram observados em todos os materiais. A identificação destes picos sugere a alta estabilidade dos catalisadores e a preservação da estrutura gráfica após 20 h de reação. Os picos identificados a  $32,6^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $42,6^\circ$ ,  $43,0^\circ$ ,  $53,8^\circ$  e  $61,4^\circ$  correspondem com a fase de  $\text{CuO}$  (Tenorita) de estrutura monoclinica. Estes sinais se tornaram mais intensos no catalisador CAT B, possivelmente, a uma maior concentração do  $\text{CuO}$  (depositado na superfície externa do suporte). A fase de  $\text{CeO}_2$  (Cerianita) com estrutura cúbica também foi observada nos difratogramas. Os picos a  $19,5^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $53,8^\circ$  e  $56,7^\circ$ , indexados com os planos cristalográficos (1 1 1), (3 3 1), (4 2 2) e (5 1 1) respectivamente, foram associados com esta fase. A Cerianita se tornou mais intensa nos catalisadores CAT A e CAT B. Finalmente, os picos a  $36,7^\circ$  (0 0 4) e  $28,8^\circ$  (3 1 1) identificados, principalmente no catalisador CAT C, foram associados com

a fase de CeCu. A identificação desta fase sugere a formação da solução sólida CeCu na superfície externa do catalisador CAT C.

Evidentemente os picos dos óxidos se tornaram mais visíveis nos padrões de difração. Estes resultados podem sugerir que durante a reação, principalmente as partículas de CeO<sub>2</sub>, atingiram um grau de redução maior. As condições das análises podem favorecer a redução da céria a nível superficial. Esta característica pode explicar a maior atividade catalítica alcançada durante os testes de estabilidade. Também, observou-se que os óxidos depositados na superfície externa do suporte mostraram um padrão de difração mais intenso, por exemplo a fase de CuO se tornou mais intensa no catalisador CAT B, no entanto a fase de CeO<sub>2</sub> foi mais intensa no catalisador CAT C. Esta característica pode estar vinculada com a maior concentração destas espécies na superfície externa, e que pode ser usada como uma medida indireta da seletividade atingida durante a síntese dos catalisadores.

O tamanho médio de partícula calculado para o CeO<sub>2</sub> e o CuO foi de 6,2 – 7,23 nm e 5,32 – 8,23 nm respectivamente. O maior tamanho sugere que as nanopartículas se agregaram formando clusters de maior tamanho. O maior tamanho das nanopartículas também pode estar relacionada com a maior intensidade nos picos de difração. No entanto, o tamanho não aumentou consideravelmente indicando a boa estabilidade dos catalisadores.

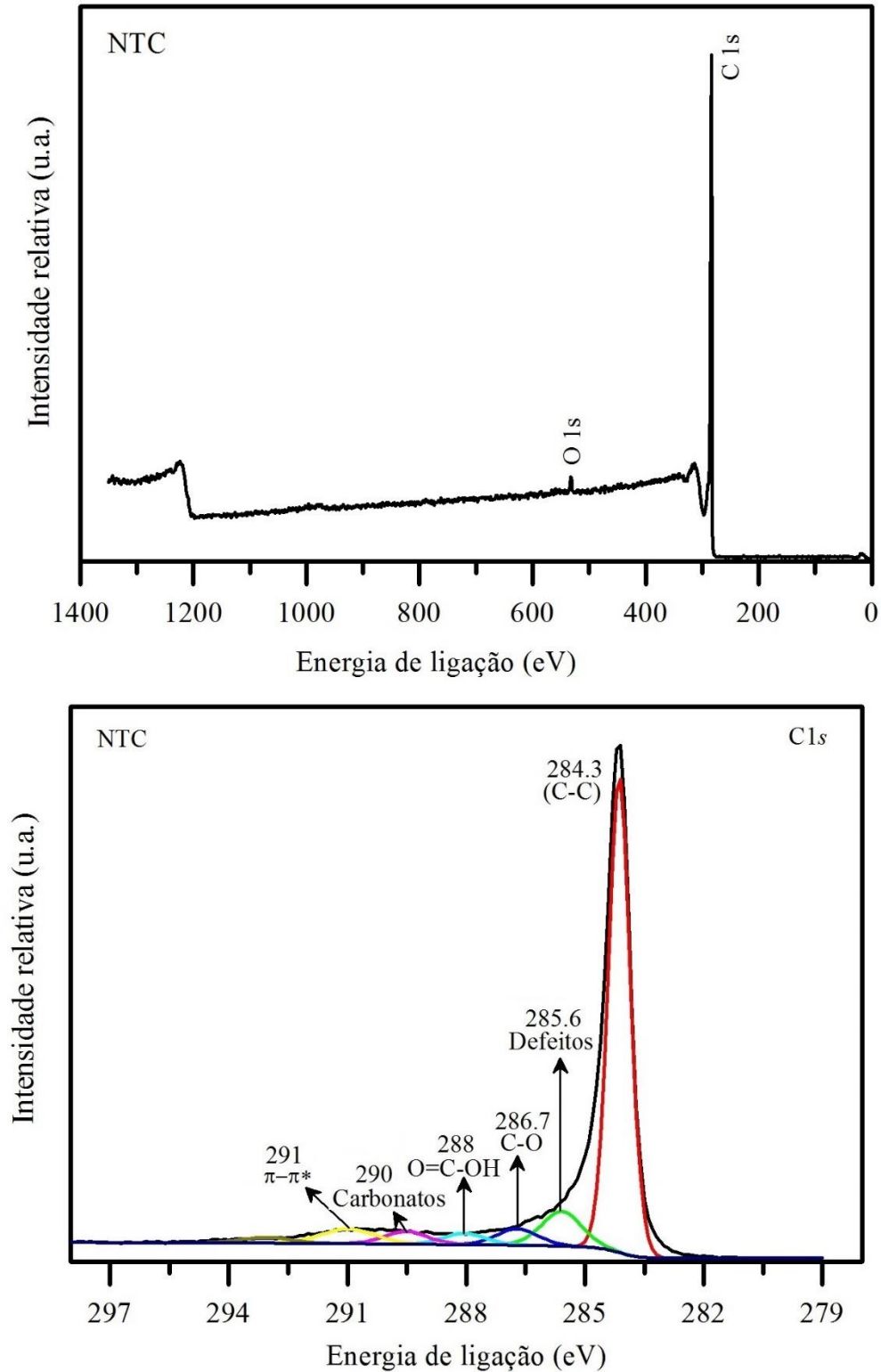
#### **4.13 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONES EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) permitiu identificar a formação de grupos funcionais e determinar o estado químico das espécies de Cu e/ou Ce depositadas na superfície externa dos catalisadores antes da reação catalítica. Usou-se a banda do C1s a 284,3 eV para corrigir o carregamento das amostras. As análises de varredura são mostradas na Tabela 7.

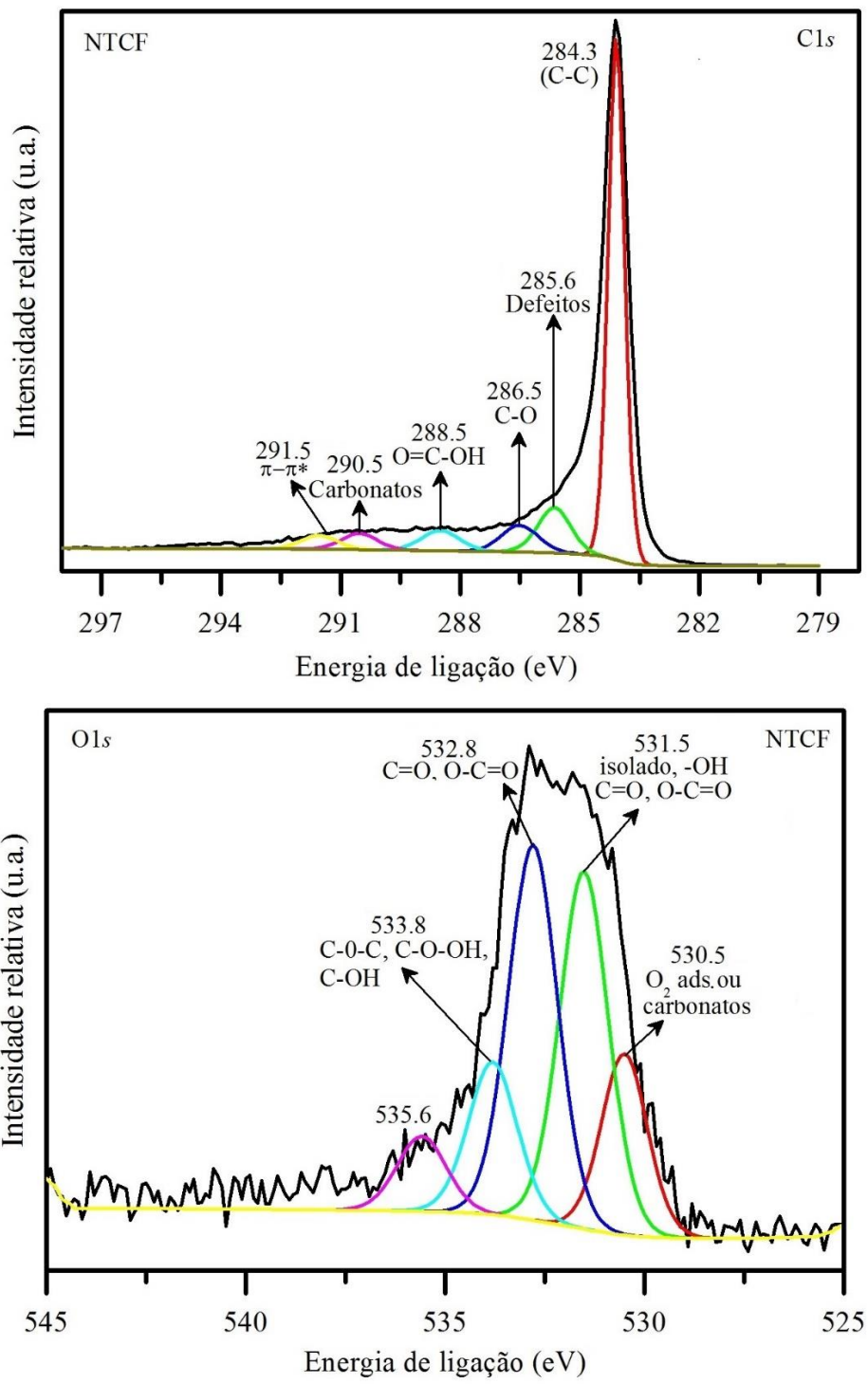
Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os espectros XPS das amostras NTC e NTCF. Na amostra NTC a deconvolução do pico C1s mostrou o grafite a 284,3 eV (AGO *et al.*, 1999). Observou-se outro pico a 285,6 eV, associado com os defeitos das paredes laterais e das pontas dos

nanotubos de carbono (DATSYUK *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2002). Também, observou-se vários picos a 286,7, 288, 289,5 e 291 eV, associados com átomos de carbono ligados a grupos que contêm oxigênio (BEAMSON *et al.*, 1992). O pico a 290,9 eV é relacionado com transições eletrônicas dos orbitais  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Na amostra NTCF a intensidade dos picos a 284,3, 285,6, 286,5, 288,5, 290,5 e 291,5 eV aumentaram após a funcionalização, corroborando a oxidação química da superfície externa. Também, se observou que estes picos foram deslocados para energias de ligação um pouco maiores, reiterando a funcionalização da superfície externa dos nanotubos de carbono, de forma que, os grupos funcionais acrescentados facilitaram a ancoragem e dispersão das nanopartículas de CuO e CeO<sub>2</sub> depositadas nas paredes externas do suporte (ZENG *et al.*, 2015).

Na Figura 36 se apresenta a deconvolução do pico de O<sub>2</sub> da amostra NTCF. Observou-se a contribuição de vários sinais a 530,5, 531,5; 532,8; 533,8 e 535,6 eV. Os picos a 533,8 e 531,5 eV foram associados com as funções carboxílicas e hidroxílicas respectivamente. Por outro lado, o pico a 530,5 eV corresponde ao oxigênio adsorvido na superfície. Estes resultados corroboraram a funcionalização da superfície externa e a elevada pureza dos nanotubos de carbono (baixa concentração de resíduos do catalisador e plaquetas gráficas).



**Figura 35** – Espectro de XPS das amostras NTC. Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu= 1486,6$  eV). Energia de passagem 100 eV para *survey* e 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.



**Figura 36** – Espectro de XPS das amostras NTCF. Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu= 1486,6$  eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.

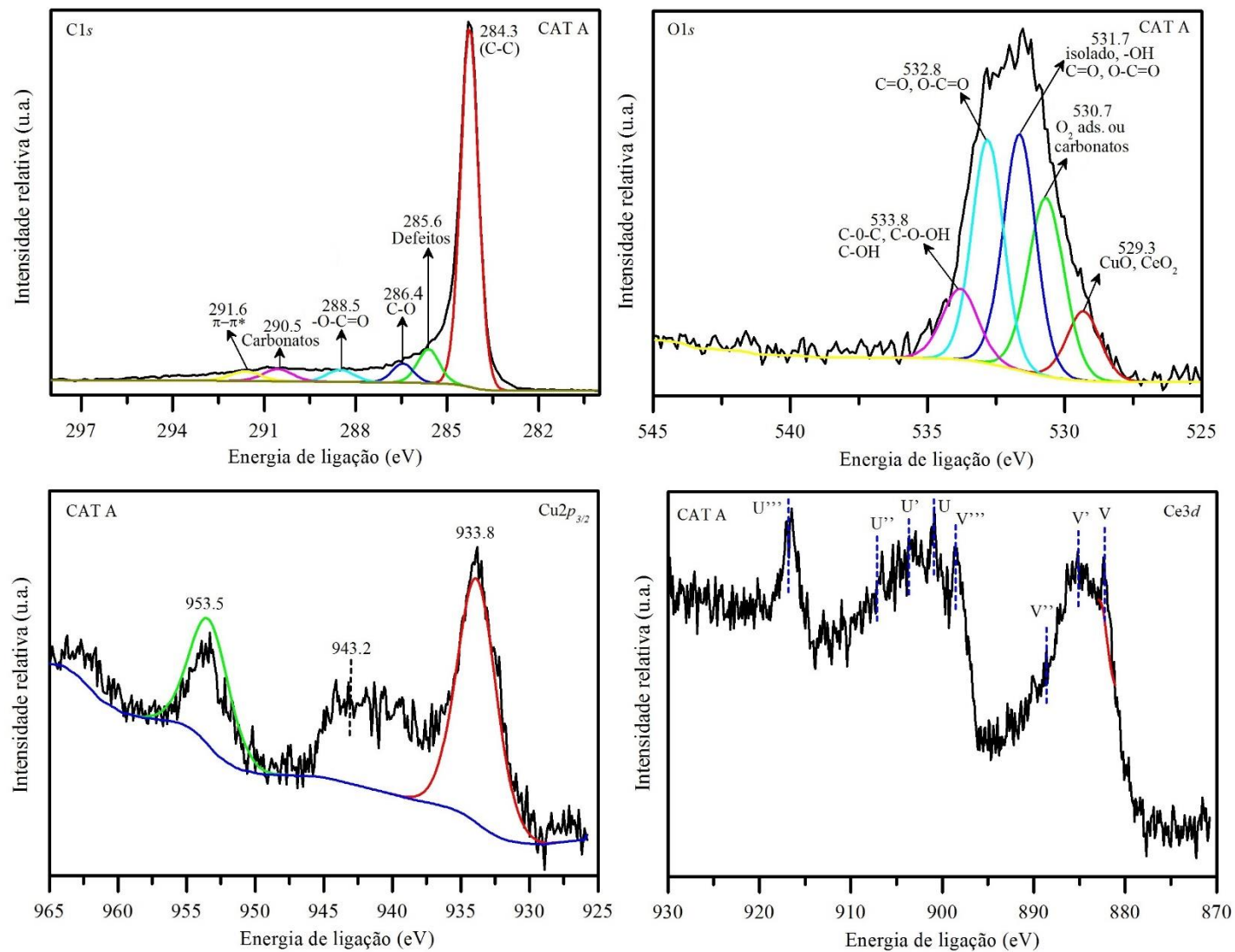


Nas Figuras 37 - 39 são apresentados os espectros XPS das amostras CAT A, CAT B e CAT C. O pico do C1s representado nas Figuras 37 -39 demonstrou que a estrutura gráfica do suporte não foi danificada durante a sínteses dos catalisadores. O espectro do O1s (Figuras 37-39) corroborou a deposição dos óxidos de Ce e/ou Cu na superfície externa dos nanotubos. Nas amostras CAT A, CAT B e CAT C observou-se um pico ao redor de 529,3, 529,5, 529,4 eV, respectivamente. Este sinal é devido ao oxigênio proveniente dos óxidos metálicos de cobre e cério (CuO e/ou CeO<sub>2</sub>). Também, foram observados outros picos a 534,7 e 536,2 eV na amostra CAT B e 535,5 eV na amostra CAT C. Estes picos podem estar associados com vacâncias na superfície do CeO<sub>2</sub>, que se relacionam com as espécies de Ce<sup>3+</sup> (SUN *et al.*, 2015). Também foi observado que a intensidade do pico O1s variou nos diferentes catalisadores. As mudanças sutis nas energias de ligação foram relacionadas com a composição química da superfície externa dos catalisadores. Nas amostras CAT B e CAT C observou-se uma maior concentração de oxigênio. Também, a maior intensidade do pico a 529,5 (CAT B) e 529,4 eV (CAT C) e a formação dos picos a 534, 7 e 535,5 eV, para CAT B e CAT C respectivamente, sugeriram a presença de Ce<sup>3+</sup> na superfície externa destes materiais. A ausência destes picos e a menor intensidade do pico O1s na amostra CAT A é concordante com os resultados observados no TPD-H<sub>2</sub>, TPRS e os testes catalíticos e sugerem uma menor concentração das espécies de Ce<sup>3+</sup> na superfície externa do catalisador. Neste material (CAT A), a céria (CeO<sub>2</sub>) foi depositada na superfície externa do suporte e apesar de apresentar uma boa interação com as paredes externas do nanotubo, a redução atingida foi menor, comparada com a redução alcançada nas amostras CAT B e CAT C, onde o CeO<sub>2</sub> foi depositado na superfície interna dos nanotubos.

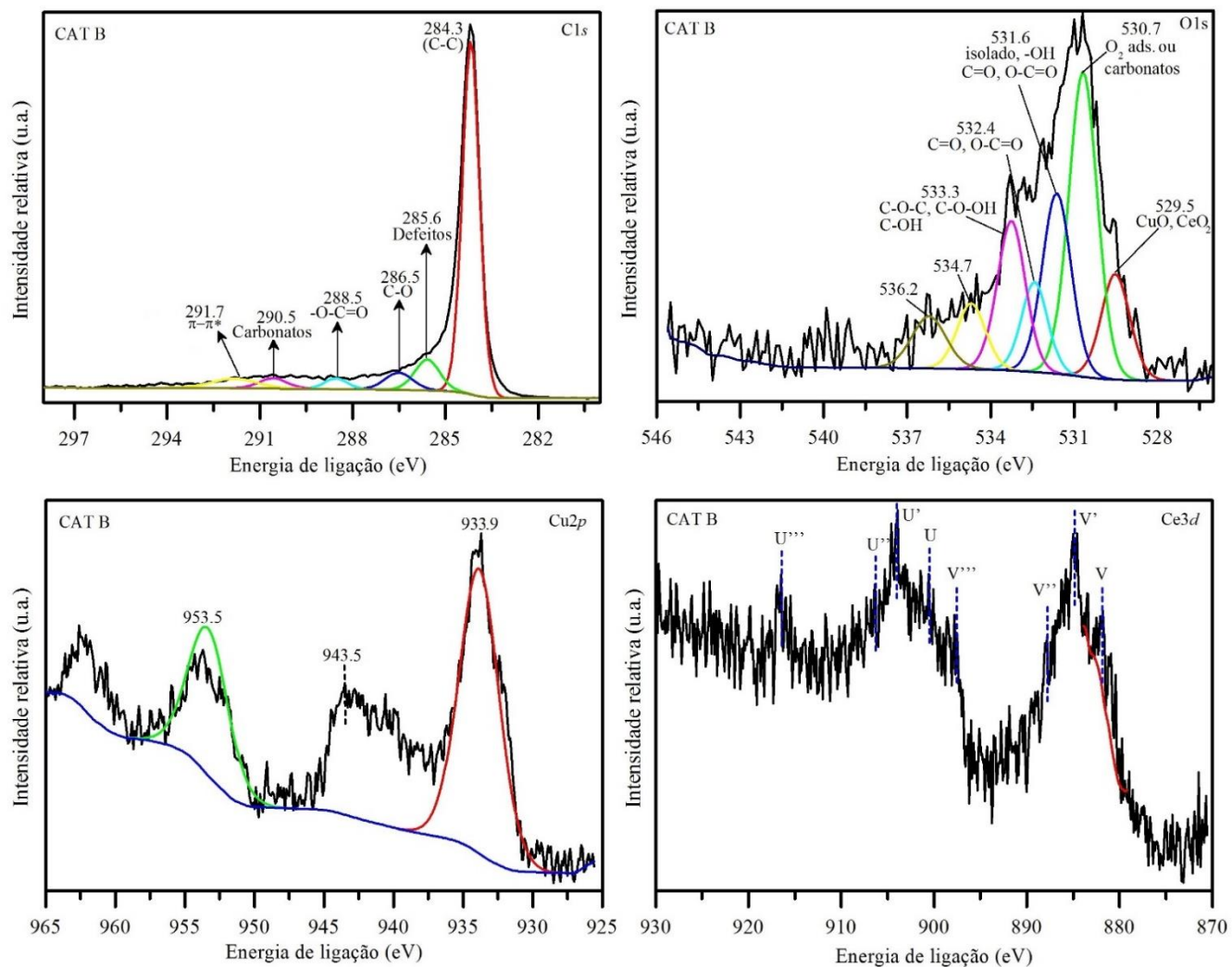
A menor concentração de oxigênio, e, portanto, de Ce<sup>3+</sup>, causou a menor seletividade e atividade catalítica na amostra CAT A. Por outro lado, a amostra CAT C mostrou o pico de O1s mais intenso, seguido da amostra CAT B (Figuras 38 e 39). Esta observação é concordante com as características da superfície externa destes materiais. A concentração de CeO<sub>2</sub> no catalisador CAT C é maior e, portanto, o oxigênio disponível na superfície externa aumenta. As vacâncias aumentam em paralelo com o teor de oxigênio (KONSOLAKIS *et al.*, 2015; JIN *et al.*, 2015), no entanto, a menor atividade catalítica do catalisador (CAT C) é devida à baixa concentração de cobre (centro ativo), como foi discutido anteriormente.

As diferenças observadas na energia de ligação (0,1 a 0,3 eV) nos catalisadores é causada por pequenas mudanças na eletronegatividade do cobre e/ou cério, que influenciam no ambiente eletroquímico da rede de oxigênio, causado pela formação de vários tipos de ligações. Esta característica também pode se relacionar com a formação de várias espécies de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ) e a possível formação da solução sólida no catalisador CAT C.

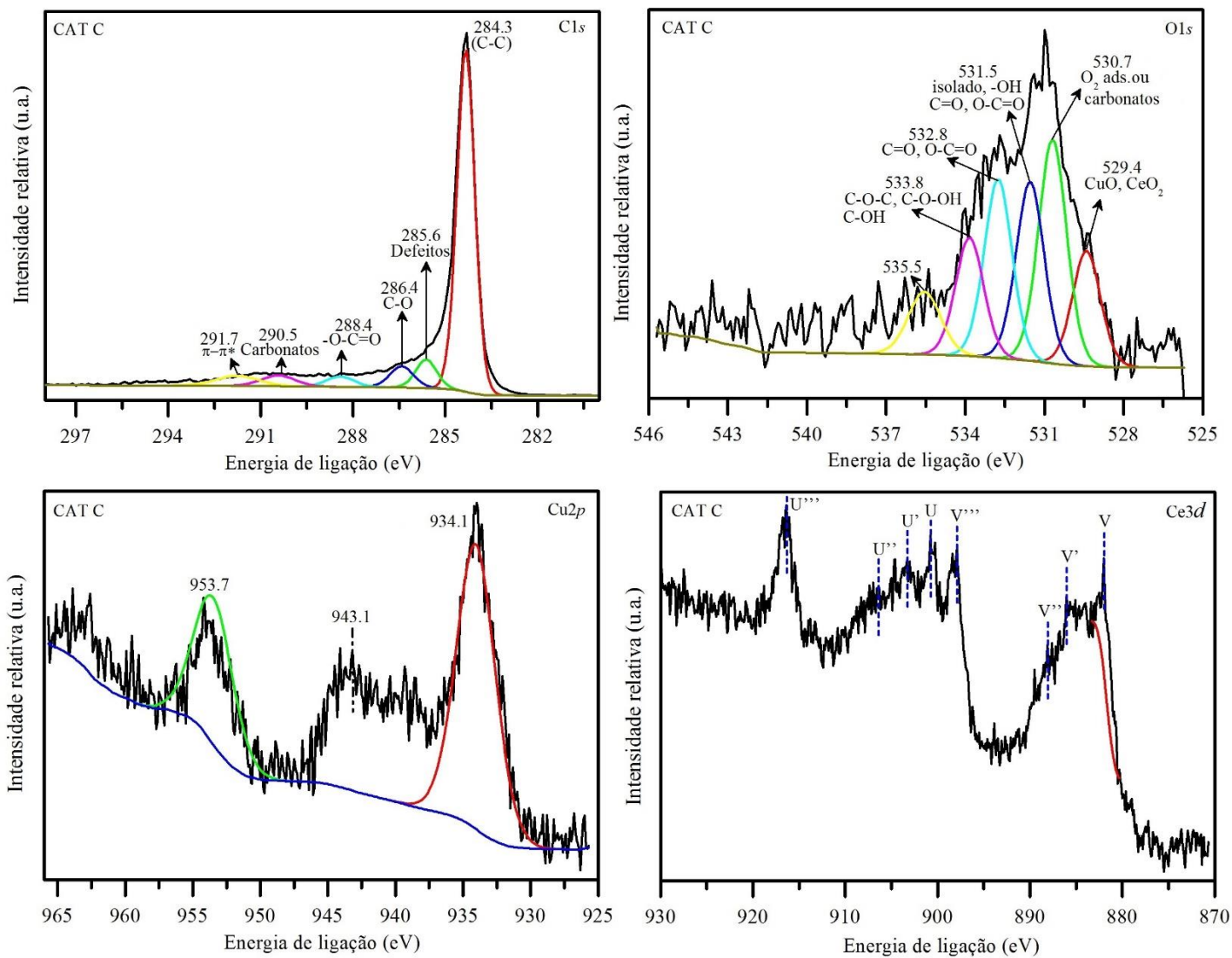
Por outro lado, observou-se nas Figuras 37- 39 dois picos ao redor de 933,8 e 953,5 eV (CAT A), 933,9 e 953,5 eV (CAT B) e 934,1 e 953,7 eV (CAT C) associados a  $\text{Cu}2p_{3/2}$  e  $\text{Cu}2p_{1/2}$ , respectivamente (GOPIRAMAN *et al.*, 2013). O pico ao redor de 933,8 (CAT A), 933,9 (CAT B) e 934,1 eV (CAT C) e o satélite a 943,2, 943,5 e 943,1 eV para CAT A, CAT B e CAT C, respectivamente, demonstraram a formação de  $\text{Cu}^{2+}$  (STUDT *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015). A energia de ligação dos picos para os catalisadores varia um pouco, sugerindo mudanças nas fases de Cu. As propriedades eletroquímicas da fase de cobre podem mudar quando está formando vários tipos de ligações. Esta característica sugere a presença de outras espécies, principalmente  $\text{Cu}^+$  e possivelmente a formação da solução sólida CuCe na amostra CAT C (MRABET *et al.*, 2012). Este material (CAT C) mostrou a maior variação na energia de ligação e pode estar relacionada com a forte interação entre as espécies de cobre e cério (solução sólida) depositadas nas paredes externas dos nanotubos de carbono.



**Figura 37** – Espectro de XPS da amostra CAT A Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu= 1486,6$  eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração



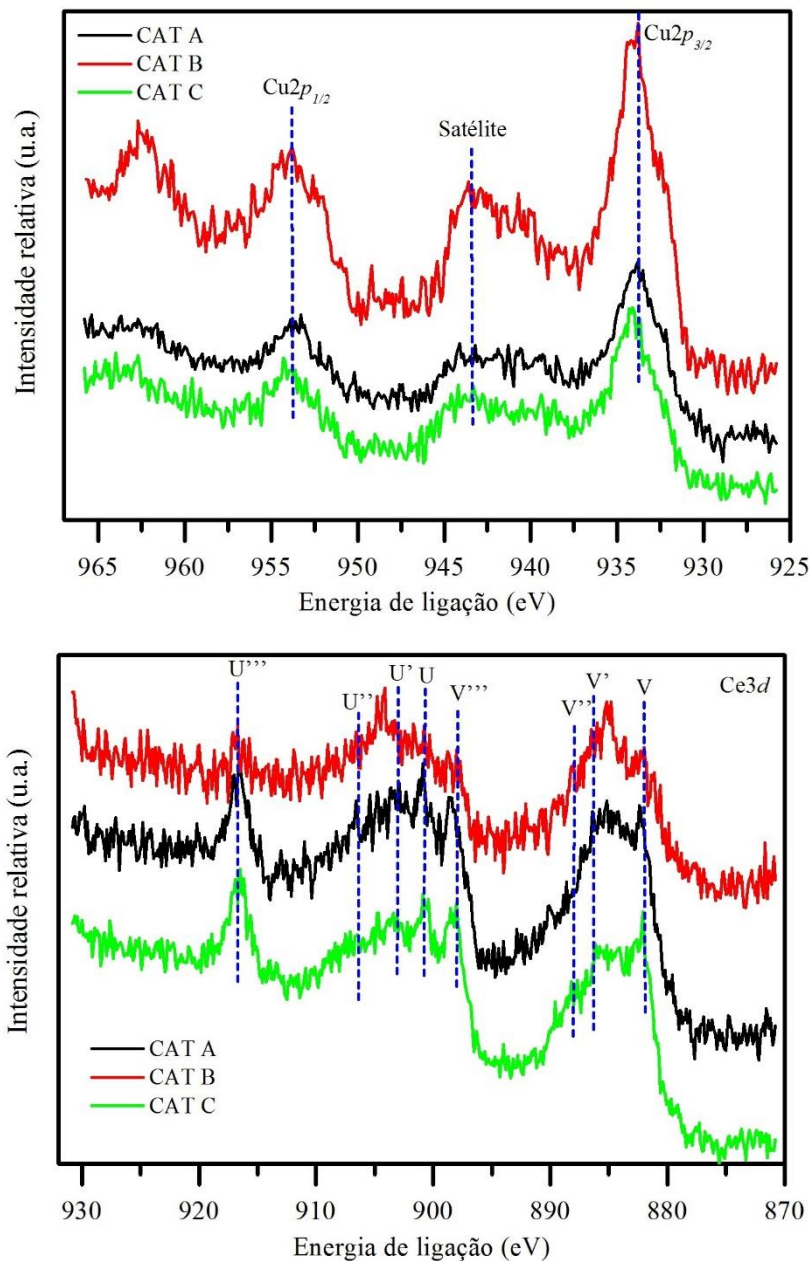
**Figura 38** – Espectro de XPS da amostra CAT B Utilizou-se alumínio ( $Al-K\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu = 1486,6$  eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.



**Figura 39** – Espectro de XPS da amostra CAT C Utilizou-se alumínio (Al-K $\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu= 1486,6$  eV). Energia de passagem 25 eV para alta resolução. A linha padrão do C1s em 283 eV foi usada como referência de calibração.

Também foi identificado o cério nos espectros XPS. Os picos  $Ce3d_{3/2}$  e  $Ce3d_{5/2}$  observados nas Figuras 37- 39 são devido à combinação dos orbitais atômicos  $4f$  do cério e  $2p$  do oxigênio. Os picos  $3d_{3/2}$  representados pelas funções,  $u'''$ ,  $u''$ ,  $u'$  e  $u$  foram observados ao redor de 916,5; 906,5; 903,6 e 900,9 eV para CAT A, a 916,5, 906,3, 903,9, 900,5 para CAT B e a 916,4, 906,5, 903,3, 900,8 para CAT C. As funções  $v'''$ ,  $v''$ ,  $v'$  e  $v$  foram observadas em torno a 898,6; 888,6; 885,1 e 882,3 eV (CAT A), 897,8, 887,8, 884,9, 881,8 eV (CAT B) e 897,9, 888,2, 886,1, 882,0 eV (CAT C), e se relacionaram com o  $Ce3d_{5/2}$ . As funções  $u'''/v'''$  são devidas à fotoemissão do  $Ce^{4+}$ , no entanto, as funções  $u/v$  e  $u''/v''$  são características das espécies reduzidas formadas durante a transferência de um ou dois elétrons do orbital  $O2p$  completo para um orbital  $Ce4f$  parcialmente cheio (WONG *et al.*, 2002; BECHE *et al.*, 2008). As funções  $u'$  e  $v'$  são próprias dos cátions  $Ce^{3+}$ , formados da interação entre o cério e os átomos circundantes (LIU *et al.*, 2012). Também, se podem relacionar com vacâncias de oxigênio, resultado da oxidação incompleta da superfície do  $CeO_2$  (111). As energias de ligação observadas variam entre os catalisadores ( $< 0,5$  eV). Estas variações sugerem que o Ce pode estar formando vários tipos de ligações.

Por outro lado, na Figura 40 observou-se que os picos referentes ao cério são mais intensos nas amostras CAT A e CAT C. Esta característica é concordante com as espécies químicas depositadas na superfície externa e pode ser usada como uma medida indireta da seletividade atingida durante a deposição dos óxidos metálicos. Nos catalisadores CAT A (5%  $CeO_2$ ) e CAT C (2,5%  $CeO_2$ ), e especialmente no catalisador CAT A, espera-se que a concentração de Ce seja maior, já que se encontra depositado na superfície externa dos NTCs. Ao contrário, a concentração de cobre deve ser mínima na amostra CAT A, ao encontrar-se depositado na superfície interna. No CAT B, espera-se que a concentração de Cu seja maior, comparado com a concentração das espécies de Ce depositadas no canal interno dos nanotubos. Desta forma, observou-se (Figura 40) que o cobre está presente em maior concentração na amostra CAT B, ao contrário, a amostra CAT A apresentou a concentração mais baixa de Cu, como esperado. No catalisador CAT C as concentrações de Cu e Ce são parecidas. Estas observações sugerem que durante a sínteses dos catalisadores é possível depositar as nanopartículas com uma boa seletividade (superfície interna ou externa dos nanotubos de carbono).



**Figura 40** – Espectro de XPS do Ce e Cu das amostras CAT A, CAT B e CAT C. Utilizou-se alumínio ( $Al-K\alpha$ ) com luz monocromática ( $h\nu= 1486,6$  eV). Energia de passagem 100 eV para *survey* e 25 eV para alta resolução. A linha padrão do  $C1s$  em 283 eV foi usada como referência de calibração.

A concentração relativa de Ce e Cu na superfície dos catalisadores determinada por XPS é mostrada na Tabela 7. Obteve-se valores abaixo da concentração esperada para as espécies de Ce e Cu. Esta diferença na concentração pode ser causada pelo efeito de poro limitado. A profundidade de detecção está limitada pelo fotoelétrons (<2 nm), de forma que, as nanopartículas de cobre e cério

depositadas nos mesoporos não podem ser quantificadas com exatidão. Igualmente, as paredes dos nanotubos interferem no sinal, diminuindo a intensidade dos picos do Ce e Cu. Contudo, estes resultados permitem verificar que durante a deposição dos precursores metálicos é atingida uma boa seletividade. A concentração relativa dos metais depositados na superfície externa (Cu ou Ce, no caso) é maior comparada com a concentração dos óxidos metálicos depositados nas paredes internas do suporte. Estes resultados confirmam as observações mostradas na Figura 40. Na amostra CAT A, a concentração do Ce é menor do que o esperado, possivelmente devido ao menor grau de redução atingido pelo CeO<sub>2</sub>. Na amostra CAT B a concentração do Ce (superfície interna) é menor comparada com a concentração relativa do Cu (superfície externa), como esperado. Finalmente, na amostra CAT C as concentrações do Ce e Cu são semelhantes.

No caso do catalisador CAT C, era de se esperar que a concentração de Ce fosse baixa (2,5 % superfície externa), dado que a maior parte do óxido de cério se encontra depositado na superfície interna do nanotubo (5% superfície interna). Estes resultados estão em concordância e também corroboram que a redução atingida pelo CeO<sub>2</sub> é menor quando depositado nas paredes externas. Estes resultados confirmam o comportamento observado no catalisador CAT A (a concentração de Ce foi menor do que esperado) e são concordantes com os resultados das análises de TPD-H<sub>2</sub>, TPSR e os testes de atividade catalítica encontrados para os três catalisadores.

**Tabela 7** – Concentração relativa das espécies detectados nos espectros XPS das amostras CAT A, CAT B e CAT C.

Amostra	C1s	O1s	Cu2p	Ce3p
CAT A	92,4	6,87	0,53	0,22
CAT B	93,6	5,07	1,01	0,31
CAT C	93,8	5,26	0,53	0,38

A interação entre Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> e Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> resulta na maior atividade redox dos materiais e sugere uma boa interação entre os óxidos de cobre e cério (ZHANG *et al.*, 2010). As espécies de Ce<sup>3+</sup> fomentam a maior estabilidade e atividade dos catalisadores, de forma que, estas propriedades são favorecidas com um maior volume de defeitos (Ce<sup>3+</sup>), que se traduz em uma maior concentração de vacâncias (QI *et al.*, 2012., AVGOUROPOULOS *et al.*, 2003). Por outro lado, a



seletividade a CO<sub>2</sub> depende do estado de oxidação do centro ativo (Cu). As moléculas de CO se adsorvem nas espécies de Cu<sup>+</sup>, no entanto, as moléculas de H<sub>2</sub> são adsorvidas pelas espécies de Cu<sup>0</sup>. O Cu<sup>0</sup> se forma durante a calcinação dos catalisadores e causa a diminuição na conversão de CO, principalmente a temperaturas altas, dado que facilita a oxidação do H<sub>2</sub>. A redução do Cu<sup>+</sup> para Cu<sup>0</sup> é inibida pelo cério, favorecendo a conversão de CO, inclusive, a temperaturas elevadas (ZENG *et al.*, 2014). Além disso, a formação de vacâncias é afetada em altas concentrações de O<sub>2</sub> e é favorecida em altas concentrações de CO. Desta forma, a água formada durante a reação CO-PROX se relaciona com a baixa concentração de vacâncias nos materiais, como foi observado nos testes catalíticos (TESCHNER *et al.*, 2007). Também, a queda na conversão de CO (100% conversão de CO) pode se relacionar com a alta concentração de O<sub>2</sub> na carga reacional. Enfim, estes resultados justificam e apoiam os resultados observados nos testes de atividade catalítica mostrados anteriormente.

Resumindo, as propriedades de superfície dos nanotubos de carbono funcionalizados durante 7, 16 e 24 h e avaliadas por fissisórfão de nitrogênio foram influenciadas pelas condições oxidantes. Os resultados de área específica sugeriram que o tratamento com HNO<sub>3</sub> levou à oxidação das pontas e paredes laterais do suporte, sendo que após 16 h de tratamento, a superfície interna dos nanotubos se tornou acessível devido à abertura das pontas e paredes (em decorrência da oxidação). Também, foram inseridos grupos funcionais na superfície externa do suporte. As análises dos materiais demonstraram que a área específica, o volume e o tamanho médio de poro diminuíram após a impregnação dos precursores metálicos, sugerindo que os óxidos de Cu e Ce foram depositados na superfície do suporte funcionalizado.

Em seguida, as análises termogravimétricas (TG) feitas em atmosfera de ar permitiram avaliar a estabilidade térmica dos materiais intermediários (materiais sem calcinar) e os catalisadores. As curvas TG e DTG mostraram que os nanotubos se tornaram mais instáveis após a funcionalização da superfície externa com HNO<sub>3</sub>, corroborando a adição dos grupos funcionais. O suporte tornou-se ainda mais instável após a impregnação dos precursores metálicos. Observou-se que a temperatura de oxidação diminuiu consideravelmente comparado com a temperatura da amostra NTCF, sugerindo que Cu e Ce viabilizam a oxidação dos nanotubos a menores temperaturas. Baseados nestes resultados foram definidas as condições do tratamento térmico dos

materiais intermediários (calcinação sob atmosfera de nitrogênio a 450°C por 2 h). As análises termogravimétricas em atmosfera de N<sub>2</sub> demonstraram que o suporte (NTCF) e os catalisadores atingiram maior estabilidade. Posteriormente, os catalisadores foram avaliados mediante difração de raios X (DRX).

Os padrões de difração do NTCF e dos catalisadores demonstraram que todos os materiais apresentam picos de difração característicos do grafite hexagonal. Após a funcionalização, os nanotubos se tornaram mais homogêneos. A oxidação ocorreu sem deteriorar a estrutura grafítica do suporte. Os padrões de difração das amostras CAT A, CAT B e CAT C, mostraram que a deposição dos óxidos de cobre e cério na matriz do suporte funcionalizado não danificou a estrutura dos nanotubos de carbono e foram observados picos característicos do CuO (tenorite) com geometria monoclinica e CeO<sub>2</sub> (cerianite) com geometria cúbica. A caracterização estrutural dos materiais foi complementada mediante espectroscopia Raman.

Os espectros Raman indicaram a formação das bandas D, G e D' para o suporte e catalisadores, sugerindo que a estrutura grafítica não foi danificada após o tratamento com HNO<sub>3</sub> e a deposição dos precursores metálicos. Contudo, nos espectros Raman das amostras CAT A, CAT B e CAT C não foram identificadas as bandas correspondentes aos modos de vibração dos óxidos metálicos de cobre e cério, devido à interferência dos sinais dos nanotubos de carbono ou a baixa concentração destes metais. Também foi calculada a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Os NTCF e os catalisadores apresentam uma relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> maior que um (>1), sugerindo a adição de grupos funcionais, a formação de defeitos e a deposição dos óxidos metálicos na superfície interna e externa dos nanotubos de carbono. Estes resultados também foram relacionados com mudanças estruturais nos catalisadores após a deposição dos óxidos metálicos e a forte interação entre as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e CuO com a superfície interna e externa dos nanotubos.

Finalmente, a caracterização estrutural foi complementada mediante às análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). As imagens MEV demonstraram que após a funcionalização, o comprimento dos nanotubos diminuiu e eles se tornaram menos emaranhados. As imagens por microscopia de transmissão (MET) mostraram a formação de defeitos na superfície externa e a abertura das pontas. Também foram identificadas nanopartículas

com formas regulares e dispersas na superfície interna e externa dos nanotubos. As nanopartículas identificadas (tamanhos >10 nm) correspondem com o CuO (110), distância interplanar de 0,27 nm e CeO<sub>2</sub> (111), distância interplanar de 0,32 nm. A seletividade atingida para a superfície interna e/ou externa foi provavelmente alta. A superfície interna favoreceu a diminuição do tamanho médio das nanopartículas.

A caracterização por TPD-He corroborou a formação de grupos hidroxilas e água na superfície externa do suporte e dos catalisadores. A distribuição dos óxidos metálicos (CuO e/ou CeO<sub>2</sub>) na superfície externa influenciou na estabilidade química dos catalisadores.

A faixa de redução dos catalisadores foi identificada mediante os perfis de TPR-H<sub>2</sub>. Os resultados demonstraram que os catalisadores são reduzidos no intervalo de temperatura entre 120 – 235°C. Os nanotubos de carbono forneceram maior área específica, o que melhorou a dispersão e difusão das espécies químicas, causando a redução dos óxidos de Ce e Cu em menores temperaturas. A superfície interna vazia e a forte interação entre as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e CuO também contribuiu na redução destas espécies. O catalisador CAT B apresentou a temperatura de redução mais baixa. Após a avaliação por TPD-He e TPR-H<sub>2</sub>, as primeiras evidências sobre o desempenho dos catalisadores na reação CO-PROX foram obtidas a partir das análises de TPSR.

Os catalisadores mostraram a maior atividade na faixa de temperatura entre 180-200°C. Durante a reação se formou H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e metano. A seletividade dos catalisadores diminuiu acima de 130°C e continuou decrescendo em função do aumento da temperatura de reação. O catalisador CAT B demonstrou ser o mais ativo e seletivo para CO-PROX.

Após a caracterização por TPSR, os catalisadores foram avaliados na reação de CO-PROX. Os testes catalíticos indicaram que as amostras CAT A, CAT B e CAT C são ativas para CO-PROX. Contudo, a amostra CAT B apresentou a maior conversão de CO (56,1 % a 180°C) e a maior seletividade para CO<sub>2</sub>, sugerindo a formação de uma interação favorável entre as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e CuO que promoveram a oxidação do CO. A baixa concentração de CuO na superfície externa do catalisador CAT C prejudicou a atividade catalítica deste material.

Identificou-se também que a composição da carga reacional (1%CO:1%O<sub>2</sub>) não favoreceu a oxidação de CO, mas sim a oxidação de H<sub>2</sub> levando à formação de água.

Os testes de estabilidade demonstraram que os catalisadores são estáveis e mantêm as propriedades sob condições de reação. As condições reacionais favoreceram a redução do CeO<sub>2</sub>, atingindo maiores conversões para CO.

Após os testes catalíticos, os catalisadores foram avaliados por DRX. Os resultados demonstraram a ausência de fases secundárias nos materiais. As fases de CeO<sub>2</sub>, CuO, CeCu e grafite foram identificadas, sugerindo a alta estabilidade dos catalisadores e a preservação da estrutura gráfica após 20 h de reação.

Finalmente, as análises por XPS suportaram os resultados encontrados nos testes catalíticos e as imagens por microscopia de transmissão (MET). Foi corroborada que as espécies de Ce e Cu coexistem no estado de oxidação Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup>. O espectro de varredura demonstrou que o CeO<sub>2</sub> e/ou CuO foram depositados na superfície externa dos catalisadores, atingindo uma boa seletividade para a superfície interna e externa dos nanotubos. Estas observações são concordantes com os resultados encontrados nas micrografias por MET. Neste sentido, a interação entre Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> e Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> resultou na maior atividade redox dos catalisadores. Esta característica favoreceu a conversão de CO durante a reação CO-PROX

## 5. Conclusões e sugestões

### 5.1 CONCLUSÕES

As propriedades de superfície dos nanotubos de carbono foram influenciadas pelas condições oxidantes. O tratamento com  $\text{HNO}_3$  levou à oxidação das pontas e paredes laterais do suporte. As análises de difração de raios X mostraram picos característicos do  $\text{CuO}$  (Tenorita) com geometria monoclinica e  $\text{CeO}_2$  (Cerianita) em fase cúbica e confirmaram que a introdução dos precursores metálicos na matriz do suporte não danificou a estrutura dos nanotubos de carbono. As análises por MET revelaram a abertura das pontas após o tratamento oxidativo com  $\text{HNO}_3$ , além de observar a incorporação de defeitos na superfície externa do suporte. Também, foram identificadas nanopartículas com formas regulares e bem dispersas. As nanopartículas com diâmetro médio ao redor de 3,7 – 7,21 nm e espaçamento de 0,32 nm (111) foram associadas ao  $\text{CeO}_2$ , no entanto, as nanopartículas com distâncias interplanares de 0,27 nm (110) e tamanho médio de 4,8 – 5,6 nm foram vinculadas com o  $\text{CuO}$ .

Os nanotubos de carbono não são ativos para a reação CO-PROX, e os catalisadores mostraram a maior atividade na faixa de temperatura entre 180-200°C. O catalisador  $\text{CuO/NTC@CeO}_2$  (CAT B) foi o mais ativo com uma conversão de CO de 56,1% a 180°C. Estes resultados sugerem que apesar de não existir a interface  $\text{CuO-CeO}_2$ , se estabelece uma interação favorável entre as nanopartículas que promovem a oxidação do CO. Por outro lado, a seletividade dos catalisadores diminui ao aumentar a temperatura de reação, devido à formação de água. Desta forma, a composição da carga reacional não beneficiou a reação, afetando diretamente a seletividade dos materiais. Os testes de estabilidade demonstraram que os catalisadores são estáveis e mantêm as propriedades sob condições de reação. As análises de XPS corroboraram a deposição dos óxidos de Ce e/ou Cu na superfície externa do suporte. As espécies de cobre e cério coexistem nos estados de oxidação  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ . A concentração relativa das espécies de Ce e Cu

determinada pelo espectro de varredura sugeriu que foi alcançada uma boa seletividade para a deposição dos precursores metálicos (dentro e/ou fora dos NTC). A interação entre  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  resultou na maior atividade redox dos catalisadores. Esta característica favoreceu a conversão de CO durante a reação CO-PROX

Os melhores resultados foram atingidos quando as nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  foram depositadas na superfície interna do suporte, dado que foi favorecida a redução destas espécies, desta forma, o  $\text{CeO}_2$  suporta a oxidação do CuO, aumentando o número de sítios ativos ( $\text{Cu}^+$ ), propiciando a maior atividade catalítica. Finalmente, a metodologia de sínteses proposta para a obtenção dos catalisadores parece ser efetiva. A rota de síntese proposta e adaptada com base nos trabalhos desenvolvidos por TESSONIER *et al.* (2009) e ASTINCHAP *et al.* (2012) ajuda a ter um maior controle durante a deposição seletiva (superfície interna ou externa do suporte) dos precursores metálicos. As etapas de lavagem e proteção foram indispensáveis na hora de garantir uma deposição seletiva. Suportar os óxidos metálicos foi favorável, dado que os nanotubos de carbono forneceram uma área específica alta, permitindo dispersar as nanopartículas, atingindo superfícies mais ativas. A atividade dos catalisadores também foi beneficiada pelas propriedades químicas da superfície interna dos nanotubos de carbonos.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante disso, deixa-se como sugestão para trabalhos futuros a modificação das condições de reação. Sugere-se manter uma proporção 1/2:1 de  $\text{O}_2$ :CO com o fim de minimizar a formação de reações secundárias. Propõe-se investigar a atividade dos catalisadores sob a adição de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  à corrente de alimentação com o objetivo de simular as condições mais próximas à realidade.

Para os catalisadores se propõe as seguintes sugestões: Investigar a proporção molar entre Ce e Cu mais adequada que permita atingir maiores atividades catalíticas. O desempenho catalítico

dos materiais é definido em grande parte por este parâmetro. Também, incrementar o tempo de redução dos catalisadores (2h) e/ou a temperatura do tratamento com o fim de favorecer ainda mais a redução das espécies de cério.

Apesar da menor atividade do catalisador CAT C, este é um material promissor, mas se sugere aumentar o teor de Cu (5%) na superfície externa. Se propõe também, explorar a sínteses dos catalisadores baseados em  $\text{CuO/NTC@CuO-CeO}_2$  e  $\text{CeO}_2/\text{NTC@CuO-CeO}_2$  de forma que as espécies de Cu e Ce sejam depositadas simultaneamente na superfície interna dos nanotubos de carbono.

## 6. Referências bibliográficas

- ABD EL-MOEMEN, A. *et al.* “Deactivation of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts during CO oxidation: Influence of pretreatment and reaction conditions.” **Journal of Catalysis**, v. 341, p. 160–179, 2016.
- ABOUKAIS, A. *et al.* Microwave frequency behavior of the EPR copper(II) ion pairs spectrum formed in CuCe oxide. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 977-979, 1992.
- AGO, H. *et al.* Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p. 8116–8121, 1999.
- AJAYAN, P. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. **Nature**, v. 362, p. 522–525, 1993.
- ALDABÓ, R. Célula Combustível a Hidrogênio, São Paulo, 1ed, Artliber, 2004.
- ALIFANTI, M. *et al.* Characterization of CeO<sub>2</sub> –ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol–Gel Preparation Methods. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 2, p. 395–403, 2003.
- ARAÚJO, V. *et al.* CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 5498-5507, 2012.
- ARIAS, A. *et al.* Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 207–216, 2006.
- ASENSIO, P, “Energías Renovables para todos: Hidrogeno y Pila de Combustible”, **Ed. Haya Comunicación: Energías Renovables**, 2011. License: <<https://www.energias-renovables.com/>>
- ASTINCHAP, B. *et al.* Bifunctional FePt@MWCNTs/Ru nanoarchitectures: Synthesis and characterization. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 3393-3400, 2012.
- AVGOUROPOULOS, G. *et al.* Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p.155–167, 2003.



- AVGOUROPOULOS, G. *et al.* Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1-2, p. 87-93, 2005.
- AXET, M. *et al.* Coordination chemistry on carbon surfaces. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 308, p. 236–345, 2016.
- AYASTUY, J. *et al.* Effect of Au promoter in CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the oxygen-assisted WGS reaction. **Catalysis today**, v. 176, n. 1, p. 63-71, 2011.
- BAAZIZ, W. *et al.* High-density monodispersed cobalt nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 9, p. 1549-1551, 2012.
- BACSA, W. *et al.* High-resolution electron microscopy and inelastic light scattering of purified multishelled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v.50, p. 15473-15476, 1994.
- BALDUCCI, G. *et al.* An unusual promotion of the redox behaviour of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions upon sintering at high temperatures. **Catalysis Letters**, v. 33, p.193-200, 1995.
- BAO, J. *et al.* Synthesis and magnetic behavior of an array of nickel-filled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**. V. 81, n. 24, p. 4592-4594, 2002.
- BEAMSON, G. *et al.* High resolution XPS of organic polymers. The scienta ESCA A300 database. Chichester: Wiley; 1992.
- BECHE, E. *et al.* Ce3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 264-267, 2008.
- BEHLER, K. *et al.* Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 5, p. 615-625, 2006.
- BELIN, T. *et al.* Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, n. 2, p 105-118, 2005.
- BION, N. *et al.* Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks. **Topics in Catalysis**, v. 51, p. 6–88, 2008.
- BOND, G. *et al.* Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. **Gold Bulletin**, [s.l.], v. 33, n. 2, p.41-50, 2000.
- BOROUJENI, N. *et al.* Development of multiwalled carbon nanotubes reinforced monetite bionanocomposite cements for orthopedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 4323–4330, 2013.

- BURCH, R. *et al.* A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, **Applied Catalysis B**, v. 39, p. 283–303, 2002.
- CASTILLEJOS, E. *et al.* An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance. **Chemical International Edition**, v. 48, p. 2529–2533, 2009.
- CAPEK, I. Dispersions Based on Carbon Nanotubes-Biomolecules Conjugates. **INTECH Open Access Publisher**, 2011.
- CHARY, K. *et al.* Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 9437–9444, 2005.
- CHEN, S. *et al.* Transition of ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] from liquid to high-melting-point crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 2416–2417, 2007.
- CHEN, W. *et al.* Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 7421–7426, 2007.
- CHIANG, Y. *et al.* The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2401–2410, 2011.
- CHIZARI, K. *et al.* Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, n. 1–2, p. 72–80, 2010.
- CHOUDHARY, T. *et al.* Oxidation Catalysis by Supported Gold Nano-Clusters. **Topics in Catalysis**, v. 21, n. 1–2, p. 25–34, 2002.
- CHU, A. *et al.* Filling of Carbon Nanotubes with Silver, Gold, and Gold Chloride. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2751–2754, 1996.
- CHUNGSYING, L. *et al.* Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 7035–7704, 2008.
- COSTA, P. *et al.* Encapsulation of Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Clusters within Single-Walled Carbon Nanotubes and Their *in tubulo* Reduction and Sintering to Re Metal. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 6579–6582, 2005.
- COSTA, S. *et al.* Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Materials Science-Poland**, v. 26, n. 2, 2008.

- COSTELLO, C. *et al.* On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 243, n. 1, p.15-24, 2003.
- COQ, B. *et al.* Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde over supported ruthenium catalysts: Influence of particle size, bimetallics and nature of support. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 85, n. 2, p. 215-228, 1993.
- CVETANOVIĆ, R. *et al.* A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.21-48, 1972.
- DANDEKAR, A. *et al.* Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. **Carbon**, v. 36, p.1821–1831, 1998.
- DATSYUK, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 6, p. 833–840, 2008.
- DATSYUK, V. Double walled carbon nanotube/polymer composites via in situ nitroxide mediated polymerisation of amphiphilic block copolymers. **Carbon**, v. 43, p. 873–876, 2005.
- DE LEITENBURG, C. *et al.* Nanophase fluorite-structured CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by high-energy mechanical milling. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 2, p. 490-502, 1997.
- DE JONG, K. *et al.* Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 42, n. 6, p. 481-510, 2000.
- DEMONCY, N. *et al.* Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur. **The European Physical Journal B**, v. 4, p. 147–157, 1998.
- DEROUANE, E. Zeolites as Solid Solvents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 134, p. 29–45, 1998.
- DÍAZ, A. *et al.* Characterization and performance in preferential oxidation of CO of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized using polymethyl metacrylate (PMMA) as template. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 11254-11260, 2015.
- DONGIL, A. *et al.* The promoter effect of potassium in CuO/CeO<sub>2</sub> systems supported on carbon nanotubes and graphene for the CO-PROX reaction. **Catalysis Science Technology**, v. 6, p. 6118–6127, 2016.
- DONGIL, A. *et al.* Promoter effect of alkalis on CuO/CeO<sub>2</sub>/carbon nanotubes systems for the PROX reaction. **Catalysis Today**, v. 301, p. 141-146, 2018.
- DRESSELHAUS, M. *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.
- DUJARDIN, E. *et al.* Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science** 265, p. 1850-1852, 1994.

- EBBESEN, T. *et al.* Purification of nanotubes. **Nature**, v. 367, n. 6463, p. 519, 1994.
- EBBESEN, T. Wetting, filling and decorating carbon nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 6-8, p. 951-955, 1996.
- ERSEN, O. *et al.* 3D Electron Microscopy Study of Metal Particles inside Multiwalled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 7, p. 1898–1907, 2007.
- FIGUEIRA, C. *et al.* Nanoparticles of Ce, Sr, Co in and out the multi-walled carbon nanotubes applied for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 550, p. 297-307, 2018.
- FLAHAUT, E. *et al.* Catalytic CVD synthesis of double and triplewalled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. **Carbon**, v. 43, p. 375–383, 2005.
- FLORIAN, H. *et al.* Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, **Chemical Physics Letters**, v. 370, p. 820–827, 2003.
- FOLDVARI, M. *et al.* Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. Pharmaceutical properties. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 4, n. 3, p. 173–182, 2008.
- FRACZEK-SZCZYPTA, A. *et al.* Multi walled carbon nanotubes deposited on metal substrate using EPD technique. a spectroscopic study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1040, p. 238–245, 2013.
- FU, Q. *et al.* Selective filling of carbon nanotubes with metals by selective washing. **New Carbon Materials**, v. 23, p. 17–20, 2008.
- FU, Q. *et al.* Selective coating of single wall carbon nanotubes with thin SiO<sub>2</sub> layer. **Nano Letters**, v. 2, p. 329–332, 2002.
- GAO, Y. *et al.* Preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream over multi-walled carbon nanotubes confined Ru catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p.16665-16676, 2013.
- GAO, Y. *et al.* Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of CuO-CeO<sub>2</sub> supported on multi-walled carbon nanotubes. **Catalysis Science and Technology**, n. 5, p. 1568-1579, 2015.
- GAMARRA, D. *et al.* Selective CO oxidation in excess H<sub>2</sub> over copper–ceria catalysts: identification of active entities/species. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 12064-12065, 2007.
- GÓMEZ, S. *et al.* Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 689, p. 135-141, 2017.

- GÓMEZ, S. *et al.* Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 264–269, 2016.
- GOPIRAMAN, M. *et al.* An efficient, reusable copper-oxide/carbon-nanotube catalyst for *N*-arylation of imidazole. **Carbon**, v. 62, p. 135-148, 2013.
- GROEN, J. *et al.* Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 1-17, 2003.
- GURBANI, A. *et al.* CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.11582-11590, 2010.
- HAASE, D. *et al.* Facile, one-step synthesis of carbon wrapped copper nanowires by thermal decomposition of copper(II)-acetyl-acetonate. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22-23, p. 9184-9188, 2007.
- HÄKINNEN, H. *et al.* Structural, Electronic, and Impurity-Doping Effects in Nanoscale Chemistry: Supported Gold Nanoclusters. **Chemical International Edition**, v. 42, p. 1297–1300, 2003.
- HAMPEL, S. *et al.* Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties. **Carbon**, v. 44, p. 2316–2322, 2006.
- HARRISON, B. *et al.* Promoting platinum metals by ceria. **Platinum Metals Review**, v. 32, n. 2, p. 73-83, 1988.
- HENDERSON, M. The influence of oxide surface structure on adsorbate chemistry: desorption of water from the smooth, the microfaceted and the ion sputtered surfaces of TiO<sub>2</sub>(100). **Surface Science**, [s.l.], v. 319, n. 3, p.315-328, 1994.
- HENDERSON, M. *et al.* HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface. **Surface Science**, [s.l.], v. 449, n. 1-3, p.135-150, 2000.
- HERMES, E. *et al.* Decoupling the electronic, geometric and interfacial contributions to support effects in heterogeneous catalysis. **Molecular Simulation**, v. 41, p. 123–133, 2015.
- HERRERA, A. *et al.* Carbon nanotubes applications in separation science: Review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 1–30, 2012.
- HERZOG, B. *et al.* On the oxidation of graphite: an in-situ XRD-study. **Materials Science Forum**, v. 166-169, p. 517–522, 1994.
- HOČEVAR, S. *et al.* CWO of phenol on two differently prepared CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 28, p. 113– 125, 2000.

- HÖHLEIN, B. *et al.* Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 243-249, 2000.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, p. 56-58, 1991.
- IRIONDO, A. *et al.* Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11622-11633, 2010.
- JIA, A. *et al.* CO oxidation over  $\text{CuO/Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  catalysts: Synergetic effects and kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 199-209, 2012.
- JIN, H. *et al.* In-situ DRIFTS and XANES identification of copper species in the ternary composite oxide catalysts Cu-Mn-CeO during CO preferential oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 3919-3931, 2015
- JIANG, L. *et al.* Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. **Carbon**, v. 41, p. 2923–2929, 2003.
- KANTCHEVA, M. *et al.* In situ FT-IR spectroscopic investigation of gold supported on tungstated zirconia as catalyst for CO-SCR of NO<sub>x</sub>. **Catalysis Today**, v. 191, n. 1, p. 12–19, 2012.
- KIM, H. *et al.* Iron particles in carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1743-1788, 2005.
- KIM, Y. *et al.* Synthesis and structural characterization of thin multi-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method. **Carbon**, v. 43, n. 11, p. 2243–2250, 2005.
- KIM, Y. *et al.* Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, p. 253-259, 2009.
- KONDRATYUK, P. *et al.* Effects of molecular confinement inside single walled carbon nanotubes on chemical reactivity – atomic H<sup>+</sup> 1-heptene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, p. 8736–8739, 2007.
- KONSOLAKIS, M. *et al.* Surface and redox properties of cobalt e ceria binary oxides: on the effect of Co content and pretreatment conditions. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 48-54, 2015.
- KOROTKIKH, O. *et al.* Selective catalytic oxidation of CO in H<sub>2</sub>: fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 62, p. 249-254, 2000.
- KUGAI, J. *et al.* Effect of support for Pt-Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.126, p. 306-314, 2012.

- KUNDAKOVIC, L. *et al.* Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. **Applied Catalysis A: General**, v.171, n. 1, p. 13-29, 1998.
- LEE, K. *et al.* Asymmetric End-Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 4122–4123, 2005.
- LE THI MAI HOA. Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 43-51, 2018.
- LEHMAN, J. *et al.* Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, p. 2581-2602, 2011.
- LEONHARDT, A. *et al.* Synthesis, properties, and applications of ferromagnetic-filled carbon nanotubes. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, n. 6, p.380–387, 2006.
- LEONHARDT, A. *et al.* Enhanced magnetism in Fe-filled carbon nanotubes produced by pyrolysis of ferrocene. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 7, 2005.
- LE THI MAI HOA. Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 43-51, 2018.
- LI, J. *et al.* Effect of the preparation method on the performance of CuO-MnOx-CeO<sub>2</sub> catalysts for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich streams. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 9590-9598, 2011.
- LI, Q. *et al.* Ultra-low-gold loading Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 273, n. 2, p.167-176, 2010.
- LI, Y. *et al.* Novel straight synthesis of supermicroporous Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with high CH<sub>4</sub>-SCR-NO activity, **Catalysis Communications**, v. 65, p. 6–9, 2015.
- LI, YS. *et al.* Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of grapheme nanoribbons. **Scientific Reports**, v. 6, n. 22755, 2016.
- LI, W. *et al.* Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. **Journal Physics Chemical B**, v. 107, p. 6292-6299, 2003.
- LI, X.*et al.* CO–PROX reactions on copper cerium oxide catalysts prepared by melt infiltration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123, p. 424-432, 2012.
- LIANG, Y. *et al.* Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells, **Carbon**, v. 43, p. 3144–3152, 2005.

- LIU, B. *et al.* Metal-catalystfree growth of single-walled carbon nanotubes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 2082–2083, 2009.
- LIU, X. *et al.* Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 1263–1280, 2013.
- LIU, Y. *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with mesoporous walls for enhanced CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases. **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 65-76, 2012.
- LIU, W. Development of Novel Metal Oxide Composite Catalysts for Complete Oxidation Reactions, Sc.D. Thesis, MIT, 1995.
- LIU, Z. *et al.* Preparation of Fe-filled carbon nanotubes by catalytic decomposition of cyclohexane. **Synthetic Metals**, v. 128, n. 2, p. 191-195, 2002.
- LUNSFORD, J. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v.63, p. 165-174, 2000.
- LU, J. Effect of surface modifications on the decoration of multi-walled carbon nanotubes with ruthenium nanoparticles. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1599-1605, 2007.
- LUO, M. *et al.* High-surface area CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 246, p. 52-59, 2007.
- MA, H. *et al.* Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. **Catalysis Communication**, v. 8, p. 452–456, 2007.
- MA, Q. *et al.* Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. **Fuel**, v. 108, p. 430–438, 2013.
- MANZO, J. *et al.* Trapping of Metal Atoms in Vacancies of Carbon Nanotubes and Graphene. **Acs Nano**, v. 4, p. 3422-3428, 2010.
- MANZOLI, M. *et al.* CO oxidation over CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Transient behaviour and role of copper clusters in contact with ceria. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p. 192–205, 2005.
- MARTÍNEZ, A. *et al.* Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/ZrCeO<sub>4</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 195, p. 207-216, 2000.
- MARBÁN, G. *et al.* Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, p. 43-53, 2005.



- MISHRA, A. *et al.* A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 1-14, 2011.
- MITTAL, G. *et al.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015.
- MONTHIOUX, M. Filling single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 1809–1823, 2002
- MONTHIOUX, M. *et al.* Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 11, p. 2774-2793, 2011.
- MOTCHELAHO, M. *et al.* Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe-Co supported on CaCO<sub>3</sub>: correlation with Fischer-Tropsch catalyst activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, n. 1-2, p. 189-198, 2011.
- MULLEN, G. *et al.* The Effects of Adsorbed Water on Gold Catalysis and Surface Chemistry. **Topics in Catalysis**, [s.l.], v. 56, n. 15-17, p.1499-1511, 2013.
- MRABET, D. *et al.* One-pot solvothermal synthesis of mixed Cu-Ce-O<sub>x</sub> nanocatalysts and their catalytic activity for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 447-448, p. 60-66, 2012.
- NISHIKIOR, H. *et al.* Quantitative characterization of acidic groups on acid-treated multi-walled carbon nanotubes using 1-aminopyrene as a fluorescent probe. **Carbon**, v.66, p. 560-566, 2014.
- OSORIO, A. *et al.* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2485–2489, 2008.
- OSSWALD, S. *et al.* Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 728–736, 2007.
- PANG, L. *et al.* Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. **Journal Physics Chemical**, v. 97, n. 27, p. 6941-6942, 1993.
- PARK, E. *et al.* Recent Progress in Selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream. **Catalysis Today**, v. 139, p. 280-290, 2009.
- PASTORIN, G. *et al.* Functionalized carbon nanotubes: towards the delivery of therapeutic molecules. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 1, p. 1–10, 2005.
- PENG, H. *et al.* Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p. 2003–2025, 2008.
- PETTERSSON, L. *et al.* State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 243-264, 2001.

- PISTONE, A. *et al.* Morphological modification of MWCNT functionalized with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, p. 5054–5060, 2012.
- PIUMETTI, M. *et al.* Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 205, p.455-468, 2017.
- POIRIER, D. *et al.* Structural characterization of a mechanically milled carbon nanotube/aluminum mixture. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 1482–1489, 2009.
- POLYCHRONOPOULOU, K. *et al.* Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Sm<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticle catalysts for CO oxidation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 428, p. 41–55, 2017
- POLYCHRONOPOULOU, K. *et al.* Tailoring the efficiency of an active catalyst for CO abatement through oxidation reaction: the case study of samarium-doped ceria, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 266-280, 2018.
- PRADO, C. *et al.* The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 115, p. 98–106, 1989.
- QI, L. *et al.* Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 308-320, 2012.
- QIAO, B. *et al.* Highly effective CuO/Fe(OH)<sub>x</sub> catalysts for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 103-110, 2011.
- QIN, W. *et al.* A theoretical study on the catalytic effect of nanoparticle confined in carbon nanotube. **Chemical Physics Letters**, v. 502, p. 96-100, 2011.
- RIBEIRO, N. “CATALISADORES DE OURO NANO-SUPORTADOS APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO SELETIVA DO CO”, Tese de doutorado, 2008. PEQ/COPPE/UFRJ.
- ROH, H. *et al.* Low temperature selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over Pt/CeAZrO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Letters**, v. 93, n. 3–4, p. 203-207, 2004.
- ROSCA, I. *et al.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, p. 3124-3131, 2005.

- SATISHKUMAR, B. *et al.* Novel experiments with carbon nanotubes: opening filling, closing, and functionalizing nanotubes. **Journal of Physics B**, v. 29, p. 4925, 1996.
- SCHEIBE, B. *et al.* Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 185-191, 2010.
- SCHNITZLER, M. *et al.* One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 541–548, 2003.
- SERAPHIN, S. *et al.* Yttrium carbide in nanotubes. **Nature**, v. 362, p. 503, 1993.
- SERP, P. FIGUEIREDO, J.L. **Carbon Materials for Catalysis**, 1 ed. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2009.
- SHAN, B. *et al.* First-principles study of work functions of double-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 73, n. 8, p. 8-14, 2006.
- SHAPOVALOV, V. *et al.* Catalysis by doped oxides: CO oxidation by  $\text{Au}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ . **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 245, n. 1, p.205-214, 2007
- SHEN, W. *et al.* Novel Fe–Ni nanoparticle catalyst for the production of CO- and CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub> and carbon nanotubes by dehydrogenation of methane, **Applied Catalysis A**, v. 351, p. 102–110, 2008.
- SHEN, Y. *et al.* Synthesis of Ni and Ni–Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. **Applied Catalysis B**, v. 164, p. 61–69, 2015.
- SHI, L. *et al.* Tailoring catalytic performance of carbon nanotubes confined CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for CO preferential oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 18211-18219, 2018.
- SHI, L. *et al.* Improved low-temperature activity of CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich streams. **Catalysis Letters**, v. 146, p. 1449-1456, 2016.
- SIEMINSKI, A.: “International Energy Outlook 2013”. U.S. Energy Information Administration (EIA) Report Number: DOE/EIA-0484, 2013.
- SNYTIKOV, P. *et al.* Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt–Ru- and Pd-supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 239, p. 149–156, 2003.
- SON, I. *et al.* Promotion of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Ce for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 3–4, p. 151-154, 2001.
- SOLDANO, C. Hybrid metal-based carbon nanotubes: Novel platform for multifunctional applications. **Progress in Materials Science**, v. 69, p. 183-212, 2015.

- SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p. 17-49, 2002.
- SONG, S. *et al.* Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO/CNTs: The promoting effect of the defects of CNTs on the catalytic activity and selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 346-350, 2012.
- SOUZA, M. *et al.* Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 498-511, 2001.
- SOUZA, M. *et al.* Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 425-429, 2007.
- STEELE, B. *et al.* Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.
- STUDT, F. *et al.* The mechanism of CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts, **ChemCatChem**, v. 7, p. 1105–1111, 2015.
- SUN, S. *et al.* Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 3166–3181, 2015.
- TANAKA, H. *et al.* Promoting and effect of potassium in selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream on Rh catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 1–4, 2003
- TANG, C. *et al.* 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**, v. 146, p. 201-212, 2014.
- TASIS, D. *et al.* Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 1105–1136, 2006.
- TERRONES, M. *et al.* Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications. **In Carbon Nanotubes**; Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Eds.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008; p 531-566.
- TESSONNIER, J. *et al.* Selective Deposition of Metal Nanoparticles Inside or Outside Multiwalled Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 3, p. 2081–2089, 2009.
- TESCHNER, D. *et al.* Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 318-327, 2007.
- THAMAVARANUKUP, N. *et al.* Single-walled carbon nanotubes filled with MOH ( $M = K, Cs$ ) and then washed and refilled with clusters and molecules. **Chemical Communications**, v. 15, p. 1686–1687, 2004.

- THOMASON, A. *et al.* Effect of current pulsing and “self-oxidation” on the CO tolerance of a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 135, p. 204-211, 2004.
- TIBILETTI, D. *et al.* Selective CO oxidation in the presence of hydrogen: fast parallel screening and mechanistic studies on ceria-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 489–497, 2004.
- TSANG, S. *et al.* Green, a simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. **Nature**, v. 372, n. 6502, p. 159-162, 1994.
- VAN DER VOORT, P. *et al.* Plugged hexagonal templated silica: a unique micro-and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules. **Chemical Communications**, v. 9, p. 1010–1011, 2002.
- VUKOVIE, G. *et al.* Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino - functionalized water - dispersible multi - walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8067–8075, 2009.
- WANG, C. *et al.* Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO<sub>2</sub> nanocrystals. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 932-943, 2017.
- WANG, C. *et al.* Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels. **Journal of Materials Chemistry**, v.18, n.47, p. 5782–5786, 2008.
- WANG, W. *et al.* Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol–gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 4, p. 305-312, 2005.
- WANG, X. *et al.* Metal nanoparticles inside multi-walled carbon nanotubes: A simple method of preparation and of microscopic image analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 139-144, 2013.
- WATARI, T. *et al.* Total material requirement for the global energy transition to 2050: A focus on transport and electricity. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 148, p. 91-103, 2019.
- WINTER, F. *et al.* TEM and XPS Studies to Reveal the Presence of Cobalt and Palladium Particles in the Inner Core of Carbon Nanofibers. **Carbon**, v. 43, p. 327–332, 2005.
- WONG, G. *et al.* An XPS study of the growth and electronic structure of vanadia films supported on CeO<sub>2</sub>(1 1 1). **Surface Science**, v. 498, p. 266-274, 2002.
- WOOTSCH, A. *et al.* Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 259-266, 2004.

- WÖRNER, A. *et al.* Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures. **Applied Catalysis A: General**, v. 245 p. 1-14, 2003.
- WU, H. *et al.* Chemistry of carbon nanotubes in biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 1036–1052, 2010.
- WU, H. *et al.* Preparation of Fe–Ni alloy nanoparticles inside carbon nanotubes via wet chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1919–1921. 2002
- XIA, W. *et al.* Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 247–250, 2007.
- XIAOYUAN, J. *et al.* Studies of pore structure, temperature programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Surface Science**, v. 173, p. 208-220, 2001.
- XU, C. *et al.* 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**, v. 44, p. 4156-4266, 2019.
- YAMAMOTO, G. *et al.* A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, **Nanotechnology**, v. 19, p. 315708, 2008.
- YAMAMOTO, G. *et al.* Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials, **INTECH-Open Access Publisher**, 2012.
- YANG, N. *et al.* Carbon nanotube based biosensors, **Sensor and Actuators B**, v. 207, p. 690 715, 2015.
- YAO, N. *et al.* Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 9, p. 2432–2437, 1998.
- YEN, H. *et al.* Tailored Mesostructured Copper/Ceria Catalysts with Enhanced Performance for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. **Chemical. International. Edition**, v., 51, p.12032-12035, 2012.
- ZEDAN, A. *et al.* Cu-Ce-O catalyst revisited for exceptional activity at low temperature CO oxidation reaction. **Surface and Coatings Technology**, v. 354, p. 313-323, 2018.
- ZEDAN, A. *et al.* A study of low-temperature CO oxidation over mesoporous CuO-TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts. **Catalysts**, v. 7, n. 5, p. 129, 2017
- ZEHUA, Qu. *et al.* Effective chemical oxidation on the structure of multiwall carbon nanotubes, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, p. 105–111, 2012.

- ZENG, S. *et al.* Inverse rod-like CeO<sub>2</sub> supported on CuO prepared by hydrothermal method for preferential oxidation of carbon monoxide. **Catalysis Communications**, v.23, p. 62-66, 2012.
- ZENG, S. *et al.* Multiwall carbon nanotubes as support of copper e cerium composite for preferential oxidation of carbon monoxide. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 1016-1023, 2015.
- ZENG, S. *et al.* Deactivation analyses of CeO<sub>2</sub>/CuO catalysts in the preferential oxidation of carbon monoxide. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 46-54, 2014.
- ZENG, S. *et al.* Comparative study of CeO<sub>2</sub>/CuO and CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 9, p. 3597-3605, 2013
- ZHANG, D. *et al.* Pyridine-thermal synthesis and high catalytic activity of CeO<sub>2</sub>/CuO/CNT nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 22, p. 6795-6800, 2010.
- ZHANG, J. *et al.* Effect of chemical oxidation on the structure of single walled carbon nanotubes, **Journal Physics Chemical B**, v. 107, n. 16, p. 3712–3718, 2003.
- ZHANG, N. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst. **Smart Materials and Structures**, v. 11, p. 962–965, 2002.
- ZHANG, X. *et al.* Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. **Chemical Physics Letters**, v. 362, p. 285–290, 2002.
- ZHAO, FZ. *et al.* Effect of the loading content of CuO on the activity and structure of CuO/Ce-Mn-O catalysts for CO oxidation. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 604-610, 2015.
- ZHU, P. *et al.* Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2903-2909, 2008.
- ZHOU, W. *et al.* Effective control of nanodefected in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment. **Carbon**, v. 78, p. 121–129, 2014
- ZHOU, W. *et al.* Comparative study of CO adsorption on zirconia polymorphs with DRIFT and transmission FT-IR spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 867–873, 2018.
- ZHU, H. *et al.* A new nickel–ceria composite for direct-methane solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 9, p. 3741–3749, 2013.
- ZOU, H. *et al.* DRIFTS study of Cu-Zr-Ce-O catalysts for selective CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 9324- 9333, 2009.