



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

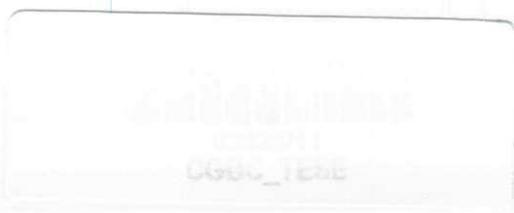


SÍNTESE DE CATALISADORES DE  $\text{Cu/CeO}_2$  PARA UTILIZAÇÃO NA  
OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX)

Laédna Souto Neiva

Campina Grande

Agosto/2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE Cu/CeO<sub>2</sub> PARA UTILIZAÇÃO NA  
OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX)**

Laédna Souto Neiva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira (UAEMa/UFCG)

Agência Financiadora: ANP/PRH-25

Campina Grande  
Agosto/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

N417s Neiva, Laédna Souto.

Síntese de catalisadores de Cu/CeO<sub>2</sub> para utilização na oxidação preferencial do CO (PROX) / Laédna Souto Neiva. — Campina Grande, 2011.

112f.: il. col.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador (a) : Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.  
Referências.

1. Catalisadores - Cu/CeO<sub>2</sub>. 2. Reação de combustão. 3. Método Pechini. 4. CO-PROX. I. Título.

CDU 66.097.3(043)

**SÍNTESE DE CATALIZADORES DE Cu/CeO<sub>2</sub> PARA UTILIZAÇÃO NA REAÇÃO  
DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX).**

**Laédna Souto Neiva**

**tese Aprovada em 26/08/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes  
membros:**

*Lucianna da Gama F. Vieira*

---

**Dr<sup>a</sup>. Lucianna da Gama Fernandes Vieira  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG**

*Hélio de Lucena Lira*

---

**Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG**

*Luciana Viana Amorim*

---

**Dr<sup>a</sup>. Luciana Viana Amorim  
(Examinadora Interna)  
UFCG**

*João Bosco Lucena de Oliveira*

---

**Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
(Examinador Externo)  
UFRN**

*Maria Inês Basso Bernardi*

---

**Dr<sup>a</sup>. Maria Inês Basso Bernardi  
(Examinadora Externa)  
IF/USP**

### **VITAE DA AUTORA**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2005).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2007).

*Aos meus pais,*

*Luzia e José*

Quem sabe concentrar-se numa coisa e insiste nela como único objetivo até concluí-la, obterá, ao fim e ao cabo, a capacidade de fazer qualquer coisa.

(Mahatma Gandhi)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar esta grande oportunidade. Ao Senhor, minha eterna gratidão.

Aos meus pais, pela torcida, pelo incentivo nos momentos difíceis e, principalmente, por nunca terem duvidado que eu fosse capaz.

À professora Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira, pela orientação durante a realização deste trabalho, bem como, por sua paciência, amizade e confiança depositada em mim.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela concessão da bolsa e pelos recursos direcionados para a realização deste trabalho. Com relação ao financiamento, os agradecimentos são extensivos aos órgãos: Finep, CTPetro e CT Brasil.

Ao Programa de Recursos Humanos de número vinte e cinco (PRH-25) da ANP, pela capacitação extracurricular que me foi oferecida.

À professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade do Instituto de Química da UFBA, pela realização dos testes catalíticos e por sua colaboração na discussão dos mesmos.

À professora Dra. Normanda Lino de Freitas Mélo da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG pela realização do ensaio para a determinação da distribuição granulométrica.

À Adriana Bispo do Nascimento, por sua colaboração durante os procedimentos experimentais relacionados às sínteses dos catalisadores.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, uma vez que, uma tese não é o resultado do esforço de uma única pessoa, mas sim, de uma extensa rede de amparo e colaboração.

A todos, obrigada.

## SÍNTESE DE CATALISADORES DE Cu/CeO<sub>2</sub> PARA UTILIZAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO CO (PROX)

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores de óxido de cério dopados com cobre, do tipo Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, e avaliar o desempenho dos mesmos na reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Os catalisadores analisados neste trabalho foram obtidos, por meio de dois métodos de síntese distintos, reação de combustão e Pechini, sem haver necessidade da realização de uma etapa de impregnação da espécie catalítica ativa. Por meio de ambos os métodos de síntese mencionados, foram obtidos, em uma única etapa de síntese, catalisadores com a composição Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, onde o valor x da concentração de cobre assumiu os seguintes valores: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol. Todas as amostras de catalisadores sintetizadas neste trabalho foram submetidas a diferentes técnicas de caracterizações estruturais e físicas e, por avaliação catalítica, realizada especificamente na reação de PROX, em escala de bancada. Por meio do método de síntese da reação de combustão não foi possível a obtenção de estruturas de CeO<sub>2</sub> monofásicas para todas as composições de catalisadores que continham a presença do Cu como elemento dopante. No entanto, os catalisadores sintetizados por meio do método Pechini, contendo Cu como elemento dopante, nas concentrações até 0,2 mol, apresentaram-se com estruturas monofásicas. Ficou concluído que para a síntese de catalisadores com composição Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, não são necessárias concentrações de Cu superiores a 0,2 mol para que a reação de PROX atinja excelentes valores percentuais, tanto em relação a conversão do CO, quanto em relação a seletividade, esta constatação foi observada para ambos os métodos de síntese utilizados. No entanto, o método Pechini se mostrou mais adequado por levar a obtenção de catalisadores com características estruturais mais facilmente controláveis e com desempenho catalítico superior.

## SYNTHESIS OF Cu/CeO<sub>2</sub> CATALYSTS FOR USE IN PREFERENTIAL OXIDATION OF CO REACTION (PROX)

### ABSTRACT

The aim of this work has been to synthesize cerium oxide catalysts doped with copper, type Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, and evaluate their performance in the preferential oxidation of CO reaction (PROX). The catalysts analyzed in this work were obtained through two different synthesis methods, combustion reaction and Pechini, without the need of performing a step of impregnation of the active catalytic species. Thus, by means of both synthesis methods mentioned, were obtained in a step synthesis single, catalysts with the composition Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, where the value x in copper took the following values: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 mol. All samples synthesized catalysts were submitted to different techniques of structural and physical characterizations, and catalytic evaluation, carried out specifically in the PROX reaction in bench scale. By means the method of synthesis of the combustion reaction was not possible to obtain structures single phase CeO<sub>2</sub> for all samples of catalysts with compositions containing the presence of Cu as a dopant element. However, the catalysts synthesized by the Pechini method, containing Cu as element dopant with concentrations up to 0.2 mol, presented single phase structures composed by CeO<sub>2</sub>. It was concluded that for the synthesis of catalysts with composition Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> are not required concentrations of Cu higher than 0.2 mol for the PROX reaction reach great percentage, both in relation to CO conversion and in relation to selectivity, this finding was observed for both synthesis methods used. However, the Pechini method was better for carrying to obtainment of catalysts with structural characteristics more easily controllable and with upper catalytic performance.

## PUBLICAÇÕES DA TESE

- **Artigos Completos Publicados em Periódicos**

1. NEIVA, L. S.; BISPO, A.; GAMA, L. Catalytic Supports of CeO<sub>2</sub> Doping With Copper: synthesis and evaluation. *Revista Química dos Materiais*. v. 1, n. 1, p. 45-50, Agosto de 2011.
2. NEIVA, L. S.; TELES, C. A.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Purification of hydrogen rich gas by means of CO removal over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 5, n. 2, p. 87-95. Julho, 2011.
3. NEIVA, L. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. CuO-CeO<sub>2</sub> catalytic systems destined CO removal synthesized by means Pechini method: An evaluation of the structures obtained. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. v. 2, n. 5, p. 69-75. Maio, 2011.
4. NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; BISPO, A.; RIBEIRO, M. A.; GAMA, L. Análise estrutural de materiais catalíticos a base de CuO/CeO<sub>2</sub> destinados a reação de PROX – Parte I, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6.1, p.16-21. Abril, 2011.
5. NEIVA, L. S.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Evaluation of the Cu doping effects in CeO<sub>2</sub> catalytic supports obtained by combustion reaction, *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 899-903. Novembro, 2010.

• **Artigos Completos Publicados em Anais de Congressos**

1. NEIVA, L. S.; RIBEIRO, M. A.; BISPO, A.; SIMÕES, A. N.; GAMA, L. Aplicação do método de Rietveld na análise estrutural de catalisadores a base de CuO/CeO<sub>2</sub>. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA – CBC, Porto de Galinhas – PE. Junho, 2011.
2. NEIVA, L. S.; RIBEIRO, M. A.; BISPO, A.; GAMA, L. Síntese de sistemas catalíticos cerâmicos de CuO/CeO<sub>2</sub> destinados a reação de oxidação preferencial do CO. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, Campos do Jordão - SP. Novembro, 2010.
3. NEIVA, L. S.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Evaluation of the Cu doping effects in CeO<sub>2</sub> catalytic supports obtained by combustion reaction In: SEVENTH INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY – 17º PTECH, Novembro, 2009.
4. NEIVA, L. S.; BISPO, A.; SANTOS, P. T. A.; MASCARENHAS, A. J. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Comparação entre as características estruturais dos nanocatalisadores Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> obtidos por dois métodos de síntese distintos. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA – CBC, Guarujá – SP. Junho, 2009.

• **Resumos Publicados em Anais de Congressos e Encontros**

1. NEIVA, L. S.; BISPO, A.; SIMÕES, A. N.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Avaliação de sistemas catalíticos a base de CuO/CeO<sub>2</sub> na reação de

- oxidação preferencial do CO. In: 66º Congresso da Associação Brasileira de Metais – 66º Congresso ABM. São Paulo – SP. Julho, 2011.
2. NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; BISPO, A.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Catalytic system based on CuO-CeO<sub>2</sub> synthesized by combustion method: Part I - analysis of structural characteristics. In: 18<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2011. Gijón - Spain. July, 2011.
  3. NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; BISPO, A.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Analysis of the concentration of copper on preferential CO oxidation reaction. In: 18<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2011. Gijón - Spain. July, 2011.
  4. NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; OLIVEIRA, M. J. C.; QUIRINO, M. R.; RIBEIRO, M. A.; GAMA, L. Catalisadores a base de CuO/CeO<sub>2</sub> destinados a oxidação preferencial do CO – PROX: Uma análise estrutural. In: 8º ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE - ENCAT. Natal – RN. Novembro, 2010.
  5. NEIVA, L. S.; RIBEIRO, M. A.; GAMA, L. CuO-CeO<sub>2</sub> systems catalyts for CO removal (Prox Process): A study of the structure and Mofphology. In: 17<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2010. Zurich - Switzerland. July, 2010.
  6. NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; GAMA, L. Catalytic supports of CeO<sub>2</sub> doping with copper: Synthesis and Evaluation. In: 11<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS - ICAM. Rio de Janeiro – RJ. Setembro, 2009.

7. BISPO, A.; GAMA, L.; RIBEIRO, M. A.; NEIVA, L. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de nanocatalisadores de CuO/CeO<sub>2</sub> para aplicação na reação de oxidação seletiva de CO (PROX). In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, Porto de Galinhas - PE. Novembro, 2008.

- **Capítulo de Livro Publicado e Capítulo de Livro Aceito para Publicação**

1. NEIVA, L. S.; GAMA, L. The importance of natural gas reforming. In: Natural Gas, ISBN 978-953-307-112-1, Chapter 3, Published by Sciyo, Rijeka - Croatia, p. 71-86. September, 2010.
2. NEIVA, L. S.; LEAL, E.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Synthesis of the CuO/CeO<sub>2</sub> catalytic system by polymerization with citric acid. In: Citric Acid: Synthesis, Properties and Applications, Nova Science Publishers, New York. (Capítulo aceito em março de 2011 e previsão de publicação do livro para outubro de 2011).

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	ii
ABSTRACT .....	iii
PUBLICAÇÕES DA TESE .....	iv
SUMÁRIO .....	viii
ÍNDICE DE TABELAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xiv

### Capítulo 1

1.0 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – JUSTIFICATIVA .....	4
1.2 – OBJETIVOS .....	6
1.2.1 – Objetivo Geral .....	6
1.2.2 – Objetivos Específicos .....	6

### Capítulo 2

2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	8
2.1 - Fundamentos de Catálise e Catalisador .....	8
2.2 – Reação de Oxidação Preferencial do CO (PROX) .....	12
2.3 – Sistemas Catalíticos Constituídos por CuO/CeO <sub>2</sub> .....	15
2.4 – Métodos de Síntese de Catalisadores na Forma de Pó Cerâmico .....	18
2.4.1 – Método da Reação de Combustão .....	20
2.4.2 – Método Pechini .....	23
2.5 – O Hidrogênio e suas Propriedades .....	26
2.6 – A Crescente Necessidade da Extração de Hidrogênio dos Hidrocarbonetos .....	28
2.7 – O Desenvolvimento da Energia do Hidrogênio e suas Limitações .....	31

2.8 – Geração de Energia no Brasil .....	33
<b>Capítulo 3</b>	
3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1 – Etapa I .....	36
3.2 – Etapa II .....	40
3.3 – Caracterizações .....	43
3.3.1 – Caracterização Estrutural .....	44
3.3.1.1 – Difração de Raios X .....	44
3.3.2 – Caracterização Morfológica .....	45
3.3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	45
3.3.3 – Caracterização Textural .....	45
3.3.4 – Caracterização Granulométrica .....	46
3.3.4.1 – Distribuição Granulométrica .....	46
3.3.5 – Avaliação Catalítica .....	47
3.3.5.1 – Teste Catalítico .....	47
3.3.5.2 – Redução Termoprogramada (TPR) .....	48
<b>Capítulo 4</b>	
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
<b>Capítulo 5</b>	
5.0 – CONCLUSÕES .....	96
<b>Capítulo 6</b>	
6.0 – SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	99
<b>Capítulo 7</b>	
7.0 – REFERÊNCIAS .....	100

### Índice de Tabelas

Tabela 2.1 –	Algumas propriedades do hidrogênio molecular .....	27
Tabela 3.1 –	Códigos adotados para os catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ obtidos por reação de combustão .....	39
Tabela 3.2 –	Códigos adotados para os catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ obtidos pelo método de síntese Pechini .....	42
Tabela 4.1 –	Resultado da quantificação das fases e demais características estruturais determinados por meio do método de Rietveld para os catalisadores obtidos pelo método da reação de combustão ..	52
Tabela 4.2 –	Valores de tempo médio de duração da chama e de temperatura máxima atingida durante as sínteses dos catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ obtidos pelo método da reação de combustão .....	53
Tabela 4.3 –	Resultados da quantificação das fases e demais características estruturais determinados por meio do método de Rietveld para os catalisadores obtidos por meio do método Pechini .....	57
Tabela 4.4 –	Valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) determinada pelo método BET e valores de volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH para os catalisadores obtidos pelo método da reação de combustão .....	66
Tabela 4.5 –	Área superficial ( $S_{BET}$ ) determinada pelo método BET e valores de volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH para os catalisadores obtidos pelo método Pechini .....	70

### Índice de Figuras

Figura 2.1 –	Esquema representativo da ocorrência da oxidação preferencial do CO sobre o sistema catalítico CuO/CeO <sub>2</sub> .....	14
Figura 2.2 –	Célula unitária da estrutura do óxido de cério com simetria cúbica de face centrada .....	16
Figura 2.3 –	Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico) .....	24
Figura 2.4 –	Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação.....	25
Figura 2.5 –	Exemplos de hidrocarbonetos e principais constituintes do gás natural (a) Metano, (b) Etano .....	29
Figura 3.1 –	Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores de composição Ce <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>2</sub> obtidos pelo método de síntese da reação de combustão .....	39
Figura 3.2 –	Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores de composição Ce <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>2</sub> obtidos por meio do método Pechini .....	41
Figura 3.3 –	Ilustração da coloração dos catalisadores de composição Ce <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (à esquerda: x = 0; à direita x = 0,3 mol) sintetizados tanto pelo método da reação de combustão quanto pelo método Pechini .	43
Figura 4.1 –	Difratogramas referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores de composição Ce <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>2</sub> , obtidos pelo método da reação de combustão. (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (e) C4 e (f) C5 contêm respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu .....	51

Figura 4.2 –	Difratogramas referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos por meio do método Pechini. Teoricamente (a) P0, (b) P1, c) P2, (d) P3, (d) P4 e (f) P5 contêm respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu .....	55
Figura 4.3 –	Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ sintetizados pelo método da reação de combustão. (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (e) C4 e (f) C5 contêm respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu .....	60
Figura 4.4 –	Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ sintetizados por meio do método Pechini. (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4 e (f) P5 contêm, respectivamente, 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu .....	64
Figura 4.5 –	Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão .....	65
Figura 4.6 –	Distribuição dos diâmetros dos poros dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão .....	68
Figura 4.7 –	Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 obtidos por meio do método Pechini .....	69
Figura 4.8 –	Distribuição dos diâmetros dos poros dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 sintetizados por meio do método Pechini .....	71
Figura 4.9 –	Distribuição granulométrica dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão .....	73
Figura 4.10 –	Distribuição granulométrica dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 sintetizados por meio do método Pechini .....	74

Figura 4.11 – Atividade catalítica, na reação de PROX, dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da combustão ....	78
Figura 4.12 – Seletividade catalítica, à reação de PROX, dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da combustão.....	79
Figura 4.13 – Atividade catalítica, na reação de PROX, dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini .....	83
Figura 4.14 – Seletividade catalítica, à reação de PROX, dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini .....	86
Figura 4.15 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores C0, C1, C3 e C5, sintetizados por meio do método da reação de combustão .....	90
Figura 4.16 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores P0, P1, P3 e P5, sintetizados pelo método Pechini.....	92

### Símbolos e Abreviações

$\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  – Letras gregas (alfa, beta e gama, respectivamente) usadas para designar os ângulos entre os eixos cristalográficos (ângulos interaxiais) dos sistemas cristalinos.

$\emptyset_e$  = Coeficiente estequiométrico dos elementos (relação estequiométrica combustível/oxidante) utilizados no método de síntese da reação de combustão.

$\emptyset_m$  = Razão de mistura (relação combustível/oxidante na mistura) usada no método de síntese da reação de combustão.

$\emptyset$  = razão equivalente entre  $\emptyset_e$  e  $\emptyset_m$ . O valor de  $\emptyset$  pode ser  $> 1$ ,  $< 1$  ou  $= 1$ , dependendo do teor de combustível presente na mistura dos reagentes.

BET – Sigla representativa do modelo matemático desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller. Método utilizado para determinar características texturais de materiais porosos por meio da adsorção e dessorção de um gás, normalmente  $N_2$ , nas partículas do material analisado. Esta teoria é particularmente adequada para a determinação do valor da área superficial das partículas.

BJH – Sigla representativa do modelo matemático desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda. Método utilizado para determinar características texturais de materiais porosos por meio da adsorção e dessorção de um gás, normalmente  $N_2$ , nas partículas do material analisado. Esta teoria é particularmente adequada para a determinação do diâmetro e volume de poros.

IQ – Instituto de Química da UFBA.

PROX – Sigla representativa do processo químico catalítico de oxidação preferencial do CO. Este processo catalítico também é conhecido como processo de oxidação seletiva do CO, sendo assim conhecido também pela sigla SELOX.

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

WGSR – Sigla representativa do processo químico catalítico denominado de Water Gas Shift Reaction utilizado para a remoção do CO em fluxos de gás de síntese ( $H_2 + CO$ ).

# Capítulo 1

## 1.0 – INTRODUÇÃO

O gás natural é um hidrocarboneto resultante da decomposição de matérias orgânicas durante milhões de anos. É encontrado no subsolo, em rochas porosas isoladas do meio ambiente por uma camada impermeável. Em suas primeiras etapas de decomposição, a matéria orgânica produz o petróleo. Em seus últimos estágios de degradação, o gás natural. Por isso, é comum a descoberta do gás natural tanto associado ao petróleo quanto em campos isolados (gás natural não associado). Assim como ocorre no petróleo, a composição básica do gás natural são as moléculas de hidrocarbonetos (átomos de hidrogênio e carbono), no gás natural são encontradas em estado volátil e de baixa densidade. O gás natural transformou-se de sapo em príncipe na matriz energética mundial. No século XIX, nos Estados Unidos, era considerado um estorvo ao ser encontrado junto com o petróleo, pois exigia uma série de procedimentos de segurança que encareciam e complicavam as atividades de prospecção. No século XX, a partir dos anos 80, o consumo entrou em franca expansão e o gás natural transformou-se na fonte de energia de origem fóssil a registrar maior crescimento no mundo (Aneel, 2008).

O interesse pelo gás natural está diretamente relacionado à busca de alternativas ao petróleo e de fontes menos agressivas ao meio ambiente. Este comportamento resultou na intensificação das atividades de prospecção e exploração, particularmente entre os países em desenvolvimento. O resultado foi não só o aumento do volume, mas também a expansão geográfica das reservas provadas (são reservas cujos reservatórios estão em produção ou os fluidos nele contidos têm sua existência e capacidade de produzir comprovadas por testes). Até o ano 1970, essas reservas concentravam-se em poucas regiões, como América do Norte e antiga União Soviética (Aneel, 2008).

Fishtik et al. (2000) afirmam que em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é extremamente necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a obtenção de energia e uma dessas formas é a utilização do hidrogênio para a geração de energia elétrica através de células combustíveis, devido ao alto rendimento energético e à baixa emissão de poluentes ambientais, estes mesmos pesquisadores também relatam a existência de diferentes processos para produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários, também conhecidos como combustíveis fósseis. No entanto, estes pesquisadores afirmam veementemente que o combustível fóssil que apresenta maior viabilidade para produção do hidrogênio é o gás natural.

Para Pompermayer (2009), a geração de energia é fundamental para o desenvolvimento sócio-econômico de um país ou região. De alguma forma, está presente em toda a cadeia de produção, distribuição e uso final de bens e serviços. Igualmente importante é o papel da tecnologia no desenvolvimento equilibrado e sustentável dos vários setores da economia, principalmente o da geração de energia. Quanto mais se agrega conhecimento e tecnologia a um produto ou serviço, maior seu valor de mercado e seu benefício para a sociedade. Geram-se empregos qualificados, melhoram-se a distribuição de renda e a qualidade de vida das pessoas, dinamiza-se a economia e aumenta-se a soberania do país.

O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius em 1836, criou o termo catálise, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações de matérias-primas, que num determinado processo químico, fossem rápidas. Estas substâncias foram denominadas de catalisadores. Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo catalítico (Moreno, 1996).

De acordo com uma pesquisa realizada por Costa et al. (2002), a área de desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem recebido muita atenção. Isso porque a catálise é um processo que ocorre na superfície do sistema catalítico e, neste sentido, as elevadas áreas superficiais, apresentadas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu

volume, otimizam ao máximo os processos catalíticos heterogêneos. A referida pesquisa ainda concluiu que muitos métodos de síntese têm sido empregados nesta área no intuito de se produzir catalisadores constituídos por partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho.

Neiva (2007), concluiu que para aplicação em processos de catálise heterogênea, a forma de preparação do catalisador deve ser capaz de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes, ou seja, das cargas a serem processadas, aos centros hospedeiros dos sítios cataliticamente ativos. Segundo a conclusão deste trabalho, o método de preparação do catalisador exerce forte influência sobre as características estruturais formadas no material obtido.

Com base neste contexto, o objetivo deste trabalho de doutorado é desenvolver catalisadores de óxido de cério dopados com cobre do tipo  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  para serem aplicados especificamente na reação catalítica de oxidação preferencial do CO (PROX). Sintetizar os catalisadores com a composição mencionada por meio de dois métodos distintos de síntese de pós cerâmicos, reação de combustão e Pechini, bem como, avaliar a influência destes métodos de síntese sobre as características estruturais finais apresentadas pelos catalisadores e, sobretudo, sobre as performances catalíticas dos mesmos.

## 1.1 – JUSTIFICATIVA

O gás natural é considerado como o insumo mais adequado para a geração de hidrogênio de alta pureza e o uso energético do hidrogênio para diversos fins tem sido alvo de numerosas pesquisas mundo a fora que envolvem vultuosas quantias em dinheiro, pesquisas estas que não param de criar ramificações que por sua vez dão origem a outras no sentido de confirmar premissas ou otimizar processos já existentes, assim, torna-se muito atrativo o estudo de temas pertinentes a esse assunto de um modo geral. Existem incontáveis temas de estudos que envolvem as tecnologias de transformação do gás natural como um bem de consumo utilizado na geração de outro bem de consumo, neste caso, o hidrogênio. A questão de preservação ambiental no tocante a geração de energia, considerando a não emissão de partículas de carbono para a atmosfera, valoriza o estudo dessa temática (Almeida, 2008 e Aneel, 2008).

Com a descoberta do Pré-sal, no litoral brasileiro, existe a possibilidade de haver um volume incalculável de gás natural nessa área e isso pode representar uma grande oportunidade para uma nova política gasífera que busque disponibilizar para o Brasil a geração de grande quantidade de energia a preços competitivos. O gás natural tem potencial para se tornar um fator importante de industrialização e desenvolvimento (Almeida, 2008).

Esta proposta de trabalho foi motivada pela contribuição que os resultados da mesma poderão agregar a temática da sustentabilidade, isto é, os resultados deste trabalho poderão somar novas informações à literatura pertinente a questão do suprimento da demanda crescente por energia associado à preservação ambiental. Além destes aspectos, o fator de maior motivação para o desenvolvimento desta proposta é o desafio de sintetizar catalisadores, com composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , por meio de metodologias que levem a preparação completa destes materiais em uma única etapa, sem ser necessária a realização de uma etapa exclusivamente para se fazer a impregnação da espécie ativa sobre um suporte ou substrato catalítico, como se encontra comumente na literatura em relatos sobre síntese de catalisadores. O desenvolvimento deste trabalho de

doutorado fica justificado por sua relevância tanto no âmbito científico associado ao desenvolvimento de materiais para serem empregados em uma aplicação considerada nobre – a obtenção de um fluxo de hidrogênio de alta pureza, quanto no âmbito social dada a sua contribuição para o fortalecimento de políticas de geração de energia, de forma alternativa, por meio da utilização de um combustível limpo.

## 1.2 – OBJETIVOS

### 1.2.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver (sintetizar, caracterizar e analisar) catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  por meio de dois métodos de síntese distintos: reação de combustão e Pechini. Faz parte do objetivo deste trabalho avaliar a influência do método de síntese utilizado, bem como, do valor da concentração de Cu, sobre as características finais dos catalisadores obtidos, na forma de pó cerâmico, com relação ao valor da área superficial, tamanhos de partículas, dentre outras características estruturais e, sobretudo, com relação ao desempenho catalítico destes materiais ao serem empregados na reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Espera-se que os catalisadores desenvolvidos neste trabalho mostrem-se ativos e seletivos sob as condições reacionais as quais serão submetidos.

### 1.2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  por meio de dois métodos de síntese distintos: reação de combustão e Pechini. A concentração x do elemento dopante (cobre) assumirá valores distintos na estrutura da matriz hospedeira,  $CeO_2$ , para possibilitar a investigação da influência do valor desta concentração nas características estruturais e, principalmente, catalíticas dos materiais obtidos.
- Caracterizar os materiais catalíticos obtidos por meio das seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX) para identificação das fases formadas com utilização do método de Rietveld para refinar os dados de DRX obtidos e, assim, quantificar em detalhes as fases formadas nas estruturas

analisadas; análise química por meio da técnica EDX para determinação qualitativa e semiquantitativa da composição química dos catalisadores obtidos; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas unitárias; determinação de características texturais como área superficial, volume e diâmetro médio dos poros por meio da técnica de adsorção e dessorção de  $N_2$  utilizando os métodos BET e BJH e determinação da distribuição granulométrica e do diâmetro mediano dos aglomerados das partículas unitárias.

- Realizar testes catalíticos, em escala de bancada, para avaliar o desempenho dos catalisadores desenvolvidos no processo de oxidação preferencial do CO (PROX).

## Capítulo 2

### 2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Fundamentos de Catálise e Catalisador

A catálise pode ser definida como um fenômeno onde uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976). Em outras palavras, o catalisador acelera a ocorrência de uma reação química, o mesmo faz isso por meio da formação de vínculos entre as moléculas que devem reagir entre si; a reação catalítica, por sua vez, é um evento cíclico onde o catalisador atua e poderá ser recuperado na sua forma original no final do ciclo, ficando disponível para atuar no próximo ciclo de reação (Bowker, 1998).

Figueiredo & Ribeiro (1987) descrevem o mecanismo de ocorrência de um processo catalítico da seguinte forma, seja a reação  $R \rightarrow P$ , cuja velocidade é pequena ou desprezível. Em presença da substância X pode tornar-se possível um novo mecanismo reacional. Se o processo reacional é agora significativamente mais rápido, X é um catalisador. A reação catalítica é, pois, uma seqüência fechada de etapas elementares, análogas à propagação numa reação em cadeia. O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reacional. Em consequência desta definição poderia supor-se que a duração de catalisador seria ilimitada. Na prática tal não se verifica, para isto concorrem várias formas de desativação. Contudo, o tempo de vida de um catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do tempo reacional.

Desta forma, para Figueiredo & Ribeiro (1987), a introdução do catalisador no sistema proporciona, portanto, um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade.

Em geral, a partir dos mesmos reagentes haverá várias reações termodinamicamente possíveis. Por exemplo, considerando-se os vários processos que e se baseiam no gás de síntese ( $H_2 + CO$ ), verifica-se que catalisadores diferentes originam produtos diferentes. Em cada caso, o catalisador favorece uma entre várias reações possíveis. Esta propriedade do catalisador designa-se por seletividade.

O termo seletividade é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações simultâneas, pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis.

A seletividade pode exprimir-se como:

$s = \text{velocidade de formação do produto desejado} / \sum \text{velocidades de formação dos produtos secundários}$

embora seja as vezes definida em termos de um rendimento relativo:

$s' = \text{velocidade de formação do produto desejado} / \text{velocidade de conversão do reagente}$

Como é óbvio, as condições operatórias (concentrações dos reagentes e principalmente a temperatura) afetam a seletividade, já que as velocidades das várias reações envolvidas são em geral funções diferentes. Por outro lado, os tamanhos das partículas e dos poros do catalisador podem afetar a seletividade quando houver limitações difusionais.

No entanto, é a formulação do catalisador que determina fundamentalmente a sua seletividade intrínseca. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, pode-se definir as condições em que o catalisador deverá ser submetido para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação em particular. Os fatores que determinam a seletividade intrínseca do catalisador são de natureza eletrônica e geométrica.

Para o fator eletrônico, a força da ligação de adsorção química, que é governada pelas características eletrônicas dos átomos envolvidos – se muito fraca, não há adsorção; se muito forte, a dessorção é lenta (Princípio de Sabatier). Para os fatores geométricos, (a) quando os centros ativos isolados da superfície, a reação exige um número de centros de coordenação (possíveis livres de ligações) por átomo superficial; (b) quando o centro ativo é um conjunto de vários átomos superficiais adjacentes (“*ensemble*” ou multiplete”) a reação exige um tamanho mínimo deste conjunto; (c) o centro ativo poderá ainda ter que satisfazer determinadas condições químicas para que a reação seja específica ou seletiva, isto é, capaz de produzir preferencialmente um entre vários produtos possíveis.

Tomando-se cada vez mais importante melhorar a seletividade dos catalisadores industriais, não é admirável que este assunto tenha vindo a merecer atenção crescente dos pesquisadores.

A atividade do catalisador é outra propriedade importante, a mesma é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. Para comparar as atividades de vários catalisadores com relação a uma dada reação podem determinar-se as velocidades nas mesmas condições de temperatura e concentração,  $r(T_0, C_0)$ . É, no entanto mais prático determinar a chamada “temperatura isocinética”, isto é, a temperatura para a qual se obtém a mesma velocidade de reação,  $r_0$ . O catalisador mais ativo será aquele em presença do qual se consegue  $r_0$  à temperatura mais baixa.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea. Nesse último caso, a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área respectiva. Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos reacionais se distribuem por uma ou mais fases fluidas.

Ainda segundo Figueiredo & Ribeiro (1987), a atividade de um catalisador pode exprimir-se pela velocidade da reação que ele catalisa, embora outras medidas de atividade relativa sejam por vezes usadas, por exemplo: (a) a temperatura necessária para atingir uma conversão fixada; (b) a temperatura necessária para obter uma dada especificação do produto; (c) a conversão obtida

em condições pré-fixadas das variáveis processuais; (d) o tempo de contato para o qual se obtém, com um dado reator, uma conversão pré-fixada; (e) constantes cinéticas.

Em geral, os catalisadores sofrem perda de atividade ao longo de sua vida útil, a desativação. Uma medida absoluta da atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo por cada centro ativo, contudo, é geralmente difícil determinar inequivocadamente o número de centros ativos do catalisador.

A formulação do catalisador é também o fator mais importante que determina a sua atividade intrínseca. É importante ressaltar que, em geral, quanto mais ativo for o catalisador, menos seletivo ele é.

A seleção das espécies ativas faz-se não só em função das reações que se quer catalisar, mas também tomando em consideração as possíveis reações que podem acontecer simultaneamente e que precisam ser evitadas.

Em particular, é necessário saber quais as ligações das moléculas reagentes que devem ser quebradas e quais não convém ativar. É importante observar ainda que, nas condições do processo, as espécies catalíticas podem existir no estado livre (metais) ou combinado (óxidos, sulfetos, cloretos, etc.). No caso dos catalisadores metálicos, verifica-se que a velocidade de certas reações é independente do tamanho, forma e outras características dos cristalitos, sendo proporcional apenas ao número total de átomos metálicos expostos aos reagentes. Tais condições dizem-se insensíveis à estrutura, ou fáceis. Em outros casos, a reação é sensível ao detalhe estrutural da superfície – reações sensíveis à estrutura, ou exigentes.

Outra propriedade muito importante em um catalisador é a estabilidade. Esta propriedade é fundamental para que o catalisador tenha uma vida útil longa, e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos processos de desativação, entre os quais está a sinterização. Com efeito, se os íons constituintes de um sólido tiverem mobilidade suficiente, podem ocorrer processos que tendem a diminuir a sua energia superficial, como por exemplo: (a) alterações da forma das partículas; (b) coalescência das partículas pequenas formando partículas maiores, de menor razão área/volume.

Para impedir a sinterização do catalisador com a conseqüente diminuição da atividade e seletividade, suporta-se a fase ativa sobre um material refratário. O refratário pode constituir apenas um suporte, isto é, uma superfície sobre a qual se distribuem os cristais da fase ativa (exemplo: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou pode ser usado sob a forma de uma dispersão fina que, colocada entre as partículas da espécie ativa, evita a coalescência dos seus cristais. Neste último caso, o volume da fase ativa é geralmente superior ao do refratário, que é denominado de estabilizador. Por outro lado, é frequentemente inevitável que o catalisador sofra uma desativação mais ou menos rápida, podendo em certos casos recuperar-se total ou parcialmente a sua atividade inicial após ser submetido a um processo de regeneração do catalisador. A maior ou menor facilidade com que o catalisador se presta a esta operação é uma das propriedades que podem determinar o sucesso ou o insucesso do processo catalítico (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

Para Thomas & Thomas (1997), os catalisadores são a locomotiva de transformações químicas na indústria, pois aproximadamente 85-90% dos produtos oriundos de indústrias químicas são obtidos por meio de processos catalíticos. Ainda segundo os pesquisadores mencionados, os catalisadores são indispensáveis nas seguintes áreas industriais: i) produção de combustíveis para meios de transporte, em geral; ii) produção de produtos químicos para venda no varejo ou no atacado em todos os ramos da indústria química; iii) preservação do meio ambiente por meio do combate à poluição, minimizando a formação de produtos indesejáveis.

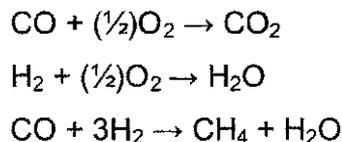
O catalisador oferece a ocorrência de um mecanismo alternativo e energeticamente favorável em comparação às reações não catalíticas, tornando possível, portanto, que determinados processos sejam realizados sob condições industriais de temperatura e pressão bem mais viáveis economicamente (Somorjai, 1994).

## 2.2 – Reação de Oxidação Preferencial do CO (PROX)

A reforma catalítica de hidrocarbonetos seguida pelo processo WGS (Water Gas Shift Reaction) são comumente usados para a produção de um fluxo de hidrogênio de alta pureza, o qual normalmente é destinado à alimentação de células combustíveis, o mesmo fluxo de hidrogênio obtido pode ser usado

como combustível para automóveis (Song, 2002). No entanto, o fluxo de hidrogênio obtido como produto do processo catalítico WGSR normalmente apresenta-se contaminado com uma concentração de CO que pode variar entre 0,5 e 1%. Essa concentração de CO encontrada no fluxo de hidrogênio oriundo do processo WGSR é suficiente para envenenar o ânodo do eletrodo da célula combustível, que normalmente é constituído pelo metal nobre Pt, com o envenenamento do ânodo, a operação da célula combustível é interrompida. Em virtude desta hiper sensibilidade do eletrodo, a presença do CO deve ser mantida abaixo de 10 ppm para anodos de Pt e abaixo de 100 ppm para anodos constituídos por ligas metálicas (Shore et al., 2003).

Diferentes métodos para remoção do CO em fluxos de hidrogênio têm sido estudados, incluindo os métodos de purificação por meio de membranas metálicas, metanação do CO e reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Entre estes métodos, a reação de oxidação preferencial do CO tem sido considerada como o método mais eficiente para este objetivo. Neste método, as três seguintes reações ocorrem:



A última reação, a qual é chamada de metanação, não é interessante nesse processo e deve ser evitada, pois ela consome uma grande e valiosa quantidade de hidrogênio que deveria ser aproveitada como produto da reação de PROX (Takenaka et al., 2004; Avgouropoulos et al., 2001).

A reação de oxidação preferencial, PROX, também conhecida como reação seletiva, SELOX, é um processo constituído por uma reação exotérmica e o termo preferencial quer dizer que esta reação pode ser realizada na presença de hidrogênio, sem que o mesmo seja oxidado a H<sub>2</sub>O (Goerke et al., 2004). A reação de oxidação preferencial do CO é atualmente muito usada na purificação de fluxos de H<sub>2</sub> contaminados com CO, devido à simplicidade dessa reação a mesma é adequada para operações de grande ou pequeno porte (Manasilp & Gulari, 2002).

Um esquema representativo de como ocorre a oxidação preferencial do CO sobre um dos sistemas catalíticos mais interessantes para esse tipo de reação está ilustrado na Figura 2.1.

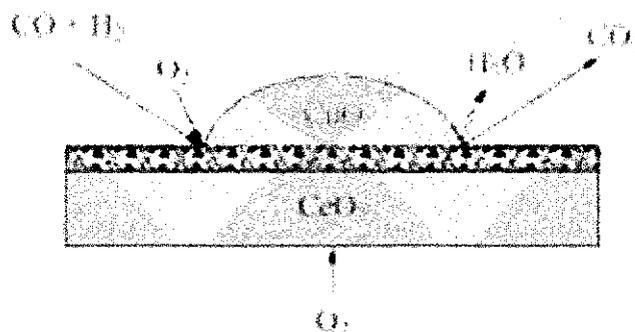


Figura 2.1 – Esquema representativo da ocorrência da oxidação preferencial do CO sobre o sistema catalítico CuO/CeO<sub>2</sub> (Liu et al., 2008).

O desenvolvimento de catalisadores eficientes para aplicação na reação de oxidação do CO se tornou um tópico de pesquisa importante nos últimos anos devido a sua nobre aplicação na obtenção de um fluxo de H<sub>2</sub> de alta pureza, que pode ser usado inclusive para abastecer células combustíveis. A reação de oxidação preferencial do CO com fluxo de oxigênio, isto é a reação de PROX, é o método mais simples, mais eficiente e o mais usado para a remoção de CO em fluxos de gases ricos em H<sub>2</sub>. Para um catalisador ser considerado eficiente para aplicação na reação de PROX, ele deve atender a três importantes requisitos: (i) alta taxa de oxidação, (ii) alta seletividade com relação as moléculas de H<sub>2</sub> presentes no fluxo gasoso e (iii) alta estabilidade durante o tempo da reação (Avgouropoulos & Ioannides, 2003).

Vários estudos têm sido conduzidos no sentido de formular catalisadores eficientes e altamente seletivos a base de diferentes metais nobres (incluindo Au e Ag) para aplicação na reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Na prática, porém, ainda é muito comum a formulação de catalisadores, para

aplicação em PROX, a base do elemento Pt devido a suas propriedades que levam a uma excelente seletividade, tornando-se ideal para este tipo de reação (Luengnaruemitchai et al., 2005).

Além da reação de oxidação preferencial do CO existe outro método de purificação de fluxos de H<sub>2</sub>, onde a concentração do CO contaminante é reduzida para níveis de ppm, que é o método de purificação por meio de membranas ou separação por membranas. No entanto, este método é baseado na difusão do hidrogênio a alta ou baixa temperatura, é caro e exige alta pressão (Amphlett et al., 1996). Desta forma, a reação catalítica de oxidação preferencial do CO (PROX) é o método mais promissor, simples e de menor custo (Manasilp & Gulari, 2002).

### 2.3 – Sistemas Catalíticos Constituídos por CuO/CeO<sub>2</sub>

Materiais baseados em óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) são muito investigados por suas propriedades estruturais e químicas, comportamento de redução, alta capacidade de armazenar e permitir grande mobilidade do oxigênio em sua estrutura atômica e por suas interessantes interações com outros metais depositados sobre sua estrutura (Kašpar et al., 2000). Pesquisas divulgadas na literatura afirmam que o óxido de cério, também conhecido como céria, é um material sólido de cor amarela pálida devido às presenças do O<sup>2-</sup> e do Ce<sup>4+</sup> e é denominado, nestas pesquisas, como um material sólido cristalino de estrutura tipo fluorita (CaF<sub>2</sub>). Este óxido é constituído por uma estrutura cristalina cúbica de face centrada como mostra o esquema da sua célula unitária apresentado na Figura 2.2. A célula unitária do óxido de cério pode ser considerada como um cubo simples, no qual, as posições centrais das faces, bem como, as posições dos vértices são ocupadas pelos íons Ce<sup>4+</sup> (Sohlberg et al., 2001; Tan et al., 2011).

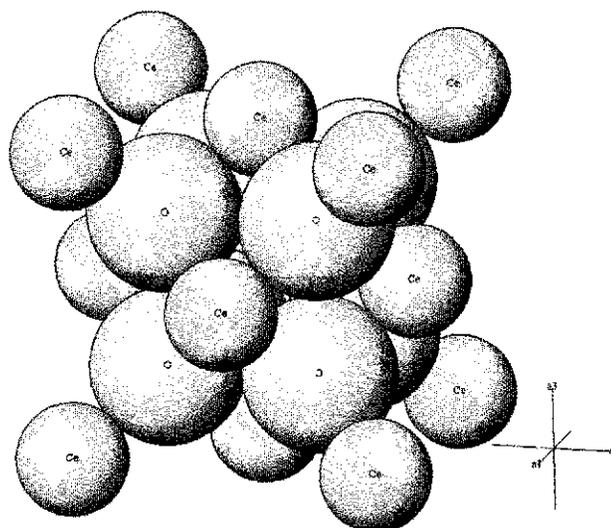


Figura 2.2 – Célula unitária da estrutura do óxido de cério com simetria cúbica de face centrada (Katsuhiko, 2011).

A peculiar propriedade redox da céria ( $\text{CeO}_2$ ) e a sua excelente estabilidade térmica conferem a este óxido uma reatividade sem igual para suportar catalisadores metálicos (Trovarelli, 2002).

Foi descoberto que a céria apresenta várias ordens de magnitude a mais no que se refere à atividade catalítica, quando comparada com outros óxidos metálicos utilizados como suportes catalíticos para vários tipos de reações redox, devido a sua alta capacidade de armazenar oxigênio (Flytzani-Stephanopoulos et al., 2001).

Kandoi et al. (2004) afirmam que o Cu misturado ao óxido de cério forma um catalisador muito promissor para PROX e que outros sistemas catalíticos têm sido estudados para aplicação em PROX, incluindo catalisadores bimetálicos tais como PtSn e PtAu e outros catalisadores combinados de Ru, Rh e Pd. Todavia, este trabalho enfatiza que o catalisador mais tradicional ou clássico para PROX é à base de Pt. No entanto, esse mesmo estudo mostra que dentre todos estes

metais mencionados, o Au e o Cu são os mais indicados para aplicação em PROX por apresentarem performances superiores aos demais.

O sistema catalítico representado pela associação de CuO-CeO<sub>2</sub> resulta em uma alta seletividade e uma considerável estabilidade térmica quando comparado a sistemas catalíticos destinados a PROX que envolvem metais nobres como Pt e Au (Marbán & Fuertes, 2005). A facilidade que o cério apresenta em se oxidar mudando de Ce (III) para Ce (IV) e alta capacidade que o óxido de cério apresenta para armazenar oxigênio e as suas boas propriedades redox certamente contribuem para a boa performance catalítica desse material na reação de oxidação preferencial do CO, outro fator que certamente favorece a reação de PROX são as vacâncias de oxigênio que são geradas entre as interfaces destas duas fases CuO-CeO<sub>2</sub>. A elevada atividade apresentada pelo CeO<sub>2</sub> em processos catalíticos de oxidação está relacionado à grande disponibilidade de oxigênio presente na superfície deste material, bem como na sua habilidade em transferir o oxigênio da sua estrutura para a fase gasosa envolvida no processo em uma larga faixa de valores de temperatura (Shan et al., 2003; Manzoli et al., 2005; Bae et al., 2005; Sedmak et al., 2003; Machida et al., 2008).

A literatura descreve tanto o desenvolvimento de catalisadores a base de metais nobres (Au, Pt e Ru) quanto o desenvolvimento de catalisadores de CuO-CeO<sub>2</sub> para PROX. Catalisadores a base de Au são ativos em baixas temperaturas (~80°C), porém suas atividades são seriamente afetadas com relação a sua seletividade com a presença do CO<sub>2</sub> e com excesso de H<sub>2</sub>O em fluxos de gás ricos em hidrogênio (Avgouropoulos et al., 2002). Catalisadores de Pt e Ru a valores médios de temperatura (~140°C), por outro lado, apresentam seletividade a oxidação do CO relativamente baixa (< 50%) (Manalsilp & Gulari, 2002; Han et al., 2004). Desta forma, comparativamente, catalisadores de CuO-CeO<sub>2</sub>, tem a vantagem do baixo custo e seletividade satisfatória (Chung & Yeh, 2008).

Dentre os sistemas catalíticos que envolvem metais não nobres, o sistema catalítico CuO-CeO<sub>2</sub> tem sido apontado como o melhor candidato para a reação de remoção preferencial do CO em combustíveis fósseis reformados. Este sistema é capaz de operar na reação de PROX em uma larga faixa de temperatura 100-200°C com alta seletividade. Além de serem estáveis nas condições reacionais do processo de PROX e são capazes de tolerar elevadas

concentrações de CO<sub>2</sub> (produzido na reação de PROX) e de H<sub>2</sub>O. Comparados aos tradicionais catalisadores destinados a PROX baseados em Pt, o sistema CuO-CeO<sub>2</sub> exibe atividade e seletividade superiores. Comparado aos catalisadores de ouro, o sistema CuO-CeO<sub>2</sub> é menos ativo, porém são mais seletivos e estáveis. O bom desempenho catalítico desse sistema é explicado na literatura pela forte interação que existe entre o óxido de cério usado como suporte e uma boa dispersão do cobre sobre a céria, a dispersão provavelmente é feita na forma de clusters de óxido de cobre (Avgouropoulos & Ioannides, 2003; Avgouropoulos et al., 2002; Avgouropoulos et al., 2005; Avgouropoulos & Ioannides, 2007; Qi & Buelte, 2006).

Os sistemas catalíticos formados pela associação de CuO-CeO<sub>2</sub> resultam em processos altamente ativos e seletivos e também são muito interessantes do ponto de vista econômico (Cheekatamarla et al., 2005; Martínez-Arias et al., 2005). As performances dos catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub> são fortemente dependentes do método pelo qual foram preparados, diferentes metodologias de preparação são descritas na literatura, todas permitindo a obtenção de estruturas contendo quantidades de óxido de cobre facilmente redutíveis e muito bem dispersas sobre a superfície da céria (Avgouropoulos et al., 2005; Liu et al., 2006; Harrison et al., 2000). O forte efeito sinérgico entre o cobre e o óxido de cério tem sido relatado como o responsável pela alta atividade deste sistema catalítico quando comparado a sistemas catalíticos de cobre suportados em outros óxidos metálicos (Mariño et al., 2005).

#### **2.4 – Métodos de Síntese de Catalisadores na Forma de Pó Cerâmico**

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e neste sentido, as altas áreas superficiais, apresentadas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vem a ser de crucial importância para o processo catalítico heterogêneo. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir materiais cerâmicos na forma de pó constituídos por partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Para aplicação em

processos catalíticos, a forma de obtenção destes materiais cerâmicos na forma de pó deve também ser capaz de gerar uma porosidade tal nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso das espécies ativas aos centros de deposição de forma que estas possam desempenhar sua atividade catalítica satisfatoriamente (Papavasiliou et al., 2006).

A maioria dos catalisadores industriais formados por metal-suporte são usualmente preparados por impregnação dos óxidos refratários, usados como suporte; a impregnação normalmente é feita em soluções de sais metálicos seguida por tratamentos térmicos. No entanto, no tratamento térmico que segue a impregnação, uma grande quantidade de poros é comumente obstruída pelas partículas das fases ativas, isso acarreta subseqüentes decréscimos do valor da área superficial destes materiais (Trong On et al., 2001; Taguchi & Schüth, 2005).

Segundo Prasad & Rattan (2010), diversos métodos de síntese distintos têm sido utilizados para a preparação de catalisadores a base de CuO-CeO<sub>2</sub>. Nesta mesma pesquisa estão apresentadas as referências encontradas na literatura pertinentes a obtenção de catalisadores a base de CuO-CeO<sub>2</sub> por meio dos seguintes métodos de síntese: impregnação húmida, co-impregnação, deposição por precipitação, co-precipitação de Cu e Ce, gelificação com uréia, reação de combustão, sol-gel com ácido cítrico, solvotérmico, quelação ou complexação dos cátions metálicos, condensação com gás inerte (IGC), eletrodeposição, vaporização a laser e condensação controlada, impregnação de átomos de metais solvatados, método da lixiviação, método auxiliado por surfactante e, por fim, o método da síntese combinatória de óxidos metálicos misturados.

Além dos métodos de síntese supracitados para o desenvolvimento de óxidos metálicos na forma de pós cerâmicos, a literatura apresenta um método de síntese de óxidos metálicos denominado de método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. A seguir, estão apresentados os princípios de execução dos dois métodos de síntese empregados neste trabalho, são eles: método da reação de combustão e método Pechini.

### 2.4.1 – Método da Reação de Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reação exotérmica é usada para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (Jain et al., 1981). O método é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos. Pode-se também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (Kiminami et al., 2000).

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente redutor. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantido uma excelente homogeneização da solução. Os nitratos metálicos reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco, e geralmente cristalino. Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a uréia geralmente ocorre através de auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar na aparência de uma chama, que pode alcançar temperaturas elevadas, superiores a  $1000^\circ\text{C}$  (Jain et al., 1981).

Além da uréia, vários outros combustíveis têm sido usados na síntese por combustão de óxidos cerâmicos mistos e puros, tais como a triazina tetraformol (TFTA,  $C_4H_{16}N_6O_2$ ), hidrazida maléica ( $C_4H_4N_2O_2$ ) e carbohidrazida ( $CO(N_2H_3)_2$ ). Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na capacidade de “redução de pó” e na quantidade de gases por eles gerados, fatores que obviamente afetam o produto da reação. A uréia tem a mais baixa redução de pó (valência total +6) e produz um pequeno volume de gases (4 mol/mol de uréia). As vantagens de se usar a uréia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos. Utilizando-se teor de uréia em excesso na reação, os gases gerados são liberados mais rapidamente e com maior dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização, evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento de partículas (Segadães et al., 1998).

No campo de propelentes e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura  $\emptyset_m$  (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente  $\emptyset$  e coeficiente estequiométrico dos elementos  $\emptyset_e$ . A deficiência ou excesso, de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\emptyset = \emptyset_e / \emptyset_m$$

Onde  $\emptyset_e$  é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de  $\emptyset > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível; para  $\emptyset < 1$  a mistura é rica em combustível; e  $\emptyset = 1$  para sistemas misturados estequiometricamente (Jain et al, 1981).

Segundo Jain et al. (1981), a expressão que define  $\emptyset$  não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, é necessário

outro parâmetro,  $\emptyset_e$ , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\emptyset_e = \text{composição em elementos oxidantes} / \text{composição em elementos redutores}$$

ou

$$\emptyset_e = \sum (\text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}) / (-1) \sum (\text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência})$$

Como podemos observar nas equações acima, coeficiente  $\emptyset_e$  considera tanto o peso como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando  $\emptyset = \emptyset_e = 1$ . Então, o cálculo de  $\emptyset_e$  pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante, em misturas com excesso ( $\emptyset_e < 1$ ) ou com deficiência de combustível ( $\emptyset_e > 1$ ).

Com a intenção de simplificar um método já existente na literatura, Jain et al., (1981), propuseram um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível (reductor) e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando as valências calculadas forem iguais. Desta forma, podemos concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como podemos observar nas equações abaixo:

$$\emptyset_e = 1 = \sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência}) / (-1) \sum (\text{coef. dos elementos redutores} \times \text{valência})$$

$$\sum (\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do reductor} \times \text{valência}) = 0$$

Para a resolução dos cálculos das equações anteriores, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é

considerado um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio apresenta valência zero, visto o mesmo ser considerado inerte na reação.

Jain et al. (1981), demonstraram que na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculados a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação quando se tem uma mistura estequiométrica. A exploração destes conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma. Estas condições influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização (Fumo, 1997).

Segundo Manoharan & Patil (1992), o mecanismo das reações de combustão pode ser resumido nos seguintes passos:

I. Fusão de nitratos e da uréia, com eliminação das umidades de hidratação.

II. Decomposição da uréia em biureto e  $\text{NH}_3$  a  $240^\circ\text{C}$  e do biureto em ácido cianúrico  $(\text{HNCO})_3$  a  $360^\circ\text{C}$  e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio.

III. Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos, formado uma chama com temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  (aproximadamente), garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxonitroso dos íons metálicos.

#### **2.4.2 – Método Pechini**

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini tem sido muito investigado no intuito de melhorar as características dos pós, uma vez que permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso de estequiometria, boa sinterabilidade e controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós

(Kakihana et al., 1998). Pechini (1967), desenvolveu este método de síntese química baseado em poliésteres a partir de citratos que levam à formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado, usando ácidos hidrocarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico), e um álcool polihidróxi, como o etileno glicol.

Esta técnica oferece uma metodologia, na qual, uma vasta gama de óxidos metálicos pode ser sintetizada por meio da formação de uma resina que, por sua vez, apresenta uma viscosidade tal que impede que ocorram precipitações no sistema (Kakihana et al., 1998; Singh et al., 2007). O alto grau de controle da composição do material a ser sintetizado, oferecido por este método, tem a tornado preferível para alguns pesquisadores quando se trata de estudos relacionados a análises de efeitos provocados por mudanças sutis na composição de certos materiais cujas aplicações são sensíveis a mudanças na sua composição, por mais leves que estas sejam, como é o caso de materiais constituídos por óxidos metálicos que apresentam propriedades elétricas destinados a sistemas de alta tecnologia (Kessler et al., 2006; Shimidt, 2006).

O mérito maior desse método é obter um precursor polimérico homogêneo, composto de moléculas poliméricas ramificadas em que os cátions se encontram uniformemente distribuídos e com a mesma estequiometria dos metais constituintes nos óxidos finais (Lessing, 1989).

O esquema da reação entre o íon metálico ( $M^{2+}$ ) e o ácido cítrico está apresentado na Figura 2.3.

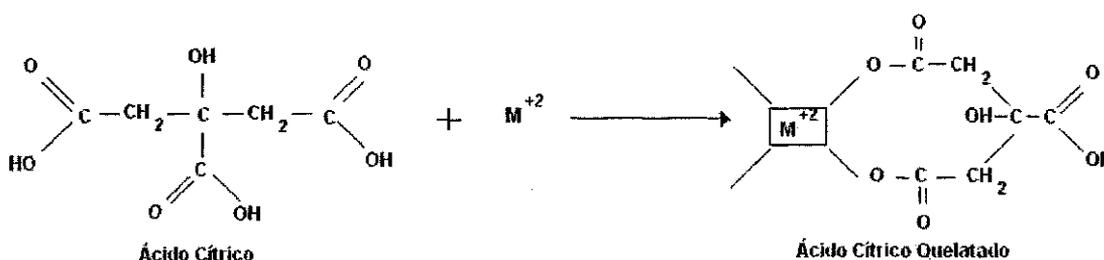


Figura 2.3 - Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico) (Leite et al., 1995).

A reação química entre o ácido cítrico quelatado e o etileno glicol provocam reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. Uma representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação pode ser observada na Figura 2.4 (Leite et al., 1995).

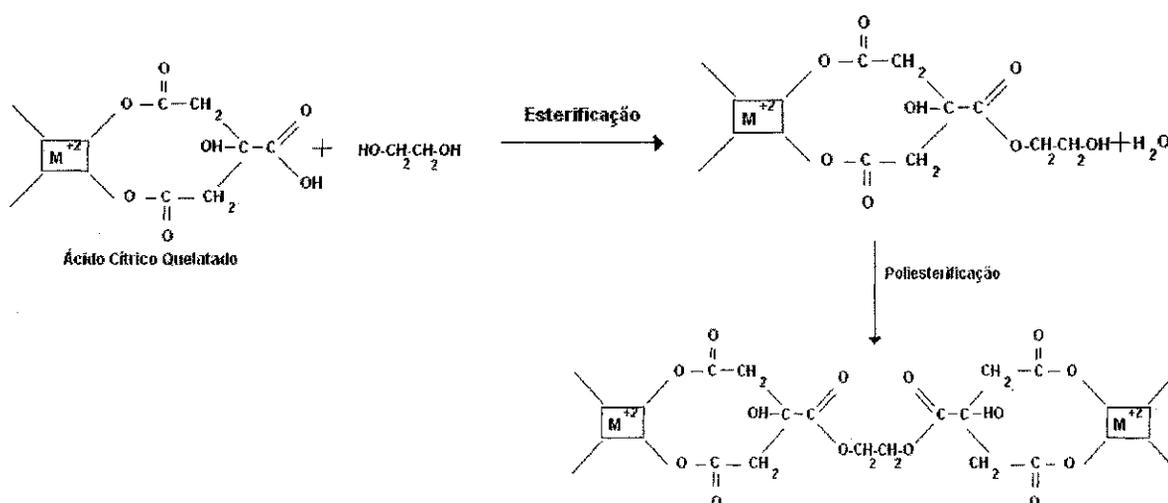


Figura 2.4 – Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação (Leite et al., 1995).

A partir do momento em que se aquece a resina polimérica a um valor de temperatura superior a 300°C, tem-se início a quebra das ligações do polímero com conseqüente expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO. Após a decomposição forma-se o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise é desagregado e calcinado em temperaturas relativamente baixas, produzindo óxidos particulados finos combinados quimicamente e com boa estequiometria (Leite et al., 1995; Gama, 2000).

## 2.5 – O Hidrogênio e suas Propriedades

O hidrogênio é o elemento mais leve da tabela periódica, sua densidade é igual a 1/14 em relação ao ar. O hidrogênio foi o primeiro elemento formado, isto é, foi formado com o universo a partir do Big Bang, e desta forma representa 90% dos átomos constituintes do universo, o restante é constituído principalmente por hélio. Por reações de fusão nuclear, o hidrogênio formou subseqüentemente os elementos mais pesados, e pode deste modo ser considerado como seu antepassado comum, isto é, muitos cientistas acreditam que o hidrogênio foi à fonte de todos os demais elementos. O hidrogênio é o constituinte das estrelas. A cada segundo, 600 milhões de toneladas de hidrogênio são convertidas em hélio só por fusão nuclear, lançando quantias enormes de energia, provendo assim a luz e o calor que tornam a vida possível no planeta Terra. O hidrogênio além de ser o elemento mais abundante é um dos mais difundidos na Terra e devido a sua alta reatividade este elemento combina-se facilmente com os outros elementos. Desta forma, na natureza, o hidrogênio é quase sempre encontrado combinado com outros elementos, nunca encontrado isolado. Em todas as molécula de água ( $H_2O$ ), cobrindo 70% da superfície de Terra, dois átomos de hidrogênio são presos a um átomo de oxigênio. O hidrogênio também pode ser encontrado em hidrocarbonetos como também em todos os organismos vivos, animais ou vegetais (Olah et al., 2006). Na Tabela 2.1 estão apresentadas algumas das propriedades do hidrogênio molecular ( $H_2$ ). O hidrogênio molecular consiste de dois átomos de hidrogênio, ligados entre si pelo compartilhamento de elétrons, por ligação covalente. Cada átomo de hidrogênio é composto por um próton e um elétron.

Tabela 2.1 – Algumas propriedades do hidrogênio molecular (Olah et al., 2006).

Fórmula Química	H <sub>2</sub>
Massa Molecular	2,0159
Aparência	incolor e inodoro
Ponto de Fusão	-259,1°C
Ponto de Ebulição	-252,9°C
Densidade a 0°C	0,09 Kg/m <sup>-3</sup>
Densidade no estado líquido – 253°C	70,8 Kg/m <sup>-3</sup>
Temperatura de Autoignição	520°C
Limite de inflamabilidade no ar	4 – 74%
Limite de explosão no ar	15 – 59%
Energia de Ignição	0,005 milhões de calorías

Tão difundido, o hidrogênio não é encontrado em sua forma livre na Terra e, sendo assim, precisa ser extraído de outras substâncias para ser usado como combustível na produção de energia. Uma quantia significativa de energia deve primeiramente ser gasta para produzir hidrogênio, que está presente em substâncias como a água ou hidrocarbonetos, a fim de ser finalmente usado como combustível. O hidrogênio é deste modo apenas um portador de energia e não uma fonte de energia primária. Algumas de suas características físicas, porém, não são bem apropriadas para este propósito, especialmente como um combustível que possa ser facilmente transportado. Paradoxalmente, atualmente existe grande interesse no hidrogênio exatamente para este uso. A leveza do hidrogênio (o mais leve de todos os elementos da tabela periódica) representa um impedimento para seu armazenamento, transporte, e uso em sua forma gasosa. Por ser um gás volátil, só pode ser condensado para o estado líquido em valores de temperatura muito baixos. O hidrogênio também pode promover surgimentos de chamas ou explosões quando em contato com o ar, e por isto, deve ser lidado com cuidado significativo (Olah et al., 2006).

Hoje, a maior parte do hidrogênio é usado em grande escala como um insumo na indústria química e petroquímica; para produzir principalmente amônia

e uma larga variedade de substâncias químicas. Suas utilizações também incluem as indústrias metalúrgicas, eletrônicas e farmacêuticas. Pode ser utilizado também como um propulsor para foguetes e ônibus espaciais, mas o hidrogênio ainda hoje está raramente utilizado como um combustível. As indústrias que necessitam consumir hidrogênio como combustível freqüentemente constroem em suas instalações sua própria unidade de produção de hidrogênio para assegurar provisão e segurança, evitando também dificuldades no transporte. Conseqüentemente, o mercado de hidrogênio é atualmente um mercado considerado pequeno. Para cobrir as necessidades atuais, mais ou menos 50 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas anualmente no mundo, isso representa menos de 2% da demanda mundial de energia. Se o hidrogênio fosse usado como a fonte principal de energia do planeta, isso iria implicar em investimentos enormes para aumentar a capacidade de produção e seria necessário estabelecer uma infra-estrutura adequada para armazenamento e distribuição deste hidrogênio. O hidrogênio deve primeiro ser fabricado antes de poder ser usado como um combustível. Atualmente, quase 96% do hidrogênio gerado no mundo são produzidos a partir de combustíveis fósseis (Hoffmann, 2002).

O hidrogênio é descrito por muitos pesquisadores como o principal combustível para suprimento da necessidade mundial de energia futura. A idéia soa bastante simples: considerando que o hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, ele poderá ser usado como um combustível para geração de energia elétrica por meio de processos limpos como as células combustíveis ou utilizado como combustível ecologicamente correto para automóveis ou ainda como combustível limpo para aquecedores de ambientes domésticos ou de trabalho etc (Olah et al., 2006).

## **2.6 – A Crescente Necessidade da Extração de Hidrogênio dos Hidrocarbonetos**

Hidrocarbonetos são substâncias formadas por moléculas constituídas por combinações de carbono e hidrogênio. O metano, o hidrocarboneto de molécula mais simples ( $\text{CH}_4$ ), é o componente majoritário na composição do gás natural, na



O hidrogênio pode ser obtido a partir de hidrocarbonetos por meio da reforma ou oxidação parcial destes. Comparado com outros combustíveis fósseis, o gás natural é o mais apropriado insumo para produção de hidrogênio por causa de sua disponibilidade para este fim comparado ao petróleo, e também por possuir o hidrogênio uma relação mais alta com o carbono que minimiza a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido como um subproduto. O metano pode ser convertido em hidrogênio por meio da reforma a vapor ou a seco ou ainda por meio da oxidação parcial, ou por ambos os processos realizados em seqüência (reforma autotérmica). A reforma a vapor é considerada o método preferido, correspondendo a 50% dos processos mundial de conversão do gás natural para produção do hidrogênio, este percentual chega a mais de 90% nos Estados Unidos. Neste processo, o gás natural (metano) reage com água na forma de vapor na presença de um catalisador metálico em um reator em condições de temperatura e pressão elevadas para formar uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio como produto da reação, esta mistura produto é denominada de gás de síntese. Em um processo catalítico posterior ao processo de reforma, o fluxo de hidrogênio contaminado com CO deverá ser oxidado para produção de CO<sub>2</sub> e hidrogênio como produtos. Nesta purificação, o hidrogênio é recuperado, enquanto o subproduto CO<sub>2</sub> é geralmente volatilizado direcionado-se para a atmosfera. No futuro, porém, este CO<sub>2</sub> deverá ser capturado e isolado, obedecendo a medidas de proteção ambiental que defendem o controle ou combate do aquecimento global. O conceito de produção de hidrogênio a partir do petróleo, embora estabelecido, não é atraente a longo prazo, pois, não supriria a demanda mundial de energia em virtude da escassez das reservas de petróleos. Com as maiores reservas comparadas a todos outros combustíveis fósseis, o carvão poderia fornecer significativas quantidades de hidrogênio, a tecnologia atual para alcançar esta meta é denominada ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC). Neste processo, como na reforma do metano, o carvão é gaseificado por oxidação parcial em temperatura alta e pressão. O gás de síntese gerado, numa mistura contendo principalmente CO e H<sub>2</sub> (também CO<sub>2</sub>), deve ser submetido a processos catalíticos subsequentes para tratar o CO e assim purificar o fluxo de hidrogênio. Porém, devido ao fato do carvão apresentar uma baixa relação hidrogênio/carbono, o processo de obtenção de hidrogênio a partir do

carvão produziria muito mais CO<sub>2</sub> que por meio do metano ou até mesmo do petróleo. A energia necessária para processos de captura ou seqüestro de CO<sub>2</sub> é considerado muito elevado e dispendioso e por isso é evitado pelas indústrias desta área (Romm, 2004).

## 2.7 – O Desenvolvimento da Energia do Hidrogênio e suas Limitações

A partir do início do século 19, o hidrogênio obtido do carvão e combinado com o monóxido de carbono em uma mistura chamado “gás de síntese” foi extensamente usada para aquecer e iluminar casas, apartamentos, negócios e prover iluminação de ruas. Porém, com o advento da eletricidade, e o desenvolvimento naturalmente acontecendo do óleo e do gás natural que pôde ser diretamente usado sem mais o uso do carvão, a importância do hidrogênio como um combustível rapidamente surgiu. Hoje, o uso do hidrogênio como um combustível é limitado no mercado mundial, é principalmente usado como um propulsor de foguetes e para o desenvolvimento de um combustível em potencial para transportes, sem causar danos ambientais. Assim, no começo do século 19, as propriedades sem iguais de hidrogênio fascinou gerações de cientistas, futuristas e até escritores de ficção científica (Romm, 2004). Em 1874, Julio Verne em um de seus livros, A ilha misteriosa, descreveu em uma discussão entre seus personagens o que iria acontecer no desenvolvimento da energia do hidrogênio para o comércio e a indústria da América quando o mundo ficasse sem carvão, além de enfatizar, na mesma discussão, que quando os combustíveis fósseis fossem totalmente extintos, o hidrogênio seria uma fonte inesgotável de luz e calor, isso há mais de um século atrás (Verne, 1995). Na década que iniciou em 1920, a Corporação Electrolyser do Canadá abriu o caminho para a produção e a comercialização do hidrogênio obtido a partir da eletrólise da água. Esta tecnologia permitiu as fábricas a utilizar sua capacidade para desenvolver seu poder hidroelétrico para produzir hidrogênio e oxigênio. Neste período, os gases gerados foram usados inicialmente não como combustíveis, mas em aplicações para corte do aço e na síntese de fertilizantes. Ao mesmo tempo, engenheiros alemães, especialmente Rudolf Erren, experimentaram o hidrogênio como um combustível para caminhões, automóveis, trens, ônibus e outros tipos de

combustão interna para vários dispositivos como máquinas e motores. Durante a segunda guerra mundial o combustível de hidrogênio atraiu alguns interesses para ser usado como combustível de submarinos e para lançamentos de torpedos. Depois da guerra, porém, e durante a era de óleo e gás baratos, o uso do hidrogênio como um combustível em potencial (com exceção das aplicações militares mencionadas) era extensamente ignorado. Só a partir da crise da escassez de óleo dos anos 1970 e com a necessidade de se encontrar alternativas de substituição para o petróleo e também a crescente necessidade de consciência pública de problemas de poluição ambiental, fez florescer sugestões envolvendo o uso do hidrogênio como combustível. Nesta época foi criado o termo “Economia do Hidrogênio”. No entanto, o interesse por parte dos governos e companhias privadas durou somente enquanto o custo do petróleo permanecia alto. Na década de 1980, o desenvolvimento de energia, a partir de fontes de energias alternativas, era significativamente reduzido em virtude da flutuação do preço do óleo. Por exemplo, a geração de energia nos Estados Unidos a partir de fontes alternativas como o hidrogênio eram cortadas por quase 80% no início dos anos 1980. A grande dificuldade de usar hidrogênio como combustível com relação a sua armazenagem na forma líquida, pois nessa época o uso de criocombustíveis era considerado impraticável, e tecnicamente muito desafiante em termos de segurança para operações regulares. Os grandes tanques esféricos necessários para manter os gases condensados eram muito volumosos e o líquido muito explosivo para ser mantido armazenado por longos períodos. O hidrogênio líquido também estava considerado muito caro comparado ao combustível querosene. O interesse em hidrogênio como combustível começou a subir novamente no início dos anos 1990, baseados em preocupações sobre reservas decrescentes de petróleo e gás, e relatórios sobre emissões crescentes de CO<sub>2</sub> considerado como uma causa importante do aquecimento global. Ao mesmo tempo, começaram a surgir avanços, consideráveis no desenvolvimento de células combustíveis, e especialmente, sobre o uso desse combustível para motores de automóveis foi sendo considerado potencialmente possível. Isto resultou em grandes investimentos no setor de transporte com relação a geração de hidrogênio (Hoffmann, 2002). A maioria das indústrias importantes do setor automobilístico, inclusive Daimler-Chrysler, Honda, Toyota, General Motors e Ford, construíram protótipos de automóveis, ônibus ou caminhões movidos a

hidrogênio com a ajuda de células combustíveis, e conseqüentemente o termo “Economia do Hidrogênio” se tornou muito popular e atraiu muito a atenção pública. Hoje, os veículos alimentados por hidrogênio estão atraindo consolidação de dívida flutuante e cobertura da grande mídia internacional, e numerosas organizações têm sido criadas para promover o hidrogênio como combustível. Hidrogênio como um combustível, indubitavelmente tem muitas vantagens. Sua conversão por meio da oxidação para produzir eletricidade ou calor é limpa, produzindo apenas H<sub>2</sub>O sem contaminante ambiental algum (Buchner et al., 1995).

Entenda-se por célula combustível um dispositivo eletroquímico que converte continuamente a energia química de um combustível, normalmente o hidrogênio, e de um oxidante em energia elétrica, através de um processo que envolve basicamente um sistema eletrodo/eletrolito. Uma célula combustível pode converter mais do que 90% da energia contida num combustível em energia elétrica e em calor. Na prática, cada célula combustível pode produzir uma diferença de potencial inferior ou igual a 1 V. Isto significa que para se obterem níveis úteis de potência elétrica têm de se associar diversas células combustíveis em série. Deste modo, um sistema de células combustíveis apresenta a vantagem de se adequar e, por isso, tem a possibilidade de ser construído para uma ampla gama de potências elétricas, podendo ir dos mWatts até aos MWatts (Kordesch & Simader, 1996).

## 2.8 – Geração de Energia no Brasil

Uma pesquisa realizada por Pompermayer (2009), concluiu que responder as demandas energéticas tem sido um desafio constante para muitos países, sobretudo, para os menos desenvolvidos. Ciente disso, o Brasil tem investido recursos na criação de infraestrutura de suprimento de energia elétrica e, tem desenvolvido tecnologia importante em segmentos específicos, como a geração hidrelétrica, a transmissão em longas distâncias e a integração de novos sistemas elétricos. Essa liderança foi e continuará sendo fundamental para o Brasil, mas é preciso ir além. Nesse novo ambiente de negócios, prover serviços de energia com qualidade, segurança, sustentabilidade ambiental e modicidade tarifária

requer mais que liderança em segmentos específicos. É preciso amplo domínio da base tecnológica da cadeia de suprimento do setor energético, que inclui componentes eletrônicos e materiais nanoestruturados, entre outros itens cujo domínio tecnológico tem sido privilégio de poucos países.

Muito embora a água ainda permaneça por muito tempo como a principal fonte para a geração de energia elétrica no Brasil, a construção de usinas hidrelétricas com reservatórios, de qualquer porte, tem se tornado cada vez mais difícil diante das restrições impostas pelo atual marco regulatório de preservação do meio ambiente. Assim, os grandes reservatórios com capacidade de regularização plurianual que foram, até a década 1980, o principal recurso para a expansão do parque gerador, deixaram de ser uma opção factível para o planejamento do setor elétrico. Quebrou-se, assim, um dos principais paradigmas para a política energética do nosso país. Este fato provoca uma expectativa de alterações bastante significativas no segmento de geração de energia elétrica, principalmente no que concerne à adequação do planejamento e, ainda mais, da operação do sistema elétrico frente à diminuição da capacidade de armazenamento do recurso hídrico concomitantemente à participação cada vez mais importante de fontes de energia alternativas, renováveis ou não renováveis, na matriz elétrica. Neste momento é quase certo um aumento significativo na participação do gás natural e das fontes alternativas renováveis, como o vento e a biomassa, recursos que requerem soluções nas mais diversas fases do processo de geração de energia elétrica, da exploração ao despacho da energia. No caso do aproveitamento do gás natural, há um vasto campo a ser pesquisado na consideração das incertezas intrínsecas à utilização desse combustível, principalmente na forma de Gás Natural Liquefeito (GNL), no planejamento e na programação eletro-energética (Alvim Filho, 2009).

O Brasil tem um grande potencial para ser referência em tecnologia do hidrogênio e ficar auto-suficiente em energia em todas as formas de aproveitamento de energia, isso, obviamente, inclui o gás natural. É um ponto estratégico e crucial para o desenvolvimento e crescimento econômico do país. Com uma grande capacidade hidráulica e sucro-alcooleira, o Brasil poderá produzir hidrogênio para exportar e utilizar em suas próprias células combustíveis. O nosso país poderá ser uma referência mundial em auto-suficiência em energia e exportador da tecnologia da célula combustível com uso de hidrogênio, além de

outras tecnologias de energia alternativa, como o biodiesel. Estamos começando a viver a era do hidrogênio onde os primeiros passos estão sendo dados para que a economia baseada no petróleo se transforme em breve na economia do hidrogênio. No Brasil, as células combustíveis terão uma grande importância na área automobilística, tradicionalmente uma grande consumidora de combustíveis fósseis, e uma das responsáveis pela emissão de grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, o vilão do efeito estufa. Para que o desenvolvimento da tecnologia de células combustíveis ocorra no Brasil, já existe um programa dedicado a isto: O Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível, lançado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) (Ambiente Brasil, 2009).

Com relação à produção de gás natural, até 2008 o Brasil, portanto, era dependente das importações da Bolívia. A descoberta do campo de Júpiter, rico em gás natural e localizado na camada pré-sal da Bacia de Santos, poderá lhe conferir, em médio prazo, a auto-suficiência. A estimativa de reservas ainda está em fase de levantamento mas, segundo a Petrobras, as dimensões do campo de Júpiter são similares ao campo de Lula, descoberto em 2007 também na Bacia de Santos, cujas reservas são estimadas entre 176 bilhões e 256 bilhões de m<sup>3</sup>. Em 2010 deve entrar em operação, também, o campo de Mexilhão, primeiro empreendimento da Petrobras de gás natural não associado ao petróleo. Descoberto em 2003 na Bacia de Santos, o campo tem capacidade estimada para produzir 15 milhões de m<sup>3</sup> por dia. O Brasil também dispõe de importantes reservas no estado do Amazonas. Na bacia de Urucu, elas são estimadas em 52,8 bilhões de m<sup>3</sup>. No local, a Petrobras está construindo o gasoduto Urucu-Coari-Manaus, que visa transportar gás natural para geração de energia elétrica em Manaus, atendida em 2008 por termelétricas movidas a óleo combustível e óleo diesel (Aneel, 2008).

## Capítulo 3

### 3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  foram sintetizados por meio de dois métodos distintos de síntese de pós cerâmicos, método da reação de combustão e método Pechini. As sínteses foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Com o objetivo de avaliar a influência da concentração ( $x$ ) do cobre na estrutura da céria ( $CeO_2$ ), foi estabelecido que esta concentração assumiria os seguintes valores: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol, para ambos os métodos de síntese empregados neste trabalho e, assim, ser possível avaliar a influência da concentração deste elemento dopante nas características estruturais, morfológicas, texturais e, principalmente, catalíticas dos materiais obtidos. Desta forma, o processo de obtenção destes catalisadores foi dividido em duas etapas, em função do tipo do método de síntese empregado na metodologia, como descrito a seguir.

#### 3.1 – Etapa I

Na primeira etapa, os catalisadores foram sintetizados por meio do método da reação de combustão, para isso, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cério [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ]; nitrato de cobre [ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ] e uréia [ $CO(NH_2)_2$ ], todos de elevada pureza e de fabricação Aldrich.

As reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes supracitados foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions ( $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ ) foram os nitratos de cério e de cobre. Como combustível e agente redutor foi utilizado a uréia. A proporção de cada reagente na mistura

obedeceu aos conceitos da química dos propelentes de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 (Jain et al., 1981).

As proporções molares dos componentes da composição desejada ( $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ ) foram estabelecidas tomando como base a composição da matriz hospedeira -  $CeO_2$ . Entenda-se por composição desejada uma estrutura constituída por óxido de cério dopada com cobre. Desta forma, inicialmente, foram definidos os valores a serem assumidos pela concentração (x) do elemento dopante a ser inserida na composição da matriz hospedeira e, a partir daí, foram calculados os valores das concentrações do óxido de cério por meio da relação 1-x.

A relação química da composição desejada não constitui uma relação estequiométrica para os valores assumidos pela concentração de cobre (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol) dentro da estrutura da matriz hospedeira. Uma vez que se entende por relação estequiométrica uma relação química onde a soma dos produtos da valência de cada elemento envolvido por sua respectiva proporção mássica, em mol, é igual a zero.

As proporções mássicas (em gramas) dos reagentes utilizados foram determinadas por meio do produto entre a proporção mássica (em mol) de cada elemento da composição desejada pelo peso molecular do seu respectivo reagente.

Pesos moleculares dos reagentes utilizados:

- Nitrato de cério = 434,23 g/mol
- Nitrato de cobre = 241,60 g/mol
- Uréia = 60,06 g/mol

Desta forma, a mistura dos reagentes contida em um cadinho de sílica vítrea foi inserida em um forno mufla pré-aquecido a 500°C onde, inicialmente, foi formada uma solução devido à desidratação dos nitratos e da uréia. Com a continuidade do aquecimento, houve um aumento da viscosidade da referida solução, formando bolhas e dando início à volatilização de gases, volatilização esta que culmina com a combustão (ignição). O tempo médio de duração de uma síntese por reação de combustão foi de 4,5 minutos (contado a partir do

instante da introdução do cadinho no interior do forno mufla até o fim da ignição) para a obtenção de uma composição desejada, isto é, para a obtenção de uma amostra, e o tempo médio de duração da chama da combustão variou de forma inversamente proporcional de acordo com o valor da concentração de cobre inserido, na forma de dopante, na composição em síntese. Foi utilizado um cronômetro digital da marca TECHNOS para a determinação destes valores de tempo registrados durante as sínteses. Os valores alcançados pelas temperaturas durante a síntese de cada composição obtida foram aferidos continuamente, registrados em intervalos fixos de cinco segundos, até o cessar da chama da combustão, pra isso foi utilizado um pirômetro infravermelho Raytek, modelo RAYR31 ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos leves e porosos) permaneceu no interior do forno mufla a  $500^\circ\text{C}$  por 10 minutos para a eliminação dos prováveis voláteis remanescentes. Em seguida, o produto da reação de combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em malha 325 mesh ( $44\mu\text{m}$ ) e, por fim, este produto (na forma de pó) foi encaminhado para as caracterizações. O peneiramento é a etapa final deste método de síntese e, no caso deste trabalho, o produto obtido desta etapa já é a amostra de catalisador na composição teórica desejada.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os códigos adotados para os catalisadores de composição  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ , obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, bem como a quantidade teórica em mol do elemento dopante e do óxido de cério e a composição teórica da estrutura dos materiais obtidos na etapa I da metodologia deste trabalho.

Tabela 3.1 – Códigos adotados para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos por reação de combustão

Códigos	Concentração de cobre (mol)	Concentração de cério (mol)	Composição Teórica Obtida
C0	0,0	1,0	$CeO_2$
C1	0,1	0,9	$Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_2$
C2	0,2	0,8	$Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$
C3	0,3	0,7	$Ce_{0,7}Cu_{0,3}O_2$
C4	0,4	0,6	$Ce_{0,6}Cu_{0,4}O_2$
C5	0,5	0,5	$Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$

O processo de síntese dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método da reação de combustão está apresentado de forma simplificada na Figura 3.1.

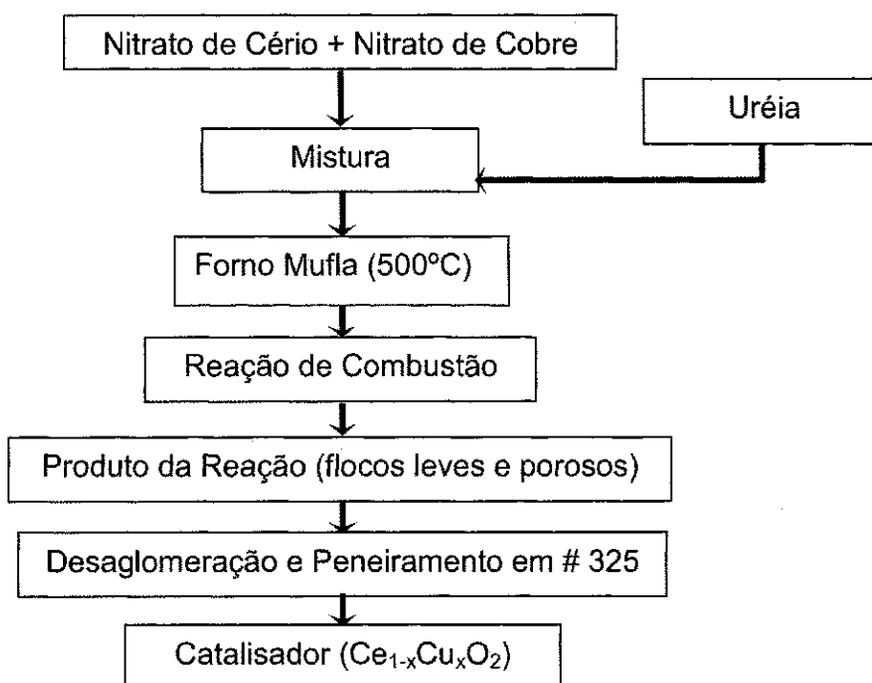


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese da reação de combustão.

### 3.2 – Etapa II

Na segunda etapa, os catalisadores foram obtidos por meio do método de síntese Pechini, para isso, foram utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico [ $C_6H_8O_7$ ]; nitrato de cério [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ]; nitrato de cobre [ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ] e etilenoglicol [ $C_2H_4(OH)_2$ ], todos de elevada pureza e de fabricação Aldrich.

O procedimento de síntese dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , por meio do método Pechini, teve início com o aquecimento de 200 mL de água destilada em um becker sobre uma placa aquecedora. Quando a temperatura de aquecimento dessa água atingiu  $70^\circ C$  foi iniciada a adição de forma fracionada do ácido cítrico na mesma, sob agitação constante por meio de um agitador magnético, até que o ácido fosse completamente dissolvido em solução. Em seguida, ainda sob agitação constante, foram adicionados os sais metálicos do nitrato de cério e do nitrato de cobre, também de forma fracionada, para otimizar a homogeneização da solução. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1 moles, pois segundo Carreño et al. (2002), esta relação leva a melhor formação e estabilidade do citrato metálico.

Por fim, após a completa adição dos reagentes já mencionados, o etilenoglicol foi adicionado à mistura, em uma proporção de 40%, em percentual mássico, em relação ao ácido cítrico (valor determinado por cálculos estequiométricos). Em seguida, para possibilitar a ocorrência das reações de esterificação e poliesterificação, para a formação de uma resina polimérica, a temperatura da placa aquecedora foi elevada para  $120^\circ C$ .

A resina polimérica formada foi pirolisada a  $400^\circ C/1h$ . Para atingir este patamar de aquecimento, a resina foi submetida a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  com o intuito de quebrar as ligações do polímero. Este procedimento deu origem a uma resina expandida, podendo também ser denominada de material semicarbonizado, de cor preta, apresentando um reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma. O produto desta pirólise, ou calcinação primária, foi desagregado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh ( $44\mu m$ ), em seguida, o material obtido deste peneiramento foi submetido a uma calcinação a  $700^\circ C/1h$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ . O

objetivo desta etapa de calcinação a 700°C/1h é promover a eliminação da considerável concentração de resquícios de material orgânico, remanescentes da resina, presente no material semicarbonizado. A formação da fase da composição desejada na estrutura do material também deve ser incluída como objetivo desta etapa. O produto final, na forma de pó cerâmico, resultante desta última calcinação é o catalisador com a composição teórica desejada ( $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ ). A concentração do elemento dopante, na estrutura do óxido de cério, variou entre 0 e 0,5 mol, assim como na etapa I da metodologia deste trabalho.

O processo de síntese dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos por meio do método Pechini, está apresentado de forma simplificada na Figura 3.2, a seguir.

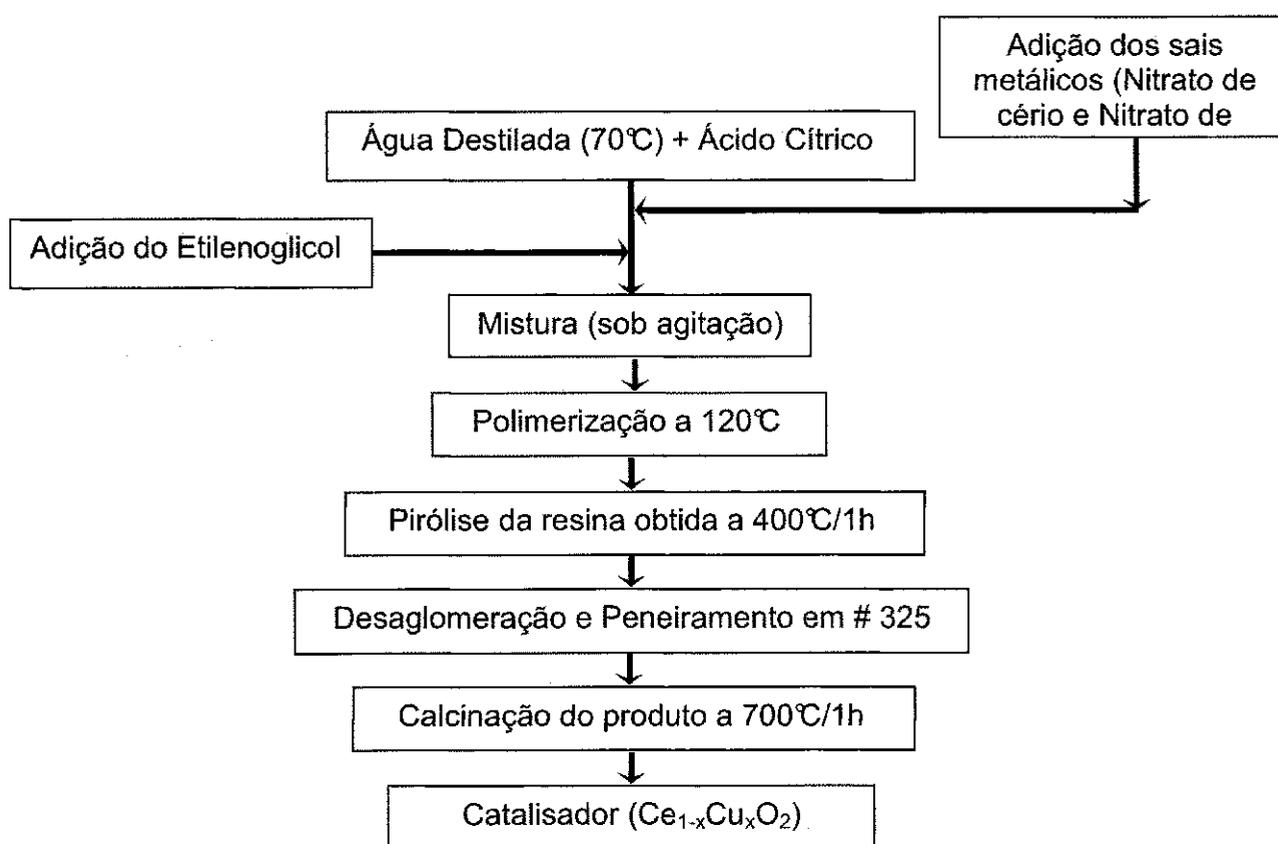


Figura 3.2 – Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos por meio do método Pechini.

Na Tabela 3.2 estão apresentados os códigos adotados para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos pelo método de síntese Pechini, bem como a quantidade teórica em mol do elemento dopante e do óxido de cério e a composição teórica da estrutura dos materiais obtidos na etapa II da metodologia deste trabalho.

Tabela 3.2 – Códigos adotados para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese Pechini.

<b>Códigos</b>	<b>Concentração de cobre (mol)</b>	<b>Concentração de cério (mol)</b>	<b>Composição Teórica Obtida</b>
P0	0,0	1,0	$CeO_2$
P1	0,1	0,9	$Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_2$
P2	0,2	0,8	$Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$
P3	0,3	0,7	$Ce_{0,7}Cu_{0,3}O_2$
P4	0,4	0,6	$Ce_{0,6}Cu_{0,4}O_2$
P5	0,5	0,5	$Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$

Os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos neste trabalho, na forma de pós cerâmicos, sintetizados tanto pelo método da reação de combustão quanto pelo método Pechini, apresentaram, ao final dos procedimentos de síntese, uma coloração em função da concentração de Cu inserida em suas composições. Desta forma, os catalisadores apresentaram-se gradativamente com coloração tanto mais escura quanto maior o valor da concentração de Cu incorporada em suas composições. As amostras de catalisadores denominadas de C0 e P0, constituídas por  $CeO_2$  puro, sintetizadas pelos métodos da reação de combustão e Pechini, respectivamente, apresentaram-se igualmente com coloração amarelada clara.

A coloração de dois dos catalisadores obtidos neste trabalho está ilustrada na Figura 3.3. A amostra de coloração amarelada clara (à esquerda

da fotografia) é o catalisador constituído pelo  $\text{CeO}_2$  puro e a amostra de coloração escura é o catalisador constituído pela composição  $\text{Ce}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_2$ , ou seja,  $\text{CeO}_2$  dopado com 0,3 mol de Cu. As colorações dos catalisadores, na forma de pó cerâmico, observadas na Figura 3.3, valem igualmente para ambos os métodos de síntese utilizados neste trabalho.

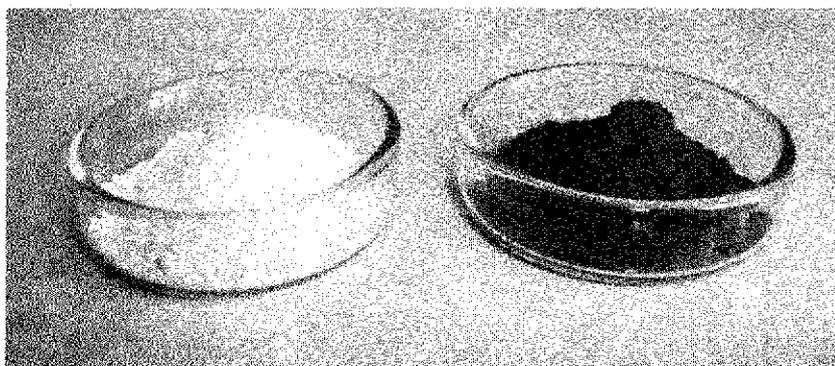


Figura 3.3 – Ilustração da coloração dos catalisadores de composição  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$  (à esquerda:  $x = 0$ ; à direita  $x = 0,3$  mol) sintetizados tanto pelo método da reação de combustão quanto pelo método Pechini.

### 3.3 – Caracterizações

Os catalisadores sintetizados neste trabalho, por ambos os métodos de síntese, foram submetidos a análises de caracterizações por difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld para identificação e quantificação das fases formadas, determinação dos tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas unitárias; determinação das características texturais como área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro médio dos poros por meio da técnica de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , utilizando os métodos BET e BJH; determinação da

distribuição granulométrica e do diâmetro mediano dos aglomerados das partículas unitárias e, por fim, os catalisadores obtidos neste trabalho foram submetidos à avaliação catalítica, em escala de bancada, especificamente na reação de oxidação preferencial do CO (PROX).

### 3.3.1 - Caracterização Estrutural

#### 3.3.1.1 - Difração de Raios X

A difração de raios X é uma poderosa ferramenta na análise estrutural, fornecendo detalhes sobre a natureza e alguns parâmetros do retículo cristalino. Esse método de caracterização é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar  $d_{(hkl)}$  funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem de difração  $n$  para os ângulos  $\theta$  que são medidos entre o feixe incidente de raios X e os planos cristalinos. Todos estes parâmetros juntos devem satisfazer a Lei de Bragg, representada pela equação 3.1 (Santos, 1989).

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (\text{Equação 3.1})$$

Os dados de difração de raios X foram coletados em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex I, pertencente ao Laboratório de Análises Magnética e Óptica – LAMOp da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Neste mesmo laboratório foi realizado o refinamento por meio do método de Rietveld dos dados de difração de raios X, para isso foi utilizado o software Maud.

O método de Rietveld foi utilizado para refinar os espectros de difração raios X obtidos com o objetivo de identificar e separar os picos de difração sobrepostos, para desta forma, tornar possível a análise quantitativa precisa das fases formadas nas estruturas dos materiais catalíticos sintetizados, bem como a determinação dos seus respectivos tamanhos de cristalitos e valores dos parâmetros de rede.

### **3.3.2 - Caracterização Morfológica**

#### **3.3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica tornou-se indispensável em vários tipos de pesquisas por fornecer informações microscópicas detalhadas sobre a superfície da amostra analisada, sendo capaz de fornecer imagens com aumentos de até 300.000X (Duarte et al., 2003).

Esta técnica foi utilizada neste trabalho na análise da morfologia dos aglomerados das partículas unitárias que constituem os catalisadores obtidos e, para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL30 FEG, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. Os catalisadores na forma de pós cerâmicos foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão obtida, bem diluída, foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro para a realização desta análise.

### **3.3.3 - Caracterização Textural**

A análise textural completa com isotermas foi realizada por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio. Foi utilizado um porosímetro Quantachrome, modelo NOVA 3200e pertencente à Unidade Acadêmica de

Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Para a análise dos resultados foram utilizadas as teorias desenvolvidas por Braunauer, Emmet e Teller (BET) e por Barrett, Joyner e Halenda (BJH). A partir dos dados coletados nesta análise também foi determinado o tamanho médio das partículas por meio da equação 3.2 (Reed, 1995).

$$D_{\text{BET}} = 6/(D_t \cdot S_{\text{BET}}) \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde,

$D_{\text{BET}}$  = diâmetro esférico equivalente da partícula determinado pelo método BET (nm).

$D_t$  = densidade teórica do material analisado ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$S_{\text{BET}}$  = área superficial da partícula determinada pelo método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

A adsorção gasosa de  $\text{N}_2$  a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos que podem apresentar o diâmetro médio dos poros com dimensões inferiores a 2 nm, denominado neste caso de microporos, com diâmetro médio de poro entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, ou com diâmetro médio acima de 50 nm para o caso de macroporos (Allen, 1997). Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (Gregg & Sing, 1982). Diferentes tipos de isotermas podem ser encontrados na literatura (Findenegg, 1984; Nolan et al., 1981); estas isotermas são encontradas em diferentes formas dependendo do tipo do adsorvente, do tipo do adsorbato e também das interações intermoleculares entre o adsorbato e a superfície do material adsorvente.

### 3.3.4 – Caracterização Granulométrica

#### 3.3.4.1 - Distribuição Granulométrica

Para a realização desta técnica de caracterização, os catalisadores sintetizados foram desaglomerados e peneirados em malha 325 (abertura de 44  $\mu\text{m}$ ), dispersos com ultra-som, em água destilada como fase líquida, durante 5 minutos, usando parcialmente a equação de Stokes. Foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### **3.3.5 – Avaliação Catalítica**

A etapa de avaliação catalítica, realizada neste trabalho, consistiu na realização de testes catalíticos exploratórios que foram realizados em escala de bancada. Nesta avaliação, foram mensurados os mais importantes parâmetros cinéticos de um catalisador em uma reação de oxidação preferencial, que são: atividade e seletividade. Os catalisadores sintetizados neste trabalho também foram submetidos a uma análise para determinação da temperatura na qual ocorre a redução das espécies presentes na estrutura do catalisador, conhecida como análise de redução termoprogramada (TPR).

#### **3.3.5.1 – Teste Catalítico**

A reação de oxidação preferencial do CO estudada neste trabalho foi investigada em uma unidade de testes de bancada contendo um microreator de leito fixo. Os efluentes da reação foram identificados por um cromatógrafo Perkin Elmer, modelo Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 (0,32 mm x 30 m) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica. Estes testes catalíticos, em escala de bancada, foram realizados no Laboratório de Catálise – LabCat – do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

As condições de realização do teste foram às seguintes:

- Vazão total da carga gasosa: 100 mL.min<sup>-1</sup>;
- Composição da carga gasosa: 70% H<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub>, 1% CO e 28% He;
- Faixa de temperatura de realização do teste: 50 a 210°C em intervalos de 40°C;
- Massa da amostra do catalisador testado: 100 mg e
- Condições do pré-tratamento da amostra: 30 mL.min<sup>-1</sup> de He e 300°C durante 1 hora.

### 3.3.5.2 – Redução Termoprogramada (TPR)

A redução termoprogramada (TPR) é uma técnica de caracterização de materiais que faz parte do conjunto de técnicas conhecidas como termoanalíticas. O perfil de TPR é capaz de fornecer uma impressão digital do material analisado e prover informações sobre a estrutura interna e superficial, a um baixo custo operacional e de montagem do equipamento (Jones & McNicol, 1986).

Para Nele et al., (2006), o princípio básico de execução desta técnica consiste em monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (usualmente H<sub>2</sub>) diluído em gás inerte (N<sub>2</sub> ou Ar), enquanto a temperatura experimentada pelo material é aumentada linearmente com o tempo. A técnica é altamente sensível à presença de espécies redutíveis e tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores mássicos e suportados.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram submetidos à análise de TPR no Laboratório de Catálise – LabCat – do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, na ocasião foi utilizado um equipamento da marca Micromeritics, modelo ChemiSorb 2720 – Pulse Chemisorption System, equipado com sistema de alimentação de gases, reator de quartzo e detector de condutividade térmica.

As condições de realização desta análise foram às seguintes:

- Composição da carga gasosa redutora: 10,08% de H<sub>2</sub> diluído em ar (White Martins);
- Vazão total da carga gasosa redutora: 25 mL.m<sup>-1</sup>;

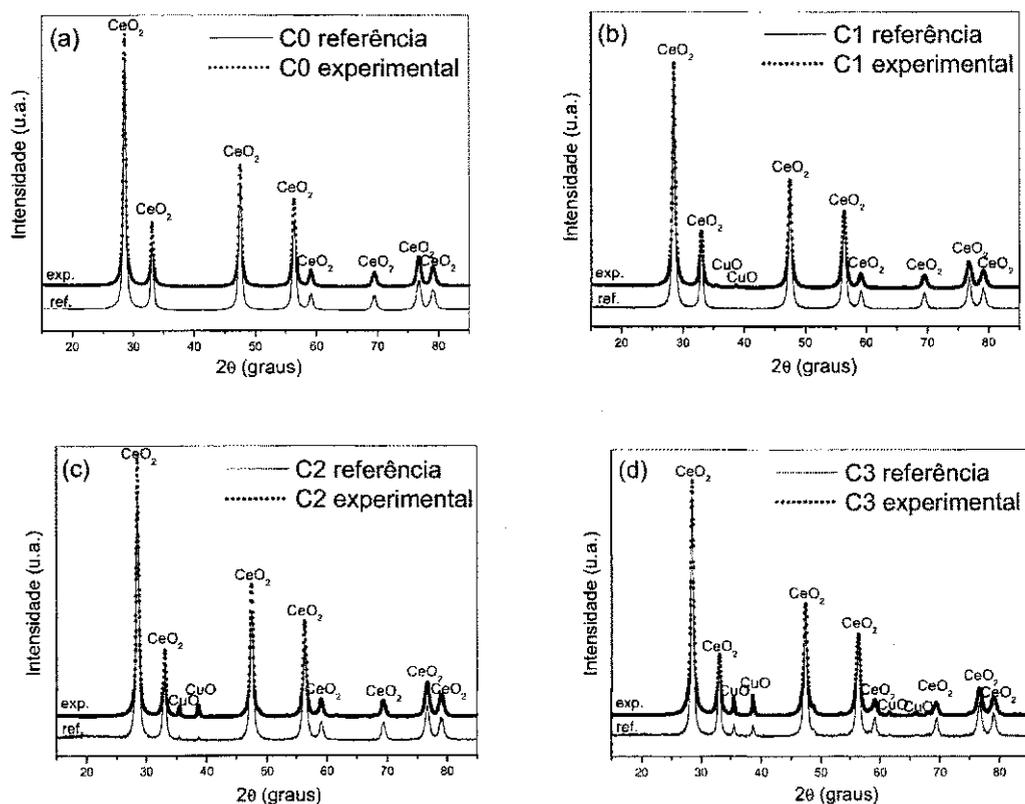
- Temperatura de aquecimento da amostra submetida à análise: 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, partindo da temperatura ambiente;
- Massa da amostra do catalisador analisada: 20 mg e
- Condições do pré-tratamento da amostra: 350°C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético na vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no detector de condutividade térmica, utilizando o software Chemisoft TPx.

## Capítulo 4

### 4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas referentes aos dados da difração de raios X, coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld, para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, estão apresentados na Figura 4.1.



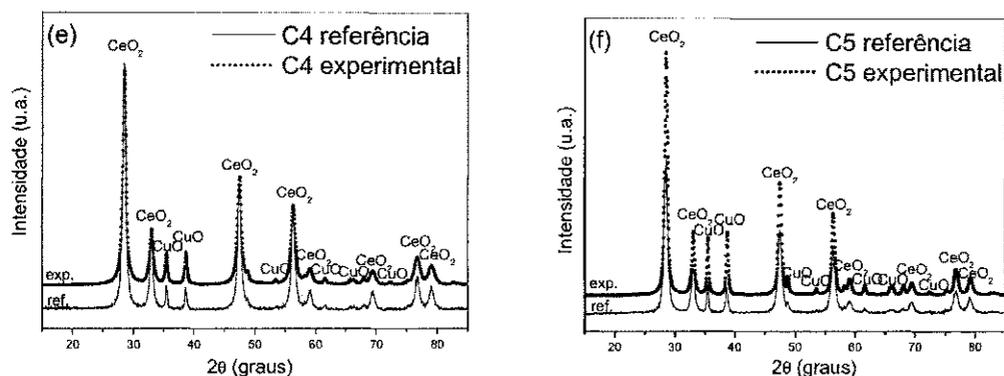


Figura 4.1 – Difratogramas referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos pelo método da reação de combustão. Teoricamente (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (d) C4 e (f) C5 contém respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu.

As características das estruturas cristalinas determinadas por meio do método de Rietveld para estes catalisadores estão apresentadas na Tabela 4.1. De acordo com a quantificação das fases formadas nas estruturas analisadas, observa-se que a fase predominante, em todos os catalisadores, como já era esperado, é a céria ( $CeO_2$ ). O catalisador denominado por C0 constituído por  $CeO_2$  sem a presença do elemento dopante Cu, apresenta-se com uma estrutura monofásica, isto é, uma estrutura constituída por uma única fase,  $CeO_2$ , a qual é pertencente ao sistema cristalino cúbico. Nos catalisadores dopados com Cu, suas respectivas estruturas apresentam a céria como fase predominante, mas associada à presença da fase segregada CuO, devido ao elemento dopante.

Como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 4.1, o percentual mássico da fase segregada CuO, a qual pertence ao sistema cristalino monoclinico, é diretamente proporcional ao valor da concentração de Cu inserida na estrutura atômica  $CeO_2$ , ou seja, quanto maior a quantidade de cobre, maior a quantidade da fase segregada CuO formada. Isso é um forte indicativo de que a rede da céria só consegue absorver pequena quantidade de cobre na sua

estrutura e, muito provavelmente, quando o seu limite de solubilidade é atingido, a incorporação de cobre não se torna mais possível, dando-se início a formação das fases segregadas sobre a estrutura da céria. Comparando os valores dos parâmetros de rede determinados para a composição do óxido de cério puro (C0) com os valores dos parâmetros das amostras referentes ao óxido de cério dopado com Cu, observa-se que a substituição do  $Ce^{3+}$  por  $Cu^{2+}$  causou uma leve alteração na rede atômica cúbica do óxido de cério, ou seja, houve uma pequena variação nos valores dos vetores dos eixos cristalográficos *a*, *b* e *c*. Esta variação nos valores dos vetores em função da concentração de Cu inserida é vista como uma evidência de que houve uma alteração na rede do  $CeO_2$ , certamente pela ocorrência da substituição parcial dos íons  $Ce^{3+}$  por  $Cu^{2+}$ .

Tabela 4.1 – Resultado da quantificação das fases e demais características estruturais determinados por meio do método de Rietveld para os catalisadores obtidos pelo método da reação de combustão.

Catalisador	Fase	Sistema Cristalino	Percentual Mássico (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)			
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$ (°)*
C0	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	100	28	5,4118	=	=	
C1	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	99,1	25	5,4127	=	=	
	CuO	monoclínico	0,9	111	5,6856	3,4274	5,1333	99,4
C2	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	94,4	28	5,4131	=	=	
	CuO	monoclínico	5,6	99,6	4,6841	3,4278	5,1326	99,4
C3	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	90,9	22	5,4146	=	=	
	CuO	monoclínico	9,1	54,7	4,6865	3,4297	5,1322	99,4
C4	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	82,5	19,5	5,4136	=	=	
	CuO	monoclínico	17,5	37	4,6871	3,4289	5,1326	99,3
C5	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	72,5	26,7	5,4095	=	=	
	CuO	monoclínico	27,6	50,1	4,6843	3,4230	5,1276	99,4

\*Os ângulos entre os eixos cristalográficos (direções espaciais) *a*, *b* e *c* para os sistemas cristalinos cúbico e monoclínico são os seguintes:

Sistema cristalino cúbico:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Sistema cristalino monoclínico:  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$  (Callister, 2002).

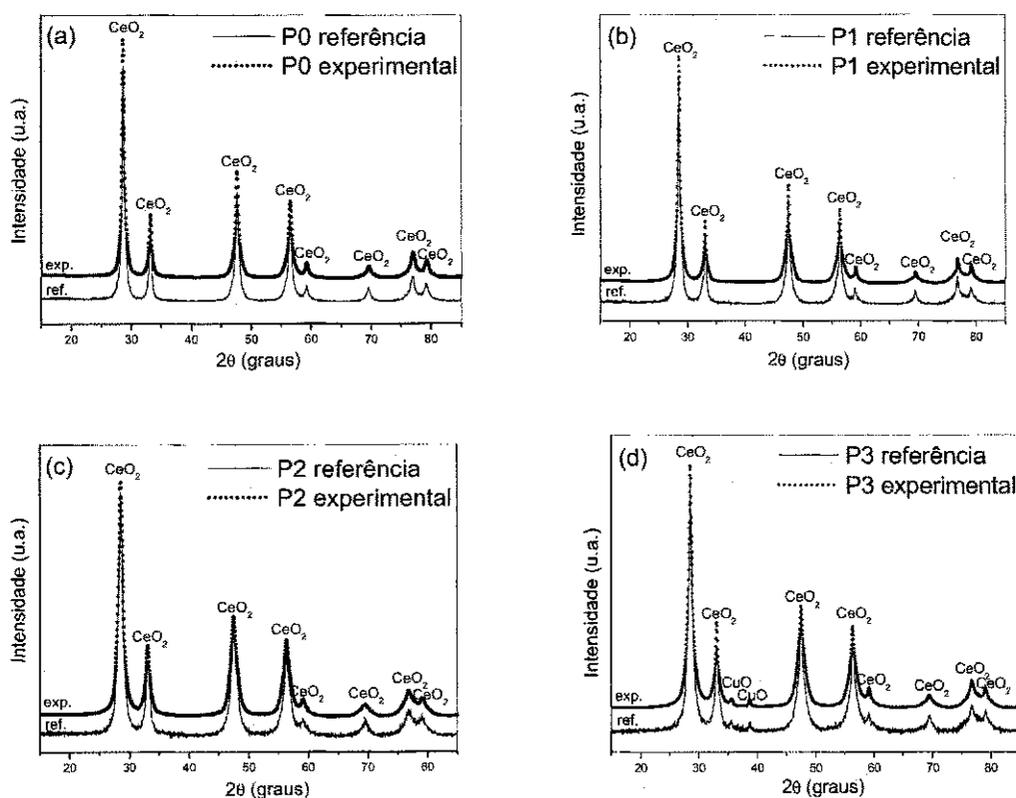
Os valores máximos alcançados pelas temperaturas durante o processo de síntese de cada composição de catalisador obtido pelo método da reação de combustão, bem como o valor médio do tempo de duração da chama apresentado por cada composição, estão apresentados na Tabela 4.2. Como podem ser observados, os valores máximos alcançados pelas temperaturas apresentaram-se relativamente próximos entre eles, de forma que é possível afirmar que o processo de dopagem com cobre, nas concentrações consideradas, não alterou de forma significativa o valor máximo da temperatura atingida nas sínteses dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , por meio do método da reação de combustão. Por outro lado, o valor médio (valor médio para cinco sínteses) do tempo de duração da chama de combustão mostrou-se tanto menor quanto maior o valor da concentração de cobre aplicado na dopagem de cada composição sintetizada. Para Avgouropoulos & Ioannides (2003), o tempo de chama e a temperatura são parâmetros muito importantes na produção de pós pela síntese da combustão, pois estes parâmetros afetam diretamente o tamanho das partículas dos pós, a aglomeração das mesmas e, conseqüentemente, sua área superficial, esta última, pode ser indicada como um fator fundamental para o êxito do processo de catálise.

Tabela 4.2 – Valores de tempo médio de duração da chama e de temperatura máxima atingida durante as sínteses dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método da reação de combustão.

Catalisador	Tempo Médio da Chama (segundos)	Temperatura Máxima (°C)
C0	34	569
C1	29	572
C2	24	551
C3	16	642
C4	11	574
C5	8	549

Apesar dos valores das concentrações de Cu terem exercido uma influência no tempo de duração das chamas da combustão, os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos pelo método da reação de combustão, não sofreram variações significativas de tamanho em função da variação no valor da concentração de Cu e nem em função da variação no tempo da chama da reação. No entanto, de acordo com Kiminami et al. (2000), tanto o valor da temperatura máxima atingida na reação de combustão quanto o valor do tempo de duração da chama são responsáveis pelo tamanho de cristalito do material obtido.

Os difratogramas referentes aos dados da difração de raios-X, coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld, para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos por meio do método de síntese Pechini, estão apresentados na Figura 4.2.



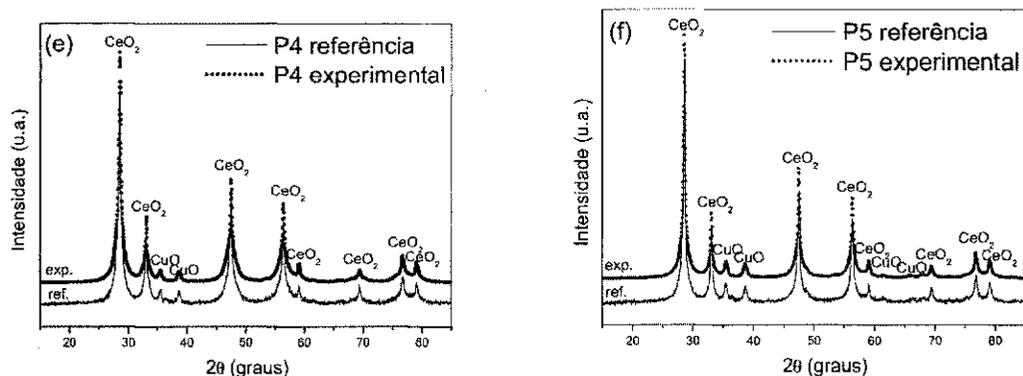


Figura 4.2 – Difratomogramas referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos por meio do método Pechini. Teoricamente (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4 e (f) P5 contêm respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu.

As características das estruturas cristalinas determinadas por meio do método de Rietveld para os catalisadores obtidos pelo método Pechini estão apresentadas na Tabela 4.3. De acordo com a quantificação das fases formadas nas estruturas analisadas observa-se que a fase predominante, em todos os catalisadores, como no caso anterior, é a céria ( $CeO_2$ ). No caso destes catalisadores obtidos pelo método Pechini, além da amostra P0, as amostras P1 e P2 também apresentam-se com estruturas atômicas monofásicas. No entanto, estas duas últimas amostras contêm Cu inserido como elemento dopante em suas estruturas, nas concentrações 0,1 e 0,2 mol, respectivamente. O fato dos catalisadores P1 e P2 apresentarem-se com estruturas aparentemente monofásicas é um indicativo de que teoricamente toda a concentração de Cu inserida nas estruturas destes dois catalisadores foi incorporada em sua totalidade na estrutura atômica da matriz hospedeira,  $CeO_2$ , durante o processo de substituição parcial dos íons  $Ce^{3+}$  por  $Cu^{2+}$ , de forma que não sobrou Cu em quantidade suficiente para formar fase segregada sobre a fase da matriz hospedeira. Certamente, o tratamento térmico de  $700^\circ C/1h$  que estas amostras sintetizadas pelo método Pechini experimentaram na etapa de calcinação foi o

fator determinante para facilitar a difusão dos íons de Cu no interior da rede atômica do CeO<sub>2</sub>, obviamente, sem exceder o limite de incorporação desta matriz hospedeira.

Nos demais catalisadores dopados com Cu, as suas respectivas estruturas apresentam a céria como fase predominante, porém associada à presença da fase segregada CuO. Isto é um indicativo de que o limite de incorporação no CeO<sub>2</sub> estava saturado para concentrações de Cu igual ou acima de 0,3 mol. Como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 4.3, o percentual mássico da fase segregada CuO, é diretamente proporcional ao valor da concentração de Cu inserida na estrutura atômica CeO<sub>2</sub>.

Ainda observando os dados apresentados na Tabela 4.3, foi constatado também que todas as amostras obtidas por meio do método Pechini, tanto os catalisadores que apresentaram estruturas monofásicas quanto os catalisadores que apresentaram em suas estruturas a fase segregada constituída por CuO, apresentaram em suas estruturas a formação de dois tipos da fase predominante CeO<sub>2</sub>, com tamanhos de cristalitos distintos, inclusive. Certamente, este fato também é consequência do tratamento térmico que os materiais sintetizados por meio do método Pechini receberam na etapa de calcinação. Esta etapa promove a coalescência de alguns cristais formando cristais maiores, assim sendo, o produto final obtido pode apresentar fases constituídas pelo mesmo material, porém formadas com cristalitos de diferentes tamanhos. Também para os catalisadores obtidos pelo método Pechini, a substituição parcial dos íons Ce<sup>3+</sup> por Cu<sup>2+</sup> causou uma leve alteração nos valores dos parâmetros de rede da estrutura atômica CeO<sub>2</sub>, como pode ser observado ao comparar-se os valores dos parâmetros de rede da amostra P0 com os valores destes parâmetros para as amostras referentes ao CeO<sub>2</sub> dopado com Cu.

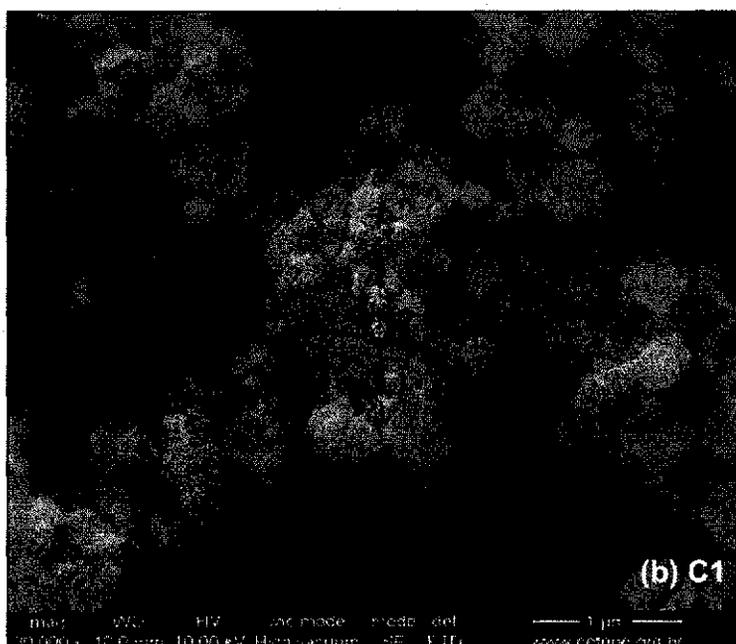
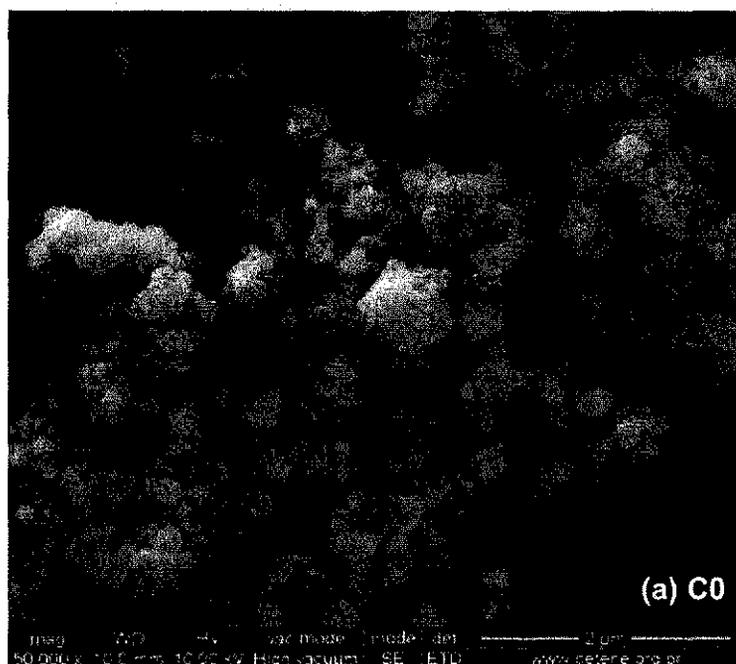
Tanto para os catalisadores obtidos pelo método da reação de combustão quanto para os catalisadores obtidos pelo método Pechini, as presenças das fases segregadas CuO são vistas de forma positiva, haja vista que se espera que estas fases atuem como sítios cataliticamente ativos na reação de oxidação preferencial do CO, dispensando assim a etapa de impregnação da espécie ativa sobre substratos ou suportes catalíticos, etapa esta que é comumente realizada em processos de preparação de catalisadores.

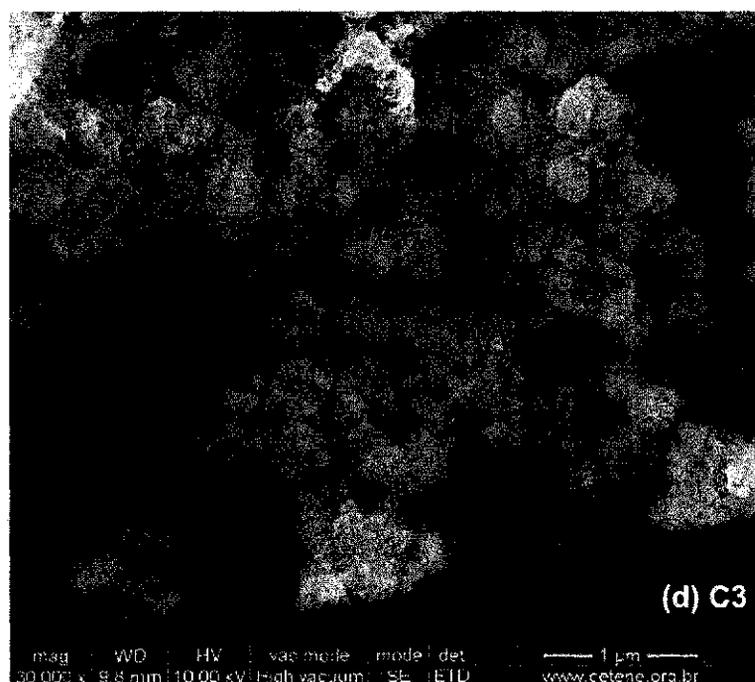
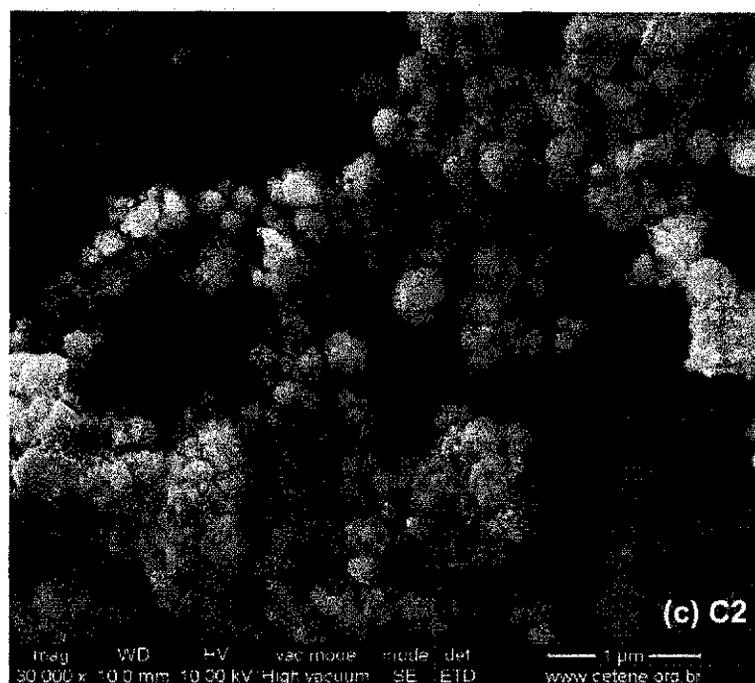
Tabela 4.3 – Resultados da quantificação das fases e demais características estruturais determinados por meio do método de Rietveld para os catalisadores obtidos por meio do método Pechini.

Catalisador	Fase	Sistema Cristalino	Percentual Mássico (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å)			
					a	b	c	$\beta$ (°)
P0	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	46,1	14,5	5,4106	=	=	
			53,9	41,1	5,4106	=	=	
P1	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	70,3	13,3	5,4129	=	=	
			29,7	65,5	5,4101	=	=	
P2	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	70,7	11,6	5,4136	=	=	
			29,3	23,7	5,4097	=	=	
P3	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	78,3	9,5	5,4138	=	=	
			18,3	41,6	5,4143	=	=	
	CuO	monoclínico	3,4	33,2	5,6846	3,4215	5,1528	99,05
P4	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	63,6	8,2	5,4149	=	=	
			27,1	55,6	5,4116	=	=	
	CuO	monoclínico	9,3	20,7	4,6929	3,4242	5,1356	99,29
P5	CeO <sub>2</sub>	Cúbico	48,1	7,3	5,4166	=	=	
			37,9	55,5	5,4117	=	=	
	CuO	monoclínico	14,0	20,6	4,6833	3,4329	5,1302	99,25

Como pode ser observado nos dados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.3, a maior energia térmica promovida pelo método Pechini, favoreceu a formação das estruturas cristalinas com menor concentração de fases segregadas. Segundo Zhang & Stangle (1994), a avaliação de parâmetros como a temperatura, em processos de síntese de pós cerâmicos, é importante, visto que temperaturas mais elevadas favorecem a formação das fases com alta cristalinidade e com menor concentração de fases segregadas. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura fornece maior força motriz para o crescimento das partículas e aumento do estado de aglomeração.

Os resultados da avaliação morfológica realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão ilustrados na Figura 4.3. As micrografias ilustradas na Figura 4.3 apresentam suas respectivas imagens amplificadas em 30.000X.





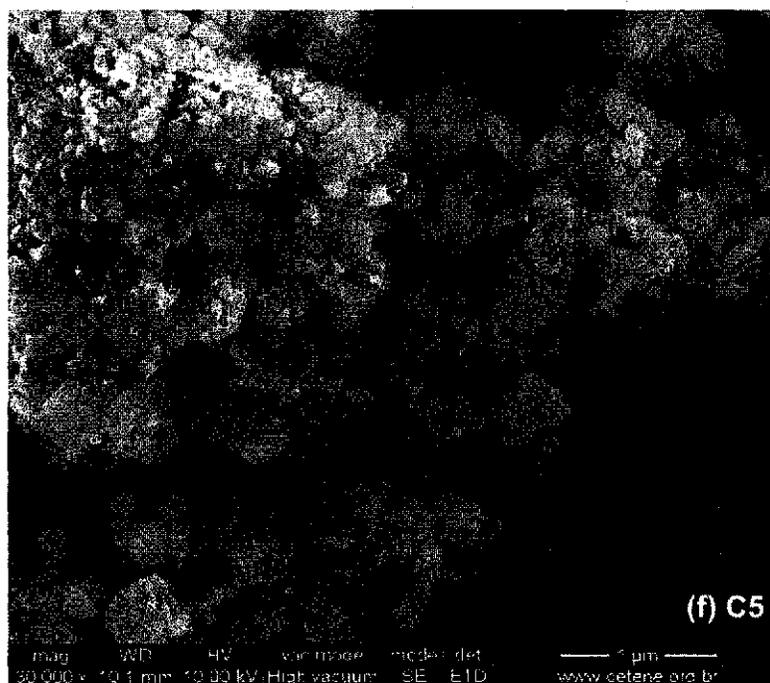
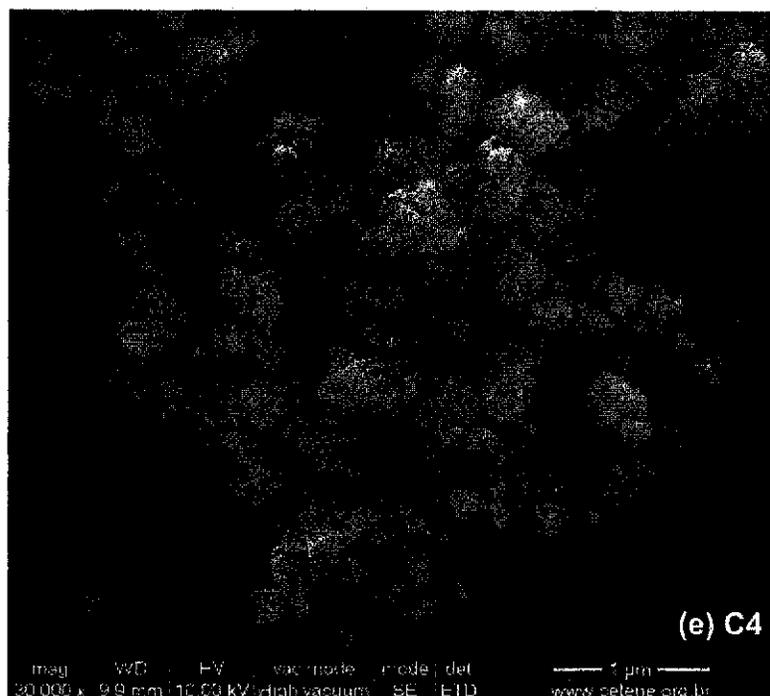
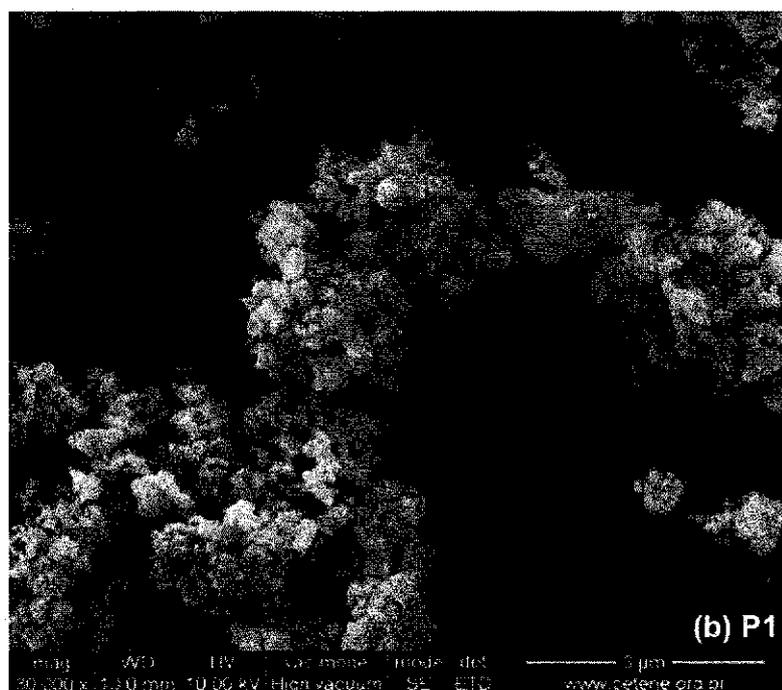
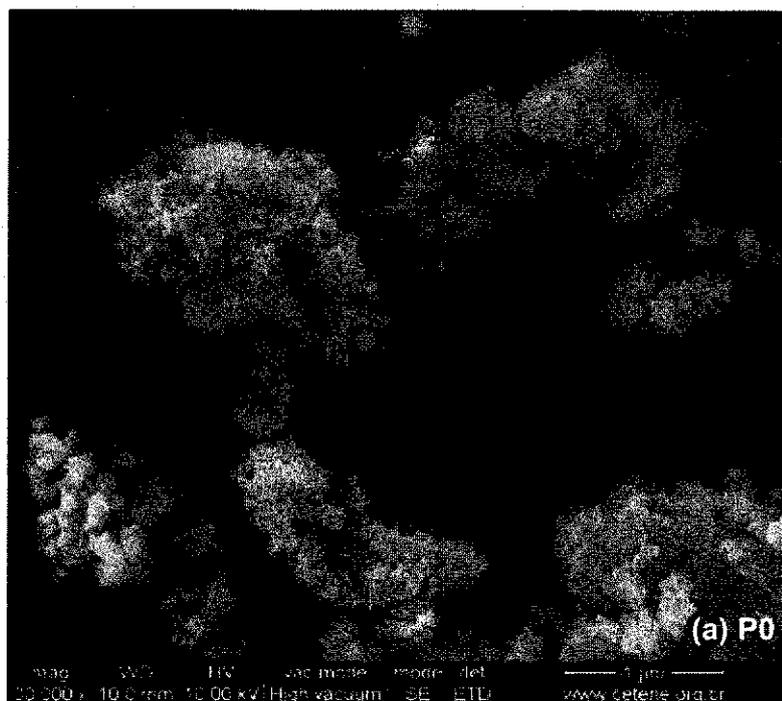
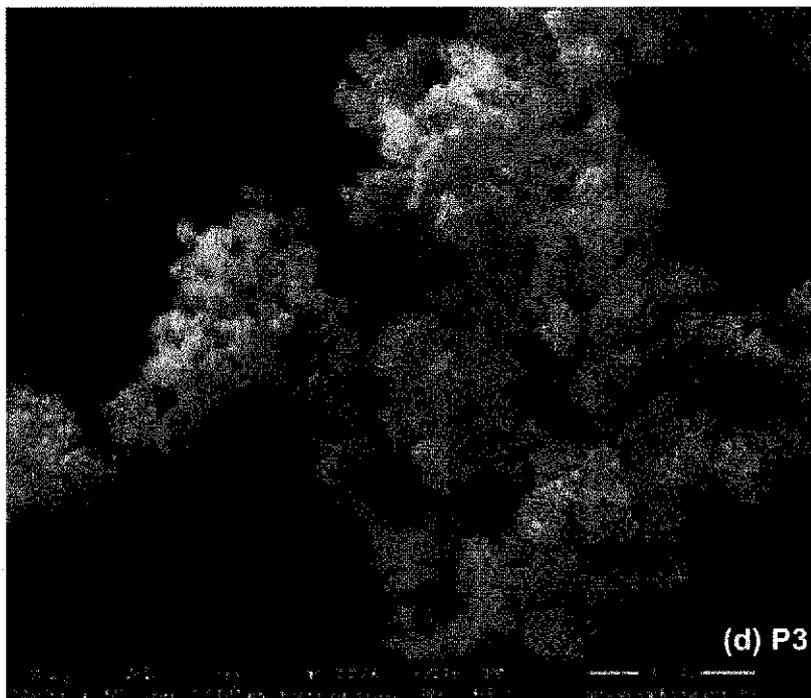
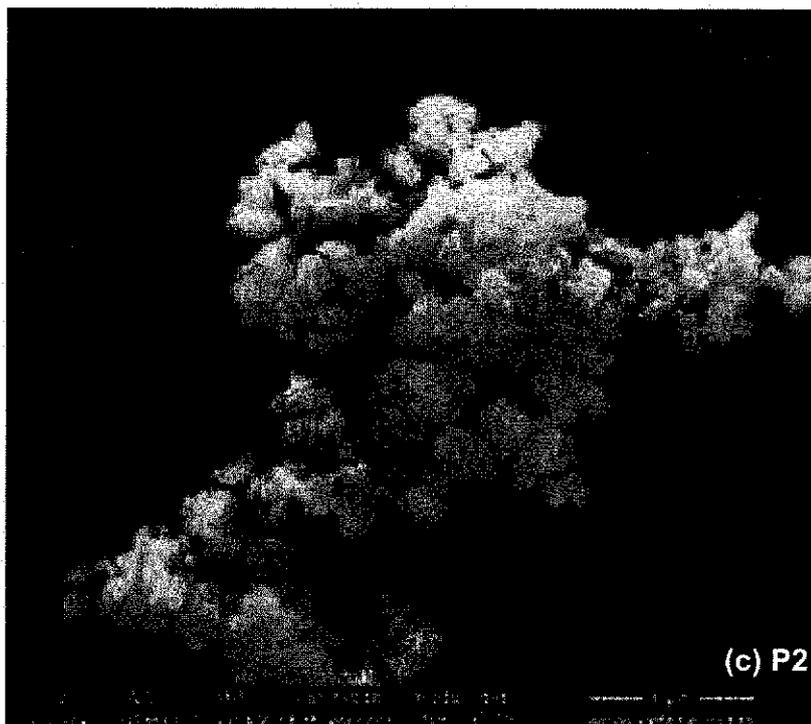


Figura 4.3 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  sintetizados pelo método da reação de combustão. (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3, (e) C4 e (f) C5 contêm respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu.

Por meio das micrografias da Figura 4.3 observa-se que de um modo geral, os catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas unitárias, com formação de ilhas que constituem estruturas perceptivelmente porosas. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais, tendo-se em vista que é necessário que o material catalítico apresente uma estrutura porosa para otimizar a sua interação com a carga gasosa ( $H_2 + CO$ ) que estará em processamento no momento da ocorrência do processo reacional. Observa-se ainda que os catalisadores analisados apresentam uma distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas relativamente homogênea. Não foram observadas diferenças significativas entre os aspectos morfológicos apresentados pelos catalisadores desenvolvidos, de forma que é possível afirmar que o processo de dopagem com Cu, em diferentes concentrações, não alterou as características morfológicas dos aglomerados de partículas dos materiais obtidos.

As micrografias referentes aos resultados da análise morfológica, realizada por microscopia eletrônica de varredura, nos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, estão ilustradas na Figura 4.4. Os aspectos morfológicos dos aglomerados de partículas destes catalisadores, obtidos por meio do método Pechini, não apresentaram diferenças expressivas dos aspectos observados nas micrografias da Figura 4.3. No entanto, fazendo-se uma observação minuciosa, é possível perceber que os aglomerados de partículas destas amostras apresentam tamanhos mais uniformes e, aparentemente, são constituídos por partículas mais finas. As micrografias ilustradas na Figura 4.4 apresentam suas respectivas imagens amplificadas em 30.000X.





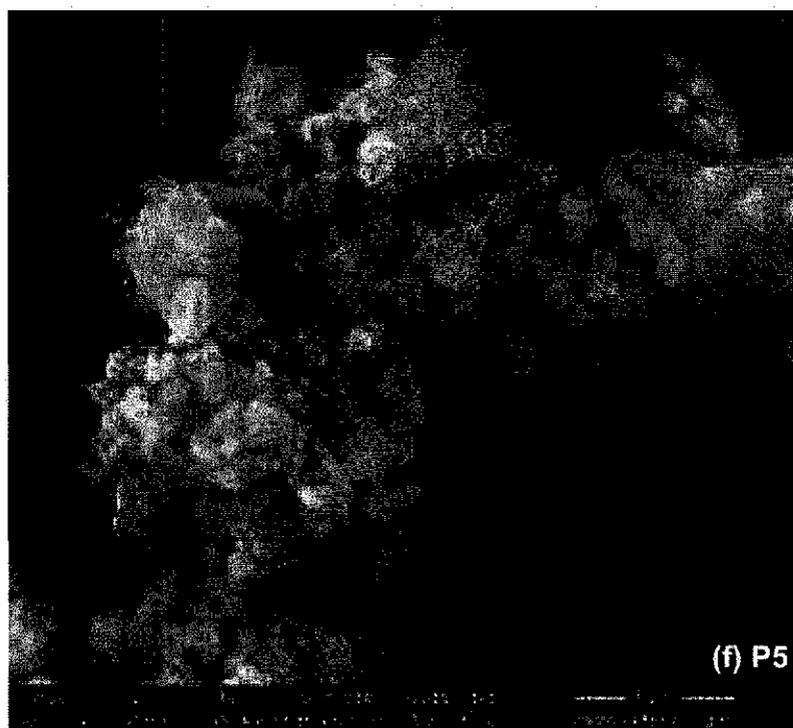
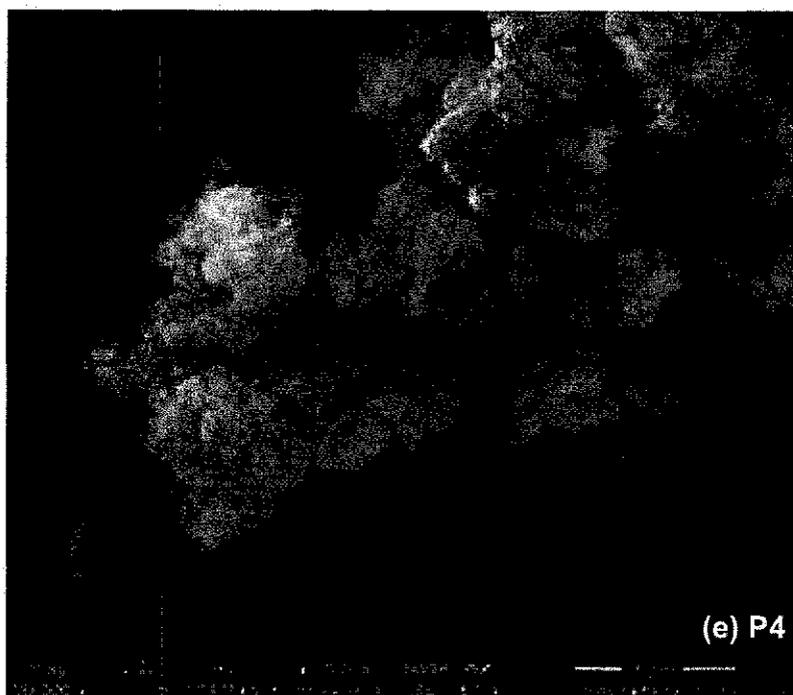


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  sintetizados por meio do método Pechini. (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4 e (f) P5 contêm, respectivamente, 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu.

Na Figura 4.5 estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 obtidos pelo método da reação de combustão.

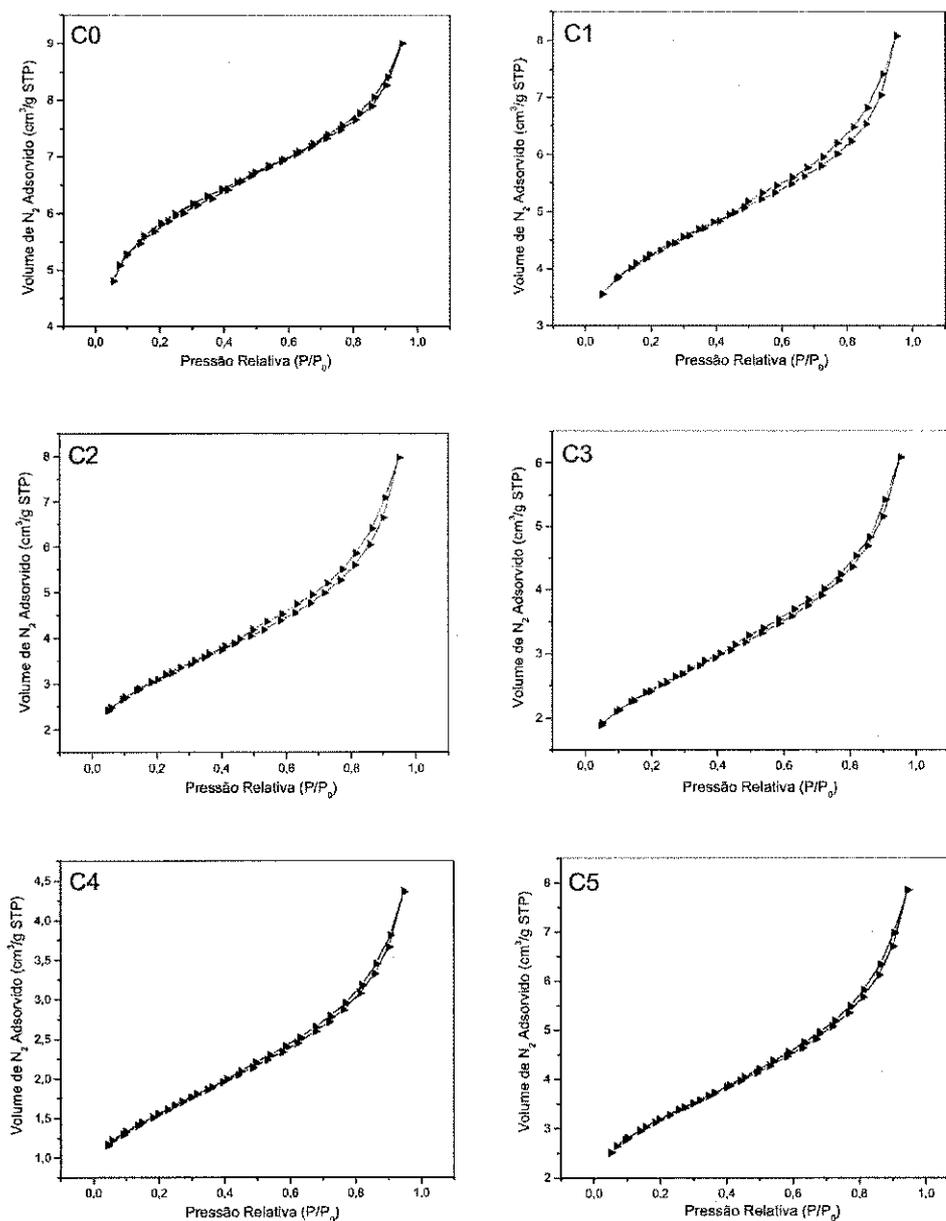


Figura 4.5 – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão.

Nas isotermas apresentadas na Figura 4.5, não foi observada a influência da quantidade de cobre na estrutura da céria no tipo de isoterma apresentado por cada amostra. Todas as isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (Sing et al., 1985). Isto indica que estes catalisadores são materiais com natureza mesoporosa (diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm) associada à presença de macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm) (Findenegg, 1984). O loop de histerese apresentado nestas isotermas, em geral entre 0,45 e 0,95 P/P<sub>0</sub>, é do tipo H3. Este tipo de histerese também revela a presença de poros de dimensões meso que, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas (Findenegg, 1984; Figueiredo & Ribeiro, 1987). Estudos relacionados ao desenvolvimento de CeO<sub>2</sub> para aplicação na reação catalítica de oxidação preferencial do CO divulgados na literatura apresentam características texturais muito semelhantes às observadas nos catalisadores obtidos neste trabalho (Qiang et al., 2007; Moretti et al., 2008).

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.4, os valores da área superficial apresentaram uma tendência de queda com o aumento da concentração de cobre nas amostras. Já o valor médio do volume de poros e do diâmetro médio de poro destas amostras de catalisadores não apresentou variações significativas em relação ao processo de dopagem com Cu.

Tabela 4.4 – Valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) determinada pelo método BET e valores de volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH para os catalisadores obtidos pelo método da reação de combustão.

Catalisadores	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (nm)	$D_p$ (nm)
C0	46	0,01242	382
C1	34	0,01618	383
C2	26	0,01423	384
C3	21	0,01528	345
C4	14	0,01711	311
C5	26	0,02056	346

Esta constatação é vista de forma positiva, uma vez que o elemento dopante foi inserido no material, possivelmente levando a formação de sítios catalíticos ativos, sem apresentar diferenças significativas com relação às características texturais do  $\text{CeO}_2$  puro. Os valores médios dos diâmetros de poro ( $D_p$ ) dos catalisadores C0, C1, C2, C3 C4 e C5 são de dimensões macroporosas ( $> 50 \text{ nm}$ ). Os gráficos de distribuição de tamanho de poro, ilustrados, a seguir, na Figura 4.6, mostram que os catalisadores sintetizados por meio do método da reação de combustão, são materiais que apresentam estruturas totalmente macroporosas, muito embora, as isotermas referentes a estes catalisadores, ilustradas na Figura 4.5, tenham classificado estes materiais como mesoporosos associados à macroporos. Assim, é possível afirmar que o gráfico de distribuição de tamanho de poro tem a função de auxiliar o processo de análise textural, no tocante a elucidação do real tipo de dimensão da porosidade apresentada pelo material. Desta forma, a avaliação das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , feita conjuntamente com a observação dos gráficos de distribuição de tamanho de poro, conduz esse tipo de análise a conclusões mais confiáveis.

Na Figura 4.7, estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, obtidos por meio do método Pechini. Estas isotermas podem ser classificadas como tipo III, de acordo com a classificação IUPAC (Sing et al., 1985), este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominantemente macroporosa. O loop de histerese apresentado nestas isotermas, em geral entre 0,45 e 0,95  $P/P_0$ , é do tipo H3, revelando a presença de poros, em geral, formados pela associação de agregados não rígidos de partículas (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

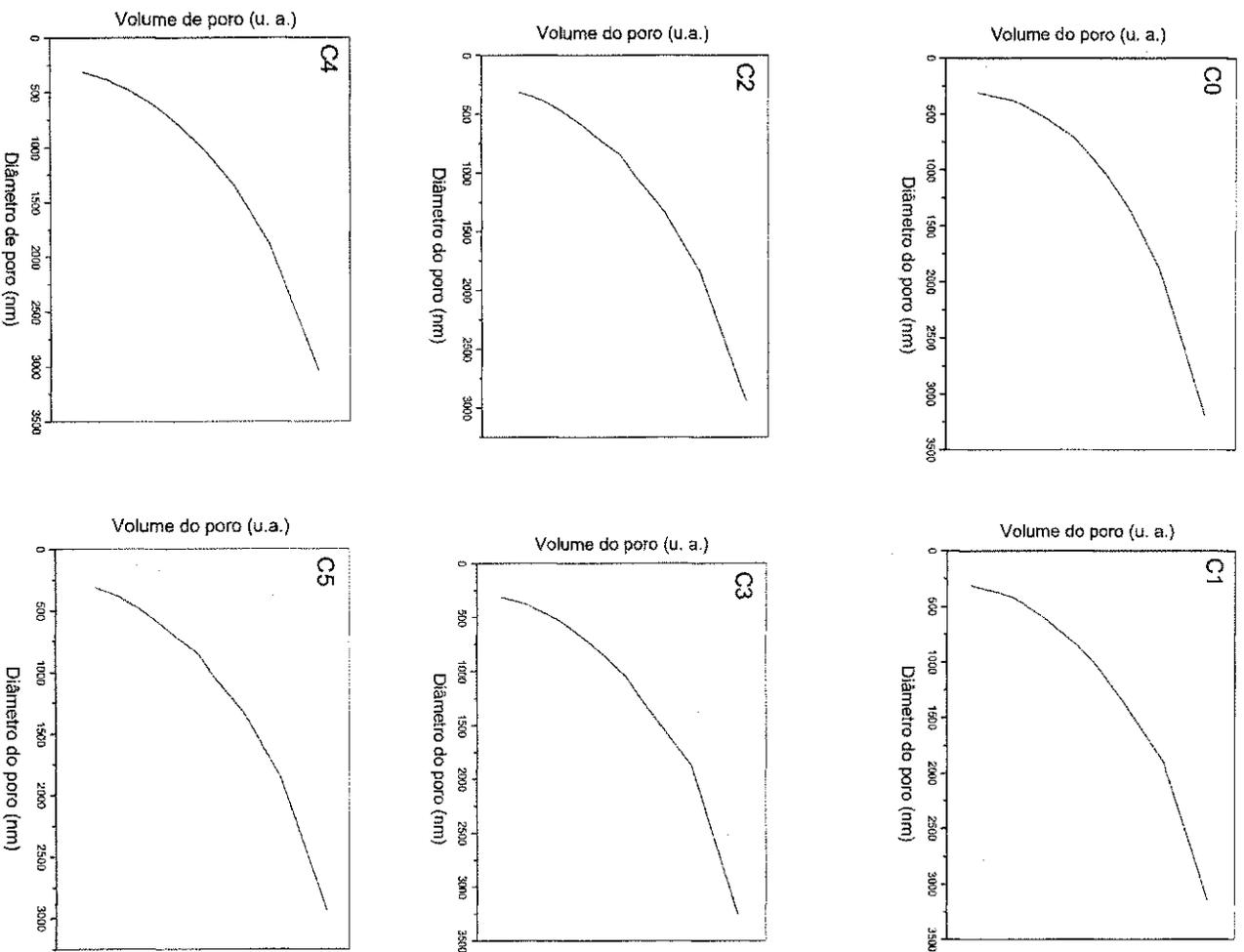


Figura 4.6 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão.

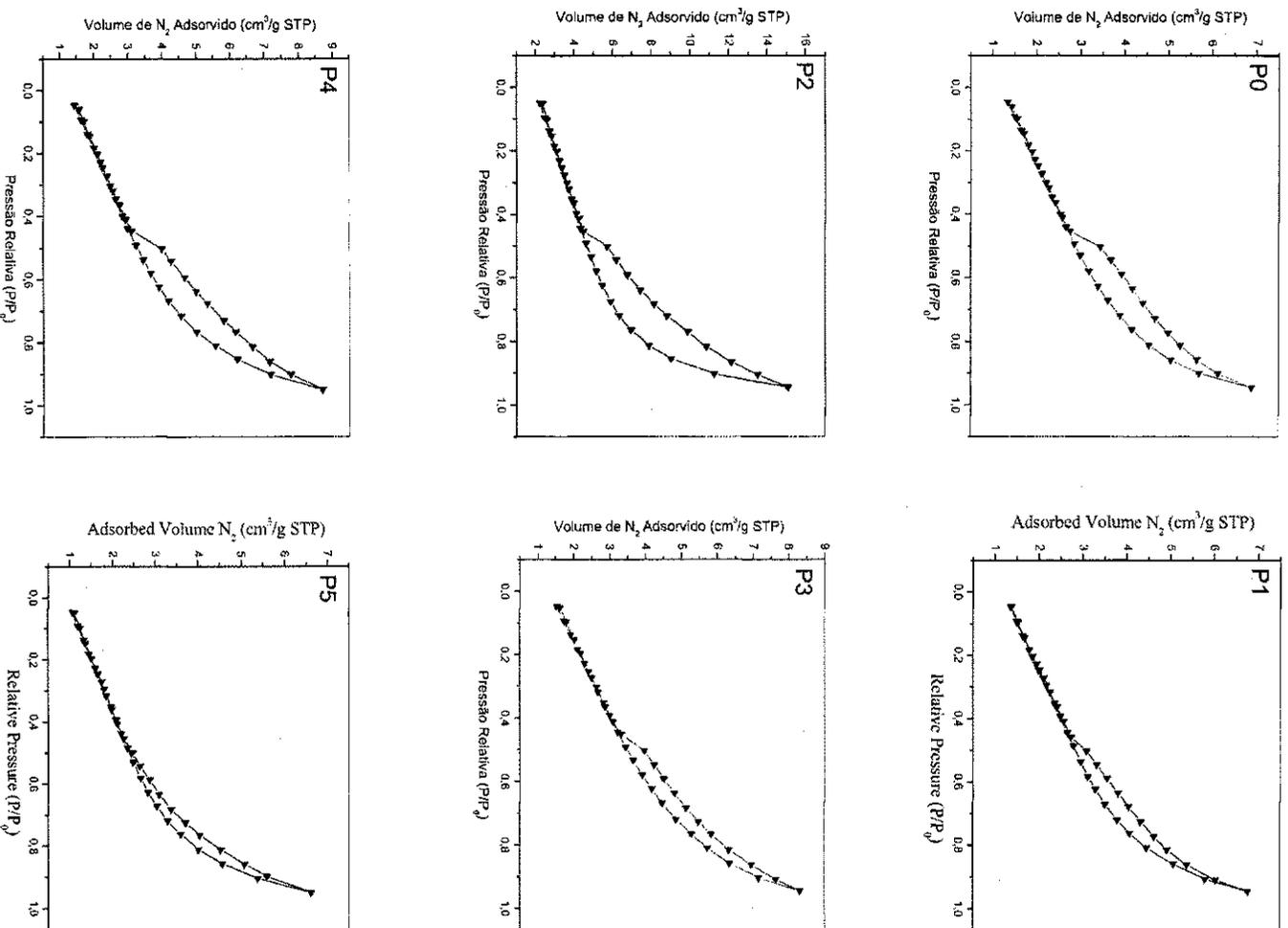


Figura 4.7 – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> referentes aos resultados da análise textural realizada nos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 obtidos por meio do método Pechini.

Na Tabela 4.5, estão apresentados os valores referentes às características texturais como área superficial determinada pelo método BET e valores de volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH, para os catalisadores obtidos por meio do método Pechini.

Tabela 4.5 - Área superficial ( $S_{BET}$ ) determinada pelo método BET e valores de volume de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH para os catalisadores obtidos pelo método Pechini.

Catalisadores	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ (nm)	$D_p$ (nm)
P0	17	0,02373	385
P1	16	0,02204	387
P2	17	0,05695	384
P3	20	0,02844	384
P4	19	0,03137	382
P5	14	0,02251	383

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.5, os valores médios dos diâmetros de poro ( $D_p$ ) dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 são de dimensões macroporosas. Estes valores médios dos diâmetros de poro ( $D_p$ ) confirmam o tipo de porosidade revelada nas isotermas da Figura 4.7. Ainda observando os dados apresentados na Tabela 4.5, constata-se também, que nos catalisadores obtidos por meio do método Pechini, os valores da área superficial, do volume de poros e do diâmetro médio dos poros não apresentaram diferenças significativas, entre si, em função da variação nos valores das concentrações de Cu empregadas. Tal como aconteceu nos pós sintetizados pelo método da reação de combustão, esta constatação também é vista de forma positiva, uma vez que o elemento dopante foi inserido na estrutura do  $CeO_2$ , muito possivelmente levando à formação de sítios catalíticos ativos, sem causar diferenças significativas com

relação às características texturais do  $\text{CeO}_2$  puro, isto é, sem a presença do Cu, como é o caso da amostra denominada P0.

Os gráficos de distribuição de tamanho de poro relacionados aos catalisadores obtidos por meio do método Pechini estão apresentados na Figura 4.8.

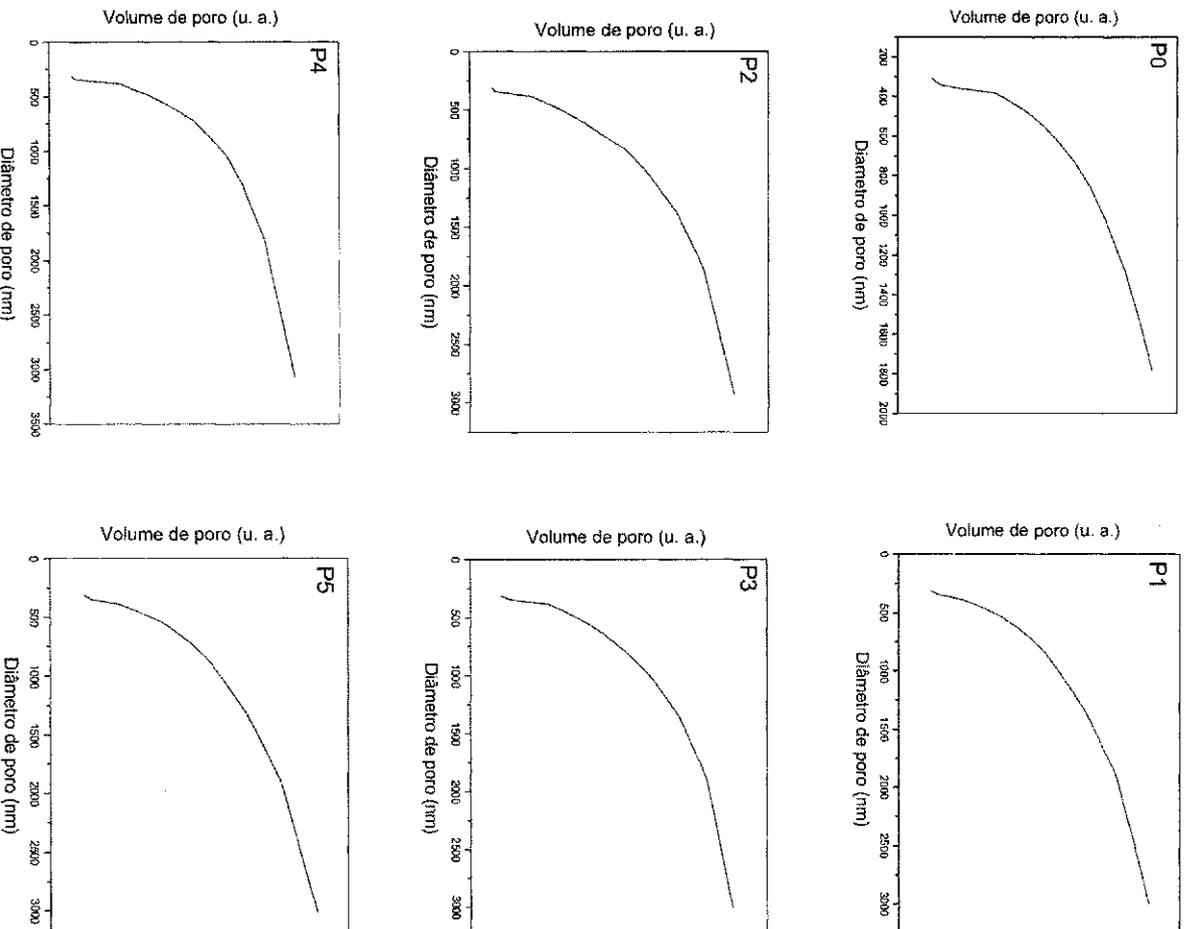


Figura 4.8 – Distribuição dos diâmetros dos poros dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 sintetizados por meio do método Pechini.

Os gráficos de distribuição de tamanho de poro, referentes aos catalisadores sintetizados por meio do método Pechini, mostram que estes materiais apresentam estruturas totalmente macroporosas, como já havia sido revelado por meio das isotermas ilustradas na Figura 4.7 e, pelos dados apresentados na Tabela 4.5, também referentes a estes materiais. Em outras palavras, é possível afirmar que nas estruturas de todos os materiais catalíticos desenvolvidos não há nenhuma fração de porosidade pertencente à outra dimensão que não seja a macroporosa.

Estão apresentados na Figura 4.9 os resultados da análise granulométrica realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da reação de combustão. As representações gráficas, na forma de curvas, destes resultados levam a noção exata da distribuição granulométrica destes catalisadores.

Como pode ser observado na Figura 4.9, o valor do diâmetro mediano dos aglomerados de partículas dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, obtidos por meio do método da reação de combustão, não apresentam uma variação proporcional de acordo com o valor da concentração de Cu adicionado à estrutura do óxido de cério, em cada amostra individualmente. De forma que são observados valores desordenados referentes ao diâmetro mediano dos aglomerados de partículas destes catalisadores, sendo possível afirmar, que para os catalisadores sintetizados por meio do método da reação de combustão, os diferentes valores de concentrações de Cu adicionados à estrutura do óxido de cério não promoveram nenhuma alteração aparente na capacidade de aglomeração das partículas destes materiais catalíticos.

Vale registrar que os aglomerados são agregados de partículas unitárias que se formam por causa de atrações físicas entre essas partículas ou por meio de agentes cimentantes ou aglutinadores que forçam a atração entre elas, exemplos desses agentes são óxidos metálicos e matéria orgânica. Denomina-se de estrutura do material ao conjunto destes aglomerados que o mesmo apresenta (Rech & Thomaz, 2008).

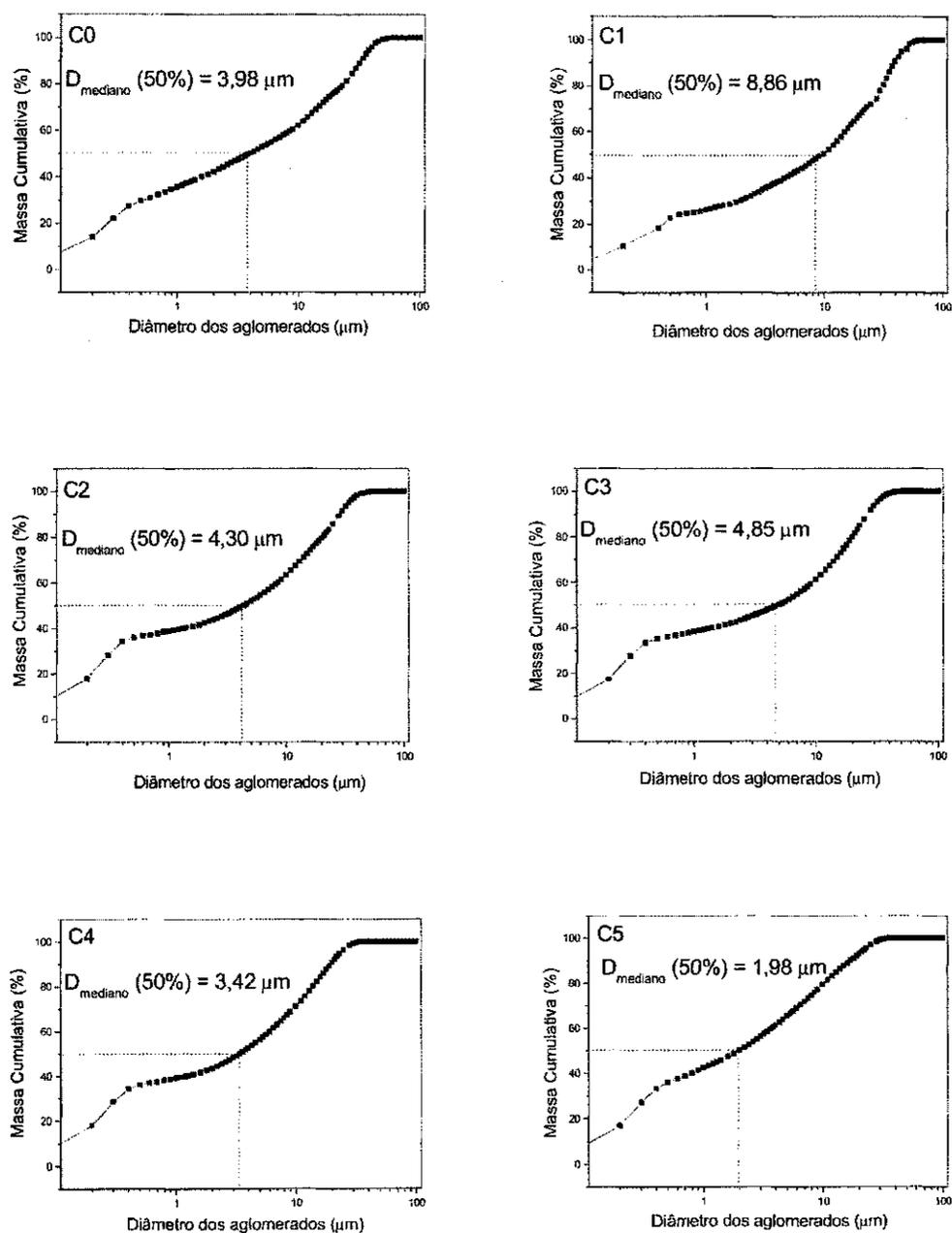


Figura 4.9 – Distribuição granulométrica dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação de combustão.

Na Figura 4.10 estão apresentados os resultados da análise granulométrica realizada nos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini.

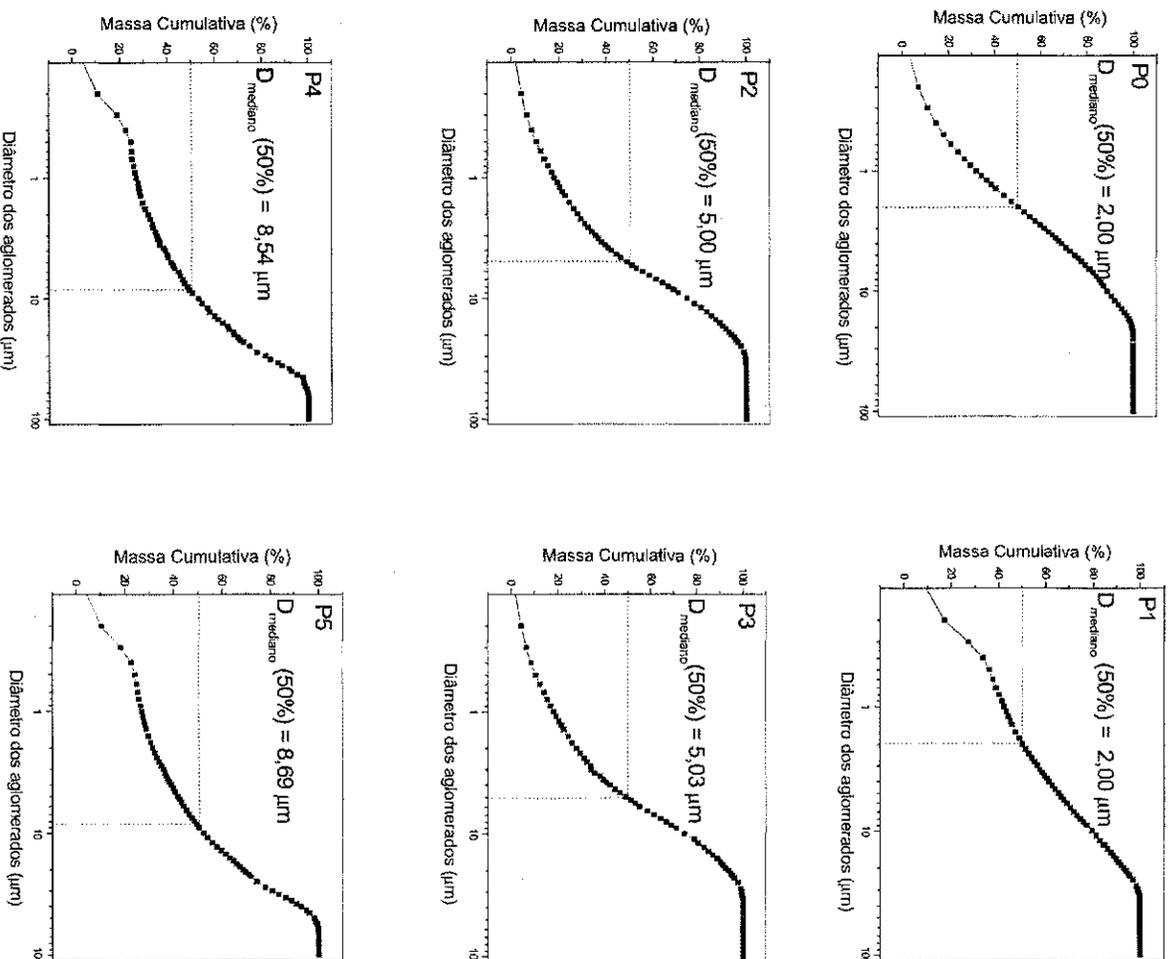


Figura 4.10 – Distribuição granulométrica dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5 sintetizados por meio do método Pechini.

De acordo com as representações gráficas, em forma de curvas, ilustradas na Figura 4.10, pode-se observar na distribuição granulométrica dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, obtidos por meio do método Pechini, que os mesmos apresentam os valores de seus diâmetros medianos de aglomerados de partículas diretamente proporcional ao valor da concentração de Cu adicionada à estrutura da matriz hospedeira,  $\text{CeO}_2$ , em cada amostra de catalisador obtido. Quanto maior a quantidade de Cu inserido na estrutura, maior o valor do diâmetro médio de aglomerado.

Segundo Lima & Moreno (2009), o estudo do comportamento granulométrico de um determinado material, seja ele constituído por um único elemento ou por uma mistura de elementos, determina a distribuição de tamanhos dos aglomerados das partículas do material em questão. Desta forma, este estudo pode estabelecer uma distribuição granulométrica adequada que possa ser utilizada como parâmetro de controle, levando-se em consideração os precursores e a metodologia de síntese empregada. Estes pesquisadores ainda afirmam que este tipo de análise pode ajudar na obtenção de materiais com estruturas mais uniformes e padronizadas.

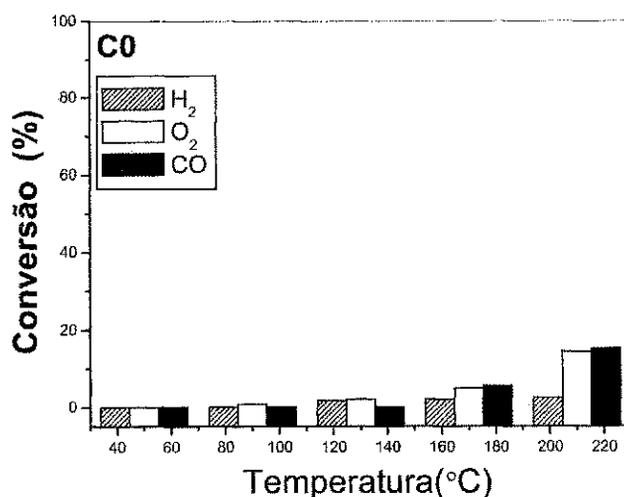
Sendo assim, a análise granulométrica realizada nos catalisadores sintetizados neste trabalho, leva a concluir que entre os métodos de síntese da reação de combustão e Pechini, este último promoveu a obtenção de catalisadores compostos por  $\text{CeO}_2$  dopado com Cu cujos diâmetros medianos de seus aglomerados de partículas apresentam valores diretamente proporcionais ao valor da concentração de Cu adicionada ao  $\text{CeO}_2$ , diferente do que foi observado nos catalisadores constituídos por esta mesma composição, porém, sintetizados por meio do método da reação de combustão. Muito provavelmente, isso se deve ao fato destes materiais, obtidos por meio do método Pechini, terem sido submetidos à temperatura de calcinação de  $700^\circ\text{C}$ , durante 1 h. Pois, é sabido que a exposição de materiais a energias térmicas relativamente altas favorece a coalescência de pequenas partículas levando à formação de aglomerados maiores. Obviamente, o tempo de exposição a esta energia térmica exerce a sua influência. Desta forma, comparando-se os métodos de síntese da reação de combustão e Pechini, a etapa de calcinação contida neste último pode ser vista

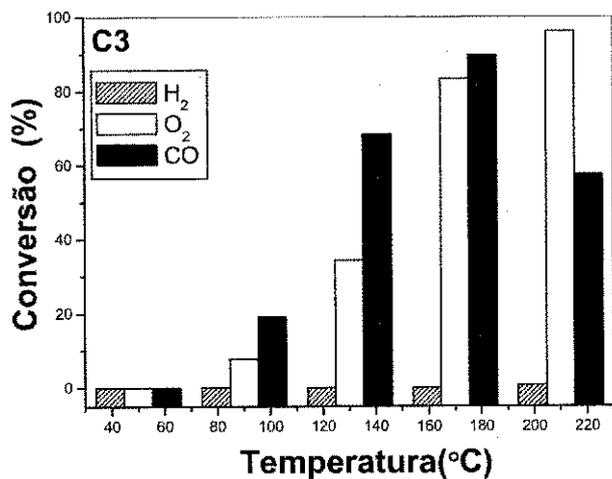
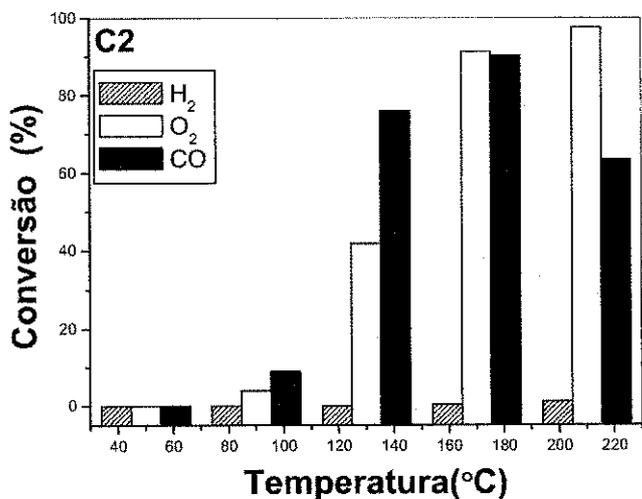
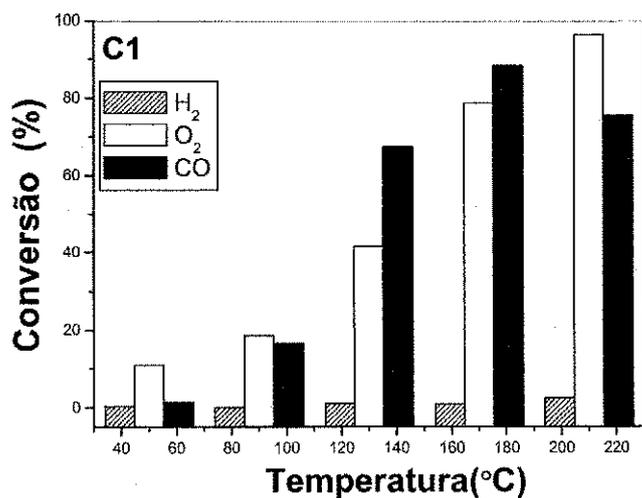
como determinante para o controle do comportamento granulométrico dos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ .

Ficou constatado, com base nos resultados desta análise granulométrica, que o método Pechini é mais indicado para a obtenção de catalisadores compostos por  $CeO_2$  dopados com Cu, constituídos por estruturas mais facilmente controladas em termos de dimensões granulométricas.

Os desempenhos catalíticos analisados na reação de oxidação preferencial do CO, também conhecida como reação de PROX, para os catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados pelo método da reação de combustão, estão apresentados graficamente na Figura 4.11.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 4.11, o desempenho catalítico da amostra C0, constituída por  $CeO_2$  puro, não promoveu os resultados satisfatórios que são esperados para uma reação de PROX, que tem como objetivo purificar um fluxo de gás rico em  $H_2$  contaminado com CO, por meio da oxidação preferencial das partículas deste último, haja vista os insignificantes valores percentuais de conversão do CO registrados para esta amostra.





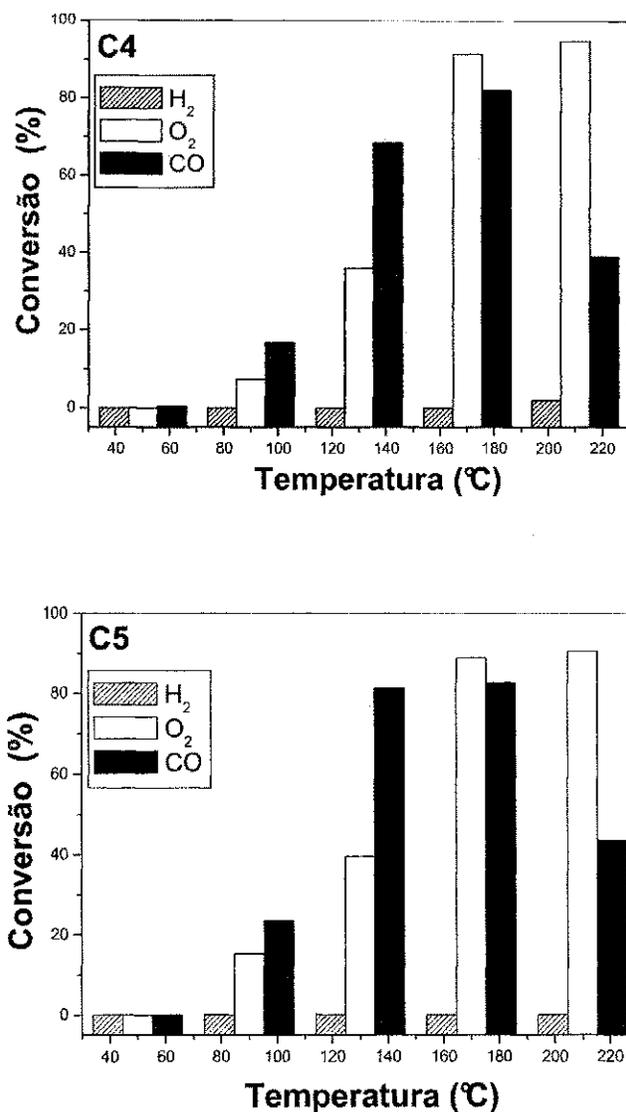


Figura 4.11 – Atividade catalítica, na reação de PROX, dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da combustão.

Por outro lado, os valores percentuais de conversão do CO registrados para as amostras denominadas de C1, C2, C3, C4 e C5, apresentaram-se bastante satisfatórios, atingindo valores máximos superiores a 82% de conversão para todas estas amostras. No entanto, dentre estas, a amostra denominada de

C2 promoveu a ocorrência do maior valor percentual de conversão do CO, valor este igual a 90,22%, sob a temperatura reacional de 170°C. Comparando-se os desempenhos catalíticos destas amostras que contém a presença do Cu em suas estruturas com o desempenho da amostra C0, que não contém Cu, conclui-se que no catalisador ou sistema catalítico composto por  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , a fase catalítica ativa é, de fato, o Cu.

Os resultados registrados referentes à seletividade dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados pelo método da reação de combustão, estão apresentados na Figura 4.12. A seletividade, S(%), destes catalisadores à reação foi calculada segundo a equação 4.1.

$$S(\%) = \frac{1}{2} \times \left[ \frac{\text{(número de mols de CO convertido)}}{\text{(número de mols de O}_2 \text{ consumido)}} \right] \times 100 \quad \text{(Equação 4.1)}$$

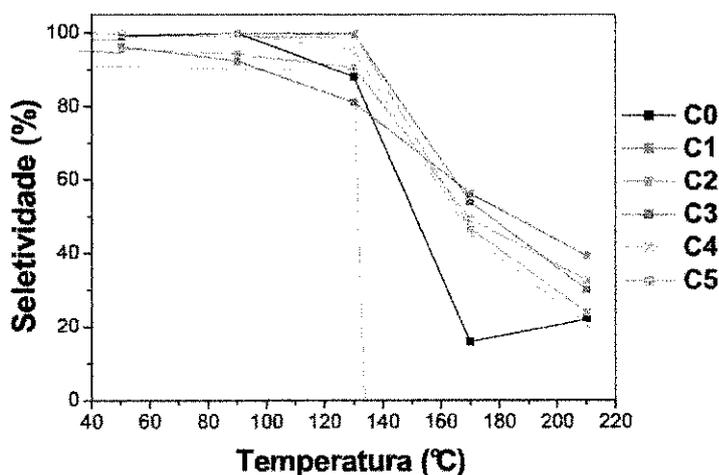


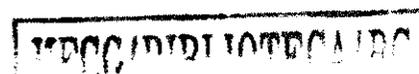
Figura 4.12 – Seletividade catalítica, à reação de PROX, dos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da combustão.

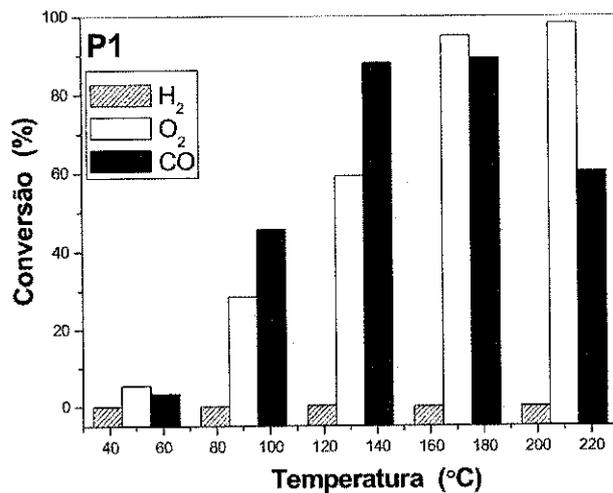
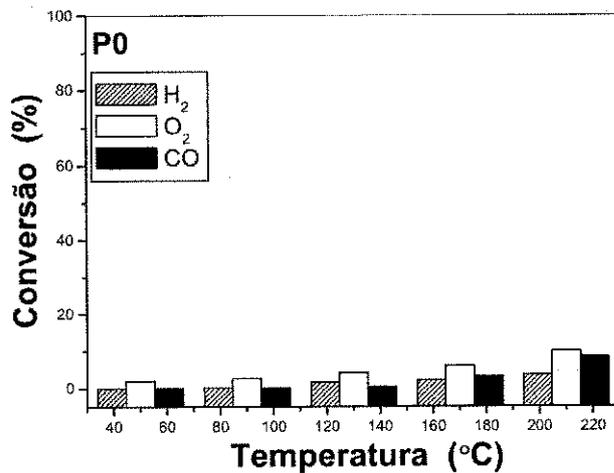
De acordo com os perfis gráficos apresentados na Figura 4.12, ficou constatado que todas as amostras de catalisadores obtidas por meio do método da reação de combustão, exceto a amostra C0, apresentaram consideráveis

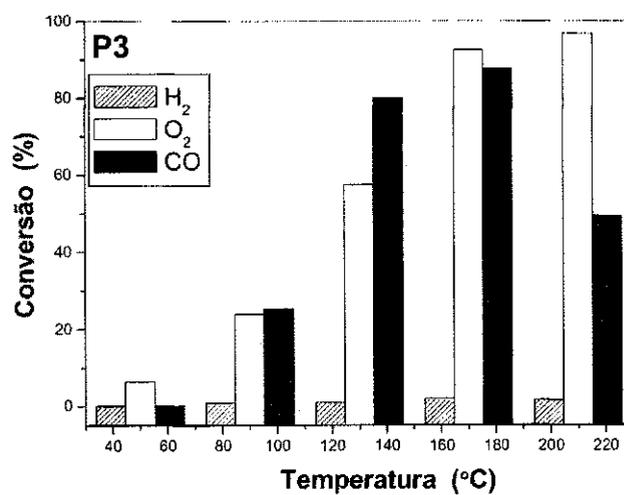
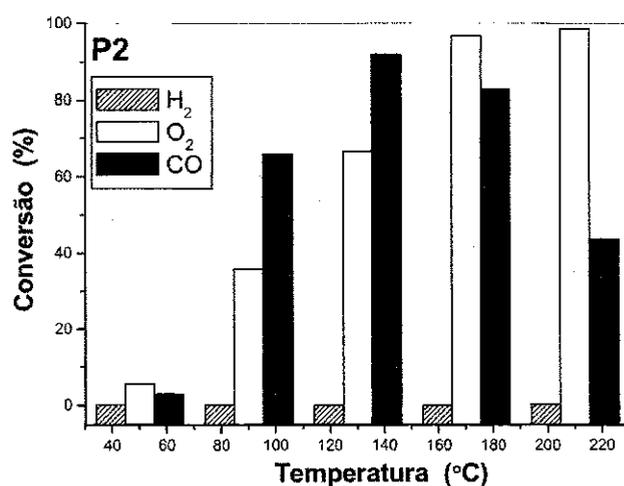
percentuais de seletividade à reação de PROX. Como pode ser observado, a amostra C2 que apresentou o melhor desempenho catalítico no processo de conversão do CO, não se destacou como a amostra que promoveu a maior seletividade à reação de PROX, nas condições reacionais consideradas. De acordo com os perfis de seletividade, apresentados na Figura 4.12, as amostras denominadas de C3 e C5 apresentam-se igualmente seletivas até a temperatura reacional de 130°C ser atingida. Nesta temperatura, portanto, estas duas amostras apresentaram o valor percentual igual a 99,89% de seletividade. As demais amostras que também contém Cu em suas estruturas, consideradas nesta análise, apresentaram valores percentuais de seletividade inferiores comparadas às amostras C3 e C5. A explicação para esta constatação pode estar no fato de que a concentração de cobre igual a 0,2 mol, contida na estrutura da amostra C2, é um valor ideal de concentração de cobre para promover uma dispersão bastante uniforme de sítios catalíticos ativos com alta área de contato sobre a estrutura do CeO<sub>2</sub>, potencializando a ação catalítica desse material no processo reacional. Desta forma, pode-se deduzir que valores de concentração de cobre superiores a 0,2 mol levam a formação de aglomerados metálicos relativamente grandes, com baixa área superficial, reduzindo assim o desempenho do catalisador. No entanto, de acordo com os resultados, pode-se concluir que para a síntese de catalisadores, com composição Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, pelo método da reação de combustão, concentrações de Cu superiores a 0,2 mol são mais eficientes para promover uma seletividade mais elevada à reação de PROX.

Os desempenhos catalíticos analisados na reação de oxidação preferencial do CO, para os catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini, estão apresentados graficamente na Figura 4.13.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 4.13, a atividade catalítica da amostra P0, que corresponde ao CeO<sub>2</sub> puro, não apresentou o desempenho satisfatório típico de um catalisador considerado eficiente para uma reação de PROX, assim como aconteceu para a amostra C0, também composta por CeO<sub>2</sub> puro.







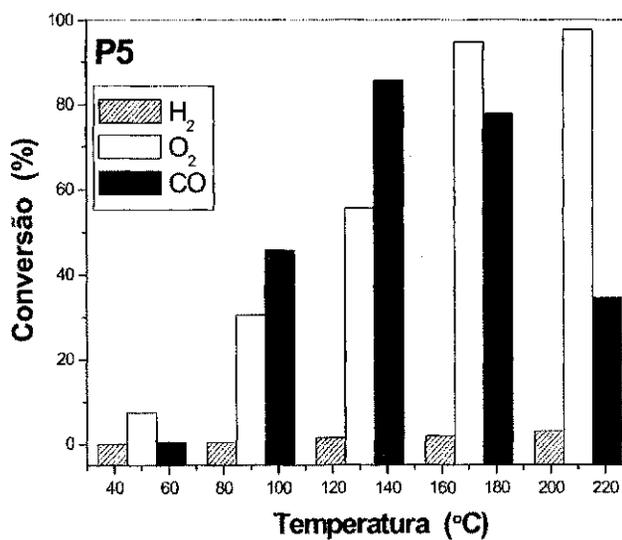
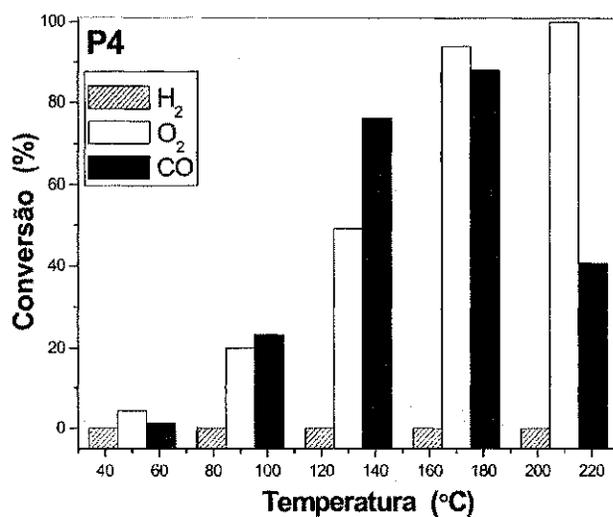


Figura 4.13 – Atividade catalítica, na reação de PROX, dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini.

O processo de conversão do CO analisado e registrado para cada uma das amostras denominadas de P1, P2, P3, P4 e P5, se apresentou bastante satisfatório, atingindo valores máximos de conversão superiores a 85% para todas estas amostras. No entanto, dentre estas, a amostra denominada P2 mostrou o melhor desempenho catalítico, apresentando os mais elevados percentuais de conversão do CO. Assim como no caso dos catalisadores sintetizados por reação de combustão, os gráfico de conversão apresentados na Figura 4.13 mostram que para estes catalisadores sintetizados por meio do método Pechini, a fase catalítica ativa também é, inegavelmente, o Cu. O fato da amostra P2, que contém 0,2 mol de Cu em sua estrutura, ter se apresentado com o melhor desempenho catalítico dentre as amostras sintetizadas por meio do método Pechini, fortalece a conclusão de que este valor de concentração de Cu realmente promove um tipo de dispersão de espécie ativa sobre a extensão da estrutura do material que favorece o processo de conversão do CO, potencializando a ação catalítica do material, como já foi mencionado na apresentação dos perfis de conversão relacionados aos catalisadores sintetizados por meio do método da reação de combustão.

Como já se sabe, segundo a literatura, no caso específico do sistema catalítico composto pelos óxidos de cério e de cobre, o  $\text{CeO}_2$  é considerado como o substrato ou suporte catalítico ideal por otimizar a interação do  $\text{O}_2$  com o CO no processo reacional de oxidação, uma vez que, este óxido tem uma elevada capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura. Para Manzoli et al., (2005), o sucesso do desempenho catalítico do sistema  $\text{CuO/CeO}_2$ , em reações de PROX, se deve também ao efeito promotor da céria, devido a sua capacidade de mudança de estado de oxidação de  $3^+$  para  $4^+$ , isto é, devido a facilidade que o oxigênio possui em se alocar nas vacâncias da céria parcialmente reduzida, mudando o seu estado de oxidação e, desta forma, o CO adsorvido no Cu ativo reage com o oxigênio doado pela céria, gerando novamente uma vacância. Esse processo se repete continuamente (Zhu et al., 2008; Moretti et al., 2009; González et al., 2010).

Dentre as amostras de catalisadores P1, P2, P3, P4 e P5, que contêm concentrações de Cu cujos valores variam de 0,1 a 0,5 mol, respectivamente, a

amostra P2, que por sua vez, contém 0,2 mol de Cu, apresentou o melhor desempenho catalítico, considerando as condições reacionais aplicadas a estes catalisadores.

A amostra de catalisador P2 apresentou o maior percentual de conversão dentre todas as amostras analisadas, atingindo 92,10% como valor máximo de conversão do CO. Outro destaque para a amostra P2 é que a mesma apresentou valores percentuais de conversão elevados em uma maior faixa de valores de temperatura, além de ter apresentado seu percentual máximo de conversão, já mencionado, à temperatura reacional de 130°C, este valor de temperatura é inferior aos valores de temperatura registrados para os valores máximos de conversão das outras amostras analisadas.

Com base nos desempenhos catalíticos apresentados por todas as amostras de catalisadores com composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , preparadas por ambos os métodos de síntese utilizados na metodologia do mesmo, pode-se concluir que é possível atingir-se valores percentuais de conversão do CO satisfatórios com concentrações de Cu relativamente baixas, isto é, valores de concentração em torno de 0,2 mol, obviamente, levando-se em consideração a faixa de valores de concentração de Cu analisada neste trabalho. Como já foi mencionado, a explicação para o fato de uma concentração relativamente baixa de espécie ativa levar a elevados valores de conversão do CO certamente está relacionado ao fato deste valor de concentração permitir uma distribuição mais homogênea de pequenas partículas, facilitando a dispersão das mesmas, formando sítios ativos catalíticos de alta área superficial por grande parte da extensão da estrutura da matriz hospedeira, potencializando a ação catalítica do material. Fato este que talvez não ocorra com a adição de uma concentração relativamente alta de espécie ativa, onde possivelmente as partículas desta espécie se agregarão, durante o processo de redução termoprogramada, formando acúmulos de teores metálicos e, conseqüentemente, reduzindo a área superficial de contato da espécie catalítica ativa com a carga gasosa a ser processada na reação.

A análise granulométrica confirma esta constatação, pois como foi observado, o aumento da concentração de Cu aumentou de forma proporcional a capacidade de aglomeração das partículas unitárias dos materiais sintetizados por meio do método Pechini, ou seja, ficou concluído que o diâmetro mediano dos

aglomerados de partículas unitárias apresentou-se tanto maior quanto maior o valor da concentração de Cu incorporado em cada amostra de catalisador obtido por meio do referido método de síntese.

Outros estudos realizados sobre a oxidação preferencial do CO sobre sistemas catalíticos à base de CuO/CeO<sub>2</sub> e CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> também concluíram que diminuições do teor metálico da espécie ativa catalítica – Cu – leva a aumentos na taxa de conversão do CO (Avgouropoulos et al., 2008; Maciel & Assaf, 2010; Kydd et al., 2010).

Os perfis gráficos que representam a seletividade dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados pelo método Pechini, estão apresentados na Figura 4.14. A seletividade, S(%), destes catalisadores à reação também foi calculada segundo a equação 4.1.

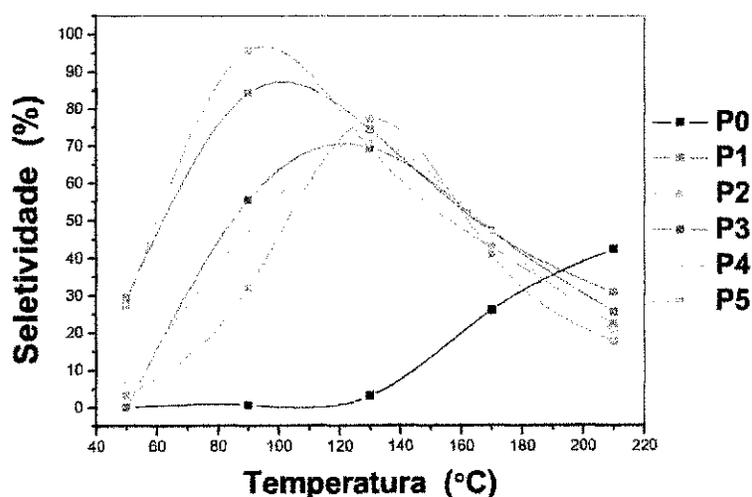


Figura 4.14 – Seletividade catalítica, à reação de PROX, dos catalisadores P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini.

De acordo com os perfis gráficos apresentados na Figura 4.14, ficou constatado que todas as amostras de catalisadores obtidas por meio do método

de síntese Pechini, exceto a amostra P0, apresentaram consideráveis percentuais de seletividade à reação de PROX, de forma similar ao que foi observado para os catalisadores obtidos por meio do método da reação de combustão. Observando-se o perfil gráfico referente à seletividade da amostra P0, conclui-se que a ausência do elemento Cu na estrutura desta amostra, enfatiza o potencial catalítico deste elemento, tanto para ativar o processo reacional em questão, quanto para conferir ao catalisador o parâmetro denominado de seletividade, ou seja, a presença do Cu confere ao catalisador, de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , a capacidade de produzir satisfatoriamente o produto desejado, que neste caso é o  $H_2$ , em comparação aos outros efluentes reacionais, normalmente indesejados, que também podem ser produzidos durante o processo reacional.

Entre os catalisadores obtidos por meio do método Pechini, foi observado que a amostra P2 além de ter se mostrado a mais ativa para a reação de PROX, também se apresentou como a de maior seletividade a esta reação, atingindo o valor máximo de seletividade de 96% na temperatura reacional de 90°C. Os perfis das curvas de seletividade, em função da temperatura reacional, dos demais catalisadores, apresentam uma tendência à diminuição quando comparadas a curva de seletividade do catalisador denominado P2.

Analisando a influência da concentração do Cu no desempenho dos catalisadores sintetizados por meio do método Pechini, pode-se afirmar que para a síntese de um catalisador, com composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , por meio do referido método, não há necessidade de se empregar uma concentração de Cu superior a 0,2 mol para se obter resultados catalíticos satisfatórios em uma reação de PROX, uma vez que, os catalisadores contendo concentrações de Cu superiores a 0,2 mol apresentaram resultados inferiores frente a esta amostra, tanto em relação a atividade quanto em relação a seletividade.

De acordo com estes resultados, ficou constatado que para a síntese de um catalisador com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , seja por meio do método da reação de combustão ou por meio do método Pechini, a concentração de Cu igual a 0,2 mol representa um valor ideal, no sentido de contribuir no processo de síntese com a obtenção de um catalisador com desempenho otimizado, no tocante a sua atividade na reação de PROX. Esta constatação teve como base a avaliação da influência do valor da concentração de Cu no desempenho de

catalisadores com a referida composição, sintetizados tanto pelo método da reação de combustão quanto pelo método Pechini, para isso, a concentração de Cu assumiu os seguintes valores: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol.

Por outro lado, essa mesma avaliação da influência da concentração de Cu nos catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , em relação ao parâmetro da seletividade, mostrou que os métodos de síntese utilizados exerceram influência sobre essa característica dos catalisadores. Pois, considerando a série de amostras de catalisadores obtidas pelo método de síntese da reação de combustão, as amostras que continham concentrações de Cu iguais a 0,3 e 0,5, denominadas de C3 e C5, destacaram-se por apresentar os melhores resultados de seletividade na reação de PROX. Na análise das seletividades das amostras de catalisadores obtidas pelo método Pechini, foi observado que, dentre elas, a amostra que continha 0,2 mol de Cu, denominada P2, foi a mais seletiva.

Como foi visto na análise estrutural das amostras de catalisadores deste trabalho, as amostras C3 e C5 possuem fases segregadas, constituídas por óxido de cobre, nos percentuais mássicos de 9,1 e 27,6%, respectivamente. Após a redução termoprogramada, estas fases segregadas convertem-se parcialmente ou totalmente, em sítios catalíticos ativos. No caso da amostra P2, a análise estrutural revelou que ela não apresentou em sua estrutura a formação de fases segregadas, formadas com a ajuda do elemento dopante, da matriz hospedeira, isto é, a amostra P2 apresentou-se aparentemente monofásica, mesmo contendo 0,2 mol de Cu em sua estrutura.

Os resultados da análise estrutural frente aos resultados da avaliação catalítica levam a dedução de que a presença das fases segregadas constituídas por CuO, que provavelmente devem ter favorecido a formação de sítios catalíticos ativos localizados em posições mais expostas do material, possivelmente foram os responsáveis pela otimização da seletividade das amostras C3 e C5.

Fazendo-se uma comparação entre os desempenhos catalíticos das doze amostras de catalisadores analisadas, pode-se afirmar que a amostra denominada P2 merece ser destacada como a amostra de catalisador com melhor desempenho na reação de PROX, considerando as condições reacionais aplicadas. O mérito da amostra P2 se deve ao fato da ausência de fases segregadas em sua estrutura, constituídas pela presença do elemento dopante,

não ter sido impedimento para a mesma apresentar um desempenho catalítico que pode ser considerado como muito bom, tanto em relação à atividade quanto em relação à seletividade, atingindo para ambos os parâmetros valores percentuais bastante expressivos. Além disso, a amostra P2 ganha destaque também por ter apresentado seu melhor desempenho catalítico sob um valor de temperatura reacional inferior ao valor de temperatura registrado para o desempenho máximo das outras amostras de catalisadores consideradas neste trabalho.

Em suma, com base nos resultados alcançados, foi possível concluir que é inegável a influência exercida pelos métodos de síntese da reação de combustão e Pechini sobre as características estruturais obtidas em um catalisador de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ . Em outras palavras, pode-se afirmar que o método de preparação deste material catalítico define as características estruturais e físicas e estas, por sua vez, determinam a distribuição, a disposição e a localização do posicionamento da espécie catalítica ativa na estrutura do mesmo. Além disso, foi possível se chegar à conclusão de que o método de síntese Pechini mostrou-se superior ao método reação de combustão por ser capaz de produzir um catalisador com a composição  $Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$ , em uma única etapa de preparação, isto é, sem haver necessidade da realização de uma etapa exclusiva para se fazer a impregnação da espécie catalítica ativa sobre o material, na forma de uma solução sólida substitucional, apresentando-se sem a presença de fases segregadas, ou seja, um material aparentemente monofásico e, mesmo assim, esta composição conferiu a esta amostra um desempenho catalítico bastante expressivo, superior as demais amostras analisadas, no tocante a atividade. E, no tocante a seletividade, com desempenho comparável as amostras C3 e C5, que se destacaram em relação a este parâmetro, porém, ambas contendo consideráveis percentuais mássicos de fases segregadas em suas estruturas.

Os resultados da análise de redução termoprogramada, (TPR), realizada nas amostras de catalisadores C0, C1, C3 e C5 estão apresentados graficamente na Figura 4.15. Ao observar estes gráficos representativos das reduções destas amostras de catalisadores, verifica-se uma diferença considerável na apresentação do perfil gráfico da amostra C0 em comparação aos perfis das amostras C1, C3 e C5. Para a amostra C0, constituída por  $CeO_2$  puro, o consumo

máximo de hidrogênio foi registrado na temperatura de 806°C, bem diferente dos valores de temperaturas registrados no momento do consumo máximo de hidrogênio das amostras C1, C3 e C5, valores estes iguais a 207, 219 e 219°C, respectivamente. Além disso, a amostra C0 apresentou um número maior de ocorrências de eventos de redução, identificados pela presença de bandas e picos, em comparação as outras amostras também sintetizadas pelo método da reação de combustão. Isto indica, que as amostras que contêm o elemento dopante Cu, em suas estruturas, facilitaram o acesso do agente redutor, hidrogênio, às espécies redutíveis. Desta forma, atingiram o seu consumo máximo de hidrogênio em valores de temperatura relativamente mais baixos.

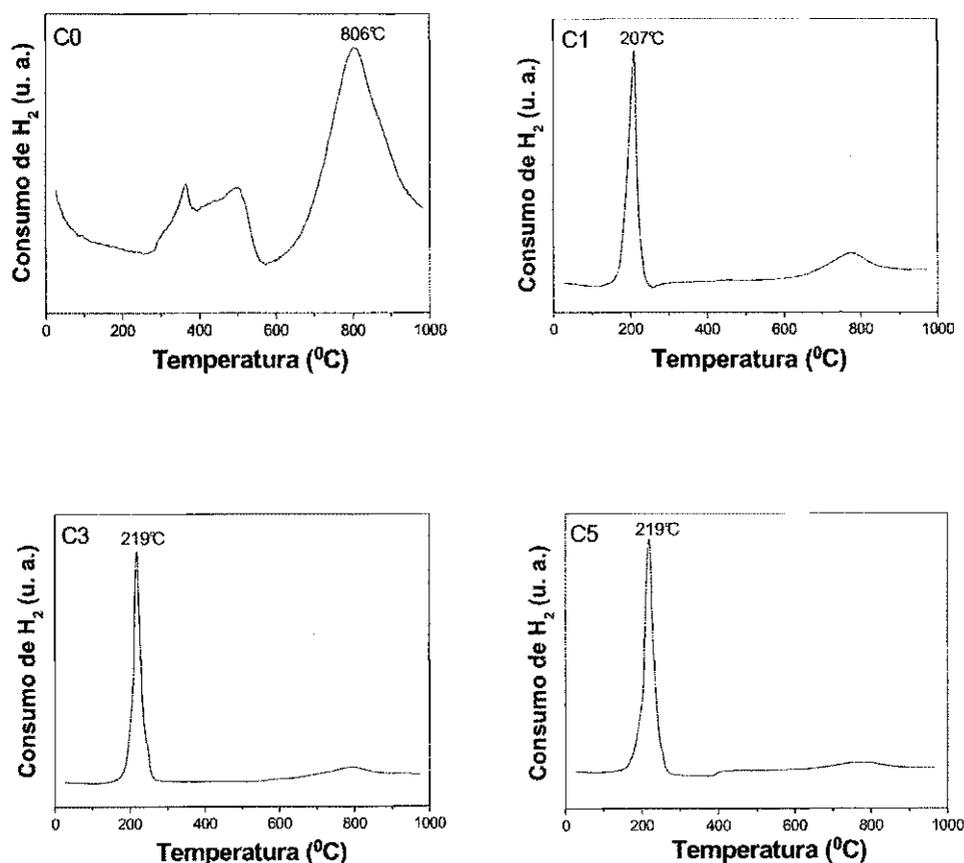


Figura 4.15 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores C0, C1, C3 e C5, sintetizados por meio do método da reação de combustão.

O comportamento das amostras de catalisadores C1, C3 e C5 em relação ao processo de redução dos seus óxidos revela que o método de síntese da reação de combustão parece não ter exercido uma influência definida sobre este comportamento do material. Assim como este mesmo método de síntese também não exerceu uma influência definida sobre o comportamento granulométrico das amostras de catalisadores sintetizadas por meio dele. De forma que foram obtidas amostras de catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , considerando diferentes concentrações de Cu, com valores desordenados para o diâmetro mediano dos seus aglomerados. Isto é, o comportamento granulométrico das amostras sintetizadas por reação de combustão não apresentaram relação alguma com a presença do cobre em suas estruturas, nem com os diferentes valores das concentrações deste elemento que foram consideradas.

A relação entre as dimensões dos aglomerados de partículas do material e o comportamento à redução termoprogramada do mesmo será melhor explicada mais adiante.

A representação gráfica dos resultados da análise de TPR realizada nas amostras de catalisadores P0, P1, P3 e P5, sintetizadas por meio do método Pechini, estão apresentadas na Figura 4.16.

O perfil gráfico representativo da redução termoprogramada da amostra de catalisador P0, mostra que a redução das espécies presentes na estrutura desta amostra, por meio do consumo de hidrogênio, teve início em aproximadamente 250°C e, a partir daí, com o aumento contínuo dos valores das temperaturas experimentadas por esta amostra, foram registrados diferentes picos de redução. O consumo máximo de hidrogênio, para a amostra P0, ocorreu na temperatura de 751°C. Por outro lado, para as amostras de catalisadores P1, P3 e P5, submetidas as mesmas condições de análise, o consumo máximo de hidrogênio, ocorreu nas temperaturas de 226, 269 e 262°C, respectivamente.

Observa-se que existe uma diferença significativa entre os valores das temperaturas nas quais foram registrados o consumo máximo de hidrogênio na amostra P0 e nas amostras que contêm o Cu em suas estruturas, como elemento dopante. O valor da temperatura registrado no momento da ocorrência do consumo máximo de hidrogênio para a amostra P0 é um indicativo de que a

espécie redutível está menos exposta ou menos acessível na estrutura desta amostra quando comparada com as estruturas apresentadas pelas amostras de catalisadores P1, P3 e P5.

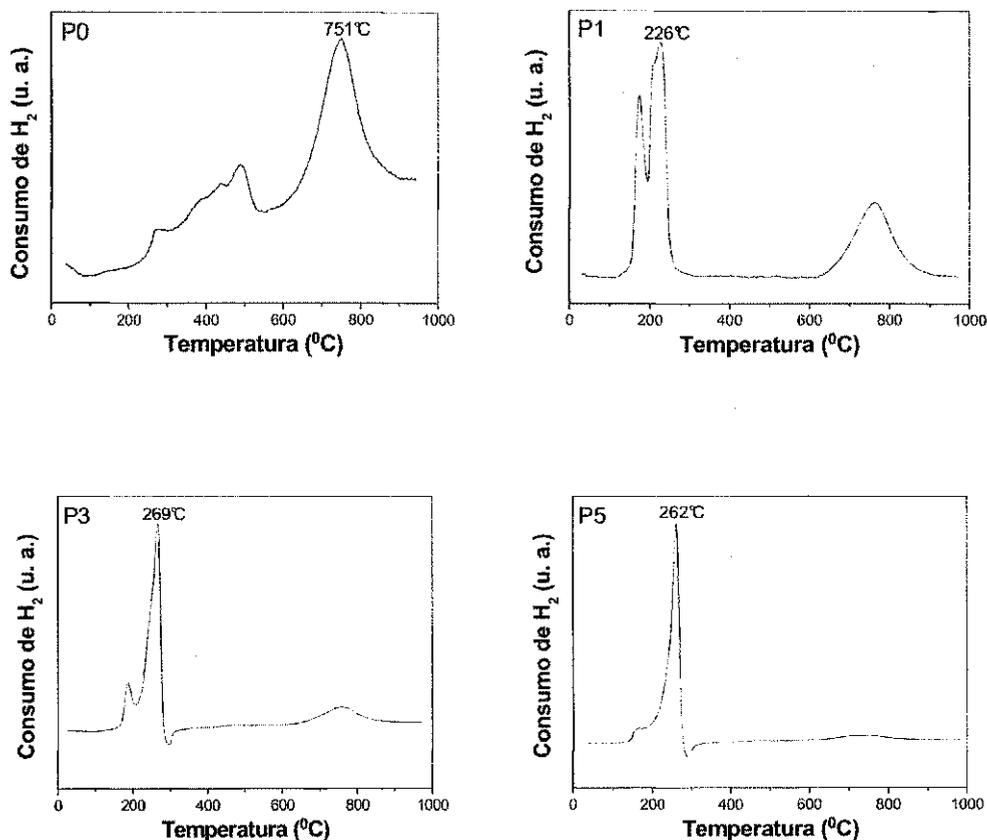


Figura 4.16 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores P0, P1, P3 e P5, sintetizados por meio do método Pechini.

Segundo Neiva et al., (2009), espécies redutíveis depositadas em locais pouco expostos, como por exemplo, no interior de poros muito estreitos, podem ter o seu processo de redução comprometido em virtude da grande dificuldade de acesso que as moléculas de hidrogênio podem encontrar, além da maior interação atômica que a espécie redutível certamente apresentará junto à estrutura do material catalítico.

Dentro desse contexto, Zhang & Sachtler (1990), também afirmam que óxidos metálicos localizados em posições de difícil acesso vão apresentar seus picos de redução em temperaturas mais elevadas quando comparadas as temperaturas de redução dos óxidos alojados em posições mais expostas da estrutura do suporte catalítico. Desta forma, pode-se concluir que o tipo de estrutura apresentada pelo material catalítico, exerce forte influência sobre a sensibilidade do material ao processo de redução das espécies presentes no mesmo.

De acordo com as respostas obtidas para a análise de TPR realizada nas amostras de catalisadores sintetizadas por meio do método Pechini, o valor da concentração de Cu incorporado em cada amostra exerceu influência sobre a capacidade de redução das mesmas. Como pode ser observado nos perfis gráficos ilustrados na Figura 4.13, o valor da concentração de Cu presente em cada amostra analisada acentuou, de forma diretamente proporcional ao valor da concentração, a definição dos picos de redução, isto é, quanto maior o valor da concentração de Cu incorporada na amostra, menor foi a taxa de redução registrada na mesma e, conseqüentemente, mais definidos foram os seus picos de redução.

A explicação para este fato, segundo Nele et al. (2006), pode estar relacionada ao aumento da pressão parcial da água formada durante o processo de redução e que se acumula no reator, interagindo com o processo. Ainda segundo estes mesmos pesquisadores, na medida em que o diâmetro dos aglomerados de partículas unitárias aumenta, a pressão parcial da água formada aumenta também nos poros da estrutura do catalisador e, conseqüentemente, isto leva à diminuição da taxa de redução das espécies, fato este que se reflete na intensidade, acentuação e melhoria na resolução dos picos que identificam a ocorrência das reduções. Associando a colocação destes pesquisadores aos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que é importante que a concentração de espécies redutíveis se apresente em um valor que facilite a acessibilidade do agente redutor a estas espécies, ou seja, que se apresente em um valor que promova a minimização do atraso do processo de redução, evitando-se assim que o consumo de hidrogênio somente aconteça em temperaturas muito elevadas.

Os resultados da análise granulométrica realizada nos catalisadores sintetizados por meio do método Pechini, revelaram que o diâmetro mediano dos aglomerados de partículas unitárias nestes catalisadores aumentou de forma diretamente proporcional ao valor da concentração de Cu presente em cada amostra de catalisador. Esta constatação, associada às respostas da análise de TPR para esta série de amostras, confirma as conclusões de Nele et al. (2006), quando afirmam que o aumento do tamanho dos diâmetros dos aglomerados reduzem a taxa de redução dos óxidos redutíveis presentes na estrutura, como já foi mencionado.

De fato, a amostra P0, que apresentou o menor diâmetro mediano de aglomerados, dentre as amostras obtidas pelo método Pechini, apresentou as maiores taxas de redução. Por outro lado, a amostra P5, que apresentou o maior diâmetro mediano dos aglomerados, apresentou a menor taxa de redução desta série de amostras.

Entre as amostras de catalisadores P1, P3 e P5, a amostra P1 apresentou a maior taxa de redução, além de ter apresentado o consumo máximo de hidrogênio em um valor de temperatura inferior aos valores de temperatura registrados para as amostras P3 e P5. Como a intensidade da taxa de redução apresentada tem relação direta com a formação de sítios cataliticamente ativos na estrutura do material analisado, pode-se afirmar que entre as amostras de catalisadores P1, P3 e P5, a amostra P1 apresentou uma estrutura com maior concentração de sítios cataliticamente ativos. Isto explica o bom desempenho catalítico, na reação de PROX, das amostras de catalisadores que incorporaram concentrações relativamente pequenas da espécie ativa, Cu.

As respostas da análise de TPR coletadas neste trabalho, evidenciaram que para o desenvolvimento de catalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  para serem aplicados na reação de PROX, concentrações de Cu igual ou inferior a 0,2 mol otimizam o desempenho deste material catalítico. Desta forma, fica concluído que para a síntese de catalisadores com esta composição, por meio do método da reação de combustão ou por meio do método Pechini, valores de concentrações de Cu inferiores ou igual a 0,2 mol são ideais para promover a realização de uma reação catalítica de PROX com resultados muito satisfatórios.

Concentrações de Cu superiores a 0,2 mol comprometeram o desempenho catalítico deste material.

Os resultados desta última análise fortalecem o mérito do método Pechini frente ao método da reação de combustão, no que se refere à síntese de catalisadores, com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ . Pois, ficou comprovado que o método de síntese Pechini permite a preparação completa deste material, com considerável controle das suas características estruturais finais, características estas que exercem influência direta sobre o desempenho catalítico destes materiais.

## Capítulo 5

### 5.0 - CONCLUSÕES

- Os métodos de síntese de pós cerâmicos denominados de método da reação de combustão e método Pechini levaram a obtenção de catalisadores com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  onde a concentração  $x$  do elemento dopante (Cu) variou entre 0 e 0,5 mol.
- Os métodos de síntese mencionados foram eficientes para a preparação completa destes catalisadores, em uma única etapa de síntese.
- O refinamento dos dados de difração de raios-X por meio do método de Rietveld mostrou-se útil para estabelecer o limite de incorporação do cobre na estrutura atômica da céria.
- É possível incorporar uma concentração em torno de 0,2 mol de Cu na estrutura da céria sem que se formem fases segregadas na estrutura final obtida, por meio do método de síntese Pechini.
- O método de síntese utilizado na obtenção de catalisadores  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  exerce influência sobre as características estruturais formadas nestes materiais.
- Aparentemente, o processo de dopagem com Cu, em diferentes concentrações, não influenciou os aspectos morfológicos dos aglomerados de partículas unitárias dos catalisadores desenvolvidos.

- Os resultados da análise textural revelaram que os catalisadores desenvolvidos por ambos os métodos de síntese são materiais com estrutura macroporosa.
- Na análise do comportamento granulométrico, apenas os catalisadores obtidos pelo método Pechini apresentaram relação diretamente proporcional entre a capacidade de aglomeração de suas partículas unitárias e o valor da concentração de Cu incorporada em sua composição.
- O método de síntese Pechini mostrou-se mais adequado para a obtenção de catalisadores compostos por  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , por permitir um controle maior das características físicas formadas nas estruturas destes materiais.
- Em catalisadores com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , não é necessária uma concentração de Cu superior a 0,2 mol para se atingir um excelente desempenho catalítico na reação de PROX.
- As amostras de catalisadores contendo 0,2 mol de Cu, obtidas por ambos os métodos de síntese, apresentaram os melhores desempenhos catalíticos.
- A amostra de catalisador contendo 0,2 mol de Cu, obtida pelo método Pechini, mereceu destaque, por apresentar o maior percentual de atividade catalítica registrado neste trabalho, além de ter apresentado seu desempenho catalítico máximo em uma temperatura reacional relativamente baixa.

A título de conclusão geral, pode-se afirmar que por meio dos métodos de síntese da reação de combustão e Pechini foi possível a obtenção de catalisadores com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , com a concentração  $x$  do Cu, na condição de elemento dopante, variando entre 0 e 0,5 mol, sem haver a necessidade da realização de uma etapa exclusiva para a impregnação da espécie catalítica ativa, que neste caso é o Cu.

Avaliando-se a influência exercida pelos métodos de síntese utilizados sobre os materiais obtidos, ficou concluído que método de síntese Pechini se destacou como sendo o mais adequado para a obtenção de catalisadores com a composição estudada neste trabalho. Esse método de síntese permitiu a obtenção de catalisadores com características estruturais mais facilmente controláveis e, com desempenho catalítico superior, frente aos catalisadores de mesma composição obtidos pelo método da reação de combustão.

## Capítulo 6

### 6.0– SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para maior aprofundamento deste trabalho de doutorado, as seguintes sugestões para pesquisas futuras devem ser consideradas:

1. Tentar determinar o exato limite de solubilidade do Cu incorporado na matriz hospedeira do óxido de cério, de forma que sejam obtidos catalisadores com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , contendo a máxima concentração de Cu que permite a apresentação de uma estrutura aparentemente monofásica, constituída unicamente por fases compostas por  $CeO_2$ . Para isso, sugere-se a síntese de catalisadores com a composição supracitada, por meio do método de síntese Pechini, cujos valores (x) das concentrações de Cu variem entre 0,2 e 0,3 mol.
2. Desenvolver um estudo sobre a possibilidade de se realizar a reação de PROX, sob as mesmas condições reacionais consideradas neste trabalho, inclusive, envolvendo os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos catalíticos, de forma paralela a operação de um sistema de captura do  $CO_2$  produzido.

## Capítulo 7

### 7.0 – REFERÊNCIAS

ALLEN, T. **Particle Size Measurement, Surface area and pore size determination**. London: Ed. Chapman & Hall, p. 79, 1997.

ALMEIDA, E. L. F. **Pré-sal e a política gasífera nacional**. Grupo de Economia da Energia, Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Blog da Associação Brasileira de Estudos em Energia. Disponível em: < [www.ab3e.org.br](http://www.ab3e.org.br) >. Acesso em: 09 de dezembro de 2008.

ALVIM FILHO, A. C. Desafios e perspectivas de P&D na geração de energia elétrica. **Revista Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL**. v. 3, n. 3, p. 12, 2009.

AMBIENTE BRASIL. **O maior portal ambiental da América Latina**. Disponível em: < [www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br) >. Acesso em: 30 de novembro de 2009.

AMPHLETT, J. C.; MANN, R. F.; PEPPLEY, B. A. On board hydrogen purification for steam reformation PEM fuel cell vehicle power plants. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 21, n. 8, p. 673-678, 1996.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: Editora Brasília, 3ª edição, 2008.

AVGOUROPOULOS, G.; PAPAVALIIOU, J.; IOANNIDES, T. PROX reaction over CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst with reformat gas containing methanol. **Catalysis Communications**. v. 9, n. 7, p. 1656–1660, 2008.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Adsorption and reaction of CO on CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by the combustion method. **Catalysis Letters**. v. 116, n. 1-2, p. 15-22, 2007.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; MATRALIS, H. 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.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**. v. 244, n. 1, p. 155–167, 2003.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; PAPADOPOULOU, C.; BATISTA, J., HOCEVAR, S.; MATRALIS, H. K. A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Today**. v. 75, n. 1-4, p. 157-167, 2002.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; MATRALIS, H.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S. CuO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Letters**. v. 73, n. 1, p. 33-40, 2001.

BAE, C. M.; KO, J. B.; KIM, D. H. Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO–CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. **Catalysis Communications**. v. 6, n. 8, p. 507–511, 2005.

BOWKER, M. **The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis**. Oxford, UK, Oxford University Press, 1998.

BUCHNER, H.; PELLOUX-GERVAIS, M.; MÜLLER, P.; GRAFWALL-NER, F.; LUGER, P. **Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation**. Chichester, UK: Wiley Editor, 1995.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 5ª edição, 2002.

CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Nanopartículas Catalisadoras Suportadas por Materiais Cerâmicos. **Journal Materials Research**. v. 48, n. 1, p. 1-17. 2002.

CHEEKATAMARLA, P. K.; EPLING, W. S.; LANE, A. M. Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu–Ce–Al catalysts. **Journal of Power Sources**. v. 147, n. 1-2, p. 178-183, 2005.

CHUNG, L-C.; YEH, C-T. Synthesis of highly active CuO–CeO<sub>2</sub> nanocomposites for preferential oxidation of carbon monoxide at low temperatures. **Catalysis Communications**. v. 9, n. 5, p. 670-674, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R.H.G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 256, n. 2, p.174-182, 2002.

DUARTE, L. C.; JUCHEN, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. **Revista Pesquisas em Geociências (UFRGS)**. Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FINDENEGG, G. H. **Fundamentals of Adsorption**. New York: Engeneering Foundation, p. 207-218, 1984.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANNA, D. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production by stem reforming of ethanol via response reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 25, n. 1, p. 31-45, 2000.

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS. Activity and Stability of Cu-CeO<sub>2</sub> Catalysts in high-Temperature Water-Gas Shift for Fuel-Cell Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 43, n. 12, p. 3055-3062, 2001.

FUMO, D. A. **Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. 1997. p. 157. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia Cerâmica). Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro. Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal.

GAMA, L. **Síntese e Caracterização do Espinélio Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Dopado com Níquel**. 2000. p. 51. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

GOERKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. Water gas shift and selective oxidation of CO in microreactors. **Applied Catalysis, A: General**. v. 263, n. 1, p. 11-18, 2004.

GONZÁLEZ, I. D.; NAVARRO, R. M.; WEN, W.; MARINKOVIC, N.; RODRIGUEZ, J. A.; ROSA, F.; FIERRO, J. L. G. A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Ce-modified TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**. v. 149, n. 3-4, p. 372-379, 2010.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 2<sup>a</sup> Edition, 1982.

HAN, Y. F.; KINNE, M.; BEHM, R. J. Selective oxidation of CO on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol reformat at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 52, n. 2, p. 123-134, 2004.

HARRISON, P. G.; BALL, I. K.; AZELEE, W.; DANIELL, W.; GOLDFARB, D. Nature and Surface Redox Properties of Copper (II)-Promoted Cerium (IV) Oxide CO-Oxidation Catalysts. **Chemistry of Materials**. v. 12, n. 12, p. 3715-3725, 2000.

HOFFMANN, P. **Tomorrow's Energy, Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet**. Cambridge, Massachussets: The MIT Press, 2<sup>nd</sup> Edition, 2002.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. **Combustion and Flame**. v. 40, p. 71-79, 1981.

JONES, A.; McNICOL, B. D. **Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization**. New York: Marcel Dekker Inc Publisher, 1986.

KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y. Polymerized Complex Route to the synthesis of Pure SrTiO<sub>3</sub> at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 12, n. 2, p. 95-109, 1998.

KANDOI, S.; GOKHALE, A. A.; GRABOW, L. C.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. Why Au and Cu Are More Selective Than Pt for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. **Journal Catalysis Letters**. v. 93, n. 1-2, p. 93-100, 2004.

KAŠPAR, J.; GRAZIANI, M.; FORNASIERO, P. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier Science Press, v. 29, p. 159, 2000.

KATSUHIRO, N. **Intermediate Temperature Solid Conductors – Crystal Structure Gallery**. Disponível em: < <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> >. Acesso em: 23 de junho de 2011.

KESSLER, V. G.; SPIJKSMA, G. I.; SEISENBAEVA, G. A.; HÅKANSSON, S.; BLANK, D. H. A.; BOUWMEESTER, H. J. M. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 40, n. 2-3, p. 163-179, 2006.

KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**. v. 70, n. 3, p. 63-67, 2000.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cell and their application**, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Editor, 1<sup>st</sup> Edition, 1996.

KYDD, R.; FERRI, D.; HUG, P.; SCOTT, J.; TEOH, W. Y.; AMAL, R. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO. **Journal of Catalysis**. v. 277, n. 1, p. 64-71, 2010.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramic International**. v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**. v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

LIMA, R. H. C.; MORENO, M. M. T. Uso da distribuição granulométrica como parâmetro de controle na elaboração da massa cerâmica de composição binária. **Cerâmica Industrial**. v. 14, n. 5-6, p. 34-38, 2009.

LIU, Z.; ZHOU, R.; ZHENG, X. Influence of preparation methods on CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 17, n. 2, p. 125-129, 2008.

LIU, Z.; ZHOU, R.; ZHENG, X. The preferential oxidation of CO in excess hydrogen: A study of the influence of KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on CuO-CeO<sub>2-x</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 255, n. 1-2, p. 103-108, 2006.

LUENGNARUEMITCHAI, A.; THOA, D. T. K.; OSUWAN, S.; GULARI, E. A comparative study of Au/MnO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 30, n. 9, p. 981-987, 2005.

MACIEL, C. G.; ASSAF, J. M. Estudo da Reação de Oxidação Preferencial do CO sobre o Sistema CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**. v. 33, n. 9, p. 1910-1914, 2010.

MACHIDA, M.; MURATA, Y.; KISHIKAWA, K.; ZHANG, D.; IKEUE, K. On the Reasons for High Activity of CeO<sub>2</sub> Catalyst for Soot Oxidation. **Chemistry of Materials**. v. 20, n. 13, p. 4489-4494, 2008.

MANASILP, A.; GULARI, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis, B: Environmental**. v. 37, n. 1, p. 17-25, 2002.

MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 75, n. 4, p. 1012-1015, 1992.

MANZOLI, M.; DI MONTE, R.; BOCCUZZI, F.; COLUCCIA, S.; KASPAR, J.; CO oxidation over  $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts: Transient behaviour and role of copper clusters in contact with ceria. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 61, n. 3-4, p. 192-205, 2005.

MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Highly active and selective  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 57, n. 1, p. 43-53, 2005.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 58, n. 3-4, p. 175-183, 2005.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; HUNGRÍA, A. B.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; CONESA, J. C.; MUNUERA, G. Preferential oxidation of CO in a  $\text{H}_2$ -rich stream over  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  and  $\text{CuO}/(\text{Ce},\text{M})\text{O}_x$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Tb}$ ) catalysts. **Journal of Power Sources**. v. 151, p. 32-42, 2005.

MORENO, E. L. **Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco Sob a Reação de Shift**. 1996. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

MORETTI, E.; STORARO, L.; TALON, A.; LENARDA, M. One-pot mesoporous Al–Ce–Cu oxide systems as catalysts for the preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX). **Catalysis Communications**. v. 10, n. 5, p. 522-527, 2009.

MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; FRATTINI, R. One-step synthesis of a structurally organized mesoporous  $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system for the preferential CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**. v. 335, n. 1, p. 46-55, 2008.

NEIVA, L. S., ANDRADE, H. M. C., COSTA, A. C. F. M., GAMA, L. Synthesis Gas (Syngas) production over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**. v. 3, n. 3, p. 85-93, 2009.

NEIVA, L. S. **Síntese de catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com Fe, Zn e Ce para aplicação em processos de reforma de gás natural**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 641-645, 2006.

NOLAN, J. T.; McKEEHAN, T. W.; DANNER, R. P. Equilibrium Adsorption of Oxygen, nitrogen, carbon monoxide, and their binary mixtures on molecular sieve type 10X. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 26, n. 2, p. 112-115, 1981.

ODELL, P. R.; ROSING, K. E. **The Future of Oil: World Oil Resources and Use**. London, UK: Editor Kogan Page Ltd., 2<sup>nd</sup> Edition, 1983.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. **Beyond Oil and Gas: The Metanol Economy**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Editor, 2006.

PAPAVASILIOU, J.; AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. In-situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 66, n. 3-4, p. 168-174, 2006.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** U.S. Patent 3.330.697, 1967.

POMPERMAYER, M. L. Desafios e perspectivas para a inovação tecnológica no setor de energia elétrica. **Revista Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL.** v. 2, n. 3, 2009.

PRASAD, R.; RATTAN, G. Preparation methods and applications of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts: A short review. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.** v. 5, n. 1, p. 7-30, 2010.

QI, Z.; BUELTE, S. Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fuel cells. **Journal of Power Sources.** v. 161, n. 2, p. 1126-1132, 2006.

QIANG, G.; MEILING, W.; YUAN, L.; XUE, B. Mesoporous CeO<sub>2</sub> Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts for CO Preferential Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gases. **Chinese Journal of Catalysis.** v. 28, n. 11, p. 953-957, 2007.

RAMANATHAN, L. **Corrosão ao seu controle.** São Paulo, SP: Editora Hemus, 1984.

RECH, L. C.; THOMAZ, E. L. Uso da terra e distribuição granulométrica: Estudo de caso de uma propriedade rural representativa em Laranjeiras do Sul – PR. **Revista Eletrônica Lato Sensu – UNICENTRO.** v. 6, n. 1, p. 1-11, 2008.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing.** New York, USA: John Wiley Editor, 1995.

ROMM, J. J. **The Hype About Hydrogen: Fact and Fiction in the Race to Save the Climate**. Washington, USA: Island Press Editor, 2004.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher, 2<sup>a</sup> edição, v. 1, p. 408, 1989.

SEDMAK, G.; HOCEVAR, S.; LEVEC, J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over the nanostructured Cu<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2-y</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 213, n. 2, p. 135-150, 2003.

SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, n. 7, p. 771-781, 1998.

SHAN, W.; SHEN, W.; LI, C. Structural characteristics and redox behaviors of Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> solid solutions. **Chemistry of Materials**. v. 15, n. 25, p. 4761-4767, 2003.

SHIMIDT, H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 40, n. 2-3, p. 115-130, 2006.

SHORE, L.; FARRAUTO, R. J.; VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications - Part 2**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., p. 211, 2003.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Pure and Applied Chemistry**. IUPAC Recommendations. v. 57, n. 4, p. 603, 1985.

SINGH, K. A.; PATHAK, L. C.; ROY, S. K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process. **Ceramics International**. v. 33, n. 8, p. 1463–1468, 2007.

SOHLBERG, K.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S. J. Interactions of Hydrogen with CeO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, n. 27, p. 6609-6611, 2001.

SOMORJAI, G. A. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. New York, USA, Wiley Editor, 1994.

SONG, C. Selective Conversion of Polycyclic Hydrocarbons to Specialty Chemicals over Zeolite Catalysts. **Journal Cataltech**. v. 6, n. 2, p. 64-77, 2002.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 77, n. 1, p. 1-45, 2005.

TAKENAKA, S.; SHIMIZU, T.; OTSUKA, K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 29, n. 10, p. 1065-1073, 2004.

TAN, J. P. Y.; TAN, H. R.; BOOTHROYD, C.; FOO, Y. L.; HE, C. B.; LIN, M. Three-Dimensional Structure of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 115, n. 9, p. 3544-3551, 2011.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany, VCH publisher, 1997.

TRONG ON, D.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**. v. 222, n. 1-2, p. 299-357, 2001.

TROVARELLI, A. **Catalysis by Ceria and Related Materials**. Catalytic Science Series, v. 2. London, UK: Imperial College Press Editor, 2002.

VERNE, J. **A ilha misteriosa**. São Paulo, SP: Editora Hemus, 7ª Edição, 1995.

ZHANG, Z.; SACHTLER, W. M. Location, ligancy and reducibility of metal ions in zeolites cages: Co and Pd in NaY. **Journal of the Chemical Society**. Faraday Transactions. v. 86, n. 12, p. 2313 – 2319, 1990.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal Materials Research**. v. 9, n. 8, p. 1997-2004, 1994.

ZHU, P.; LI, J.; ZUO, S.; ZHOU, R. Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal method. **Applied Surface Science**. v. 255, n. 5, p. 2903-2909, 2008.