



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Tese de Doutorado**

**PETERSON SANTOS QUERINO**

**Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos baseados em  
cobre, cério e zircônio para a reação de CO-PROX**

**Salvador  
2015**

**PETERSON SANTOS QUERINO**

**Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos baseados em cobre, cério e zircônio para a reação de CO-PROX**

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel**

**Salvador  
2015**

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Querino, Peterson Santos

Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos baseados em cobre, cério e zircônio para a reação de CO-PROX. / Peterson Santos Querino. – 2015.  
111 f.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,  
Salvador, 2015

1. Catalisadores. 2. Cobre. 3. Cério. 4. Hidrogênio. 5. Células à combustível.  
6. Zircônio. I. Rangel, Maria do Carmo. II. Universidade Federal da Bahia Instituto  
de Química. III. Título.

*CDD –541.395*

*CDU – 544.47*

TERMO DE APROVAÇÃO

PETERSON SANTOS QUERINO

“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MESOPOROSOS BASEADOS EM COBRE, CÉRIO E ZIRCÔNIO PARA A REAÇÃO DE CO-PROX”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela Maria do Carmo Rangel  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Isabel Cristina Rigoli Isabel Cristina Rigoli  
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Marluce Oliveira da Guarda Souza Marluce Oliveira da Guarda Souza  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual da Bahia

Profª. Drª. Alexilda Oliveira de Souza Alexilda Souza  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Profª. Drª. Maria da Graça Martins Carneiro da Rocha Mª da Graça M. B. de Rode  
Doutorado em Química, Université Claude Bernarde Lyon  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 10 de Agosto de 2015.

## **DEDICATÓRIA**

**A minha esposa  
Daiana Querino**

**“... Eu sou o caminho,  
a verdade e a vida...”**

***Jesus Cristo***

## AGRADECIMENTOS

Essa parte da tese, eu reconheço que é de suma importância, pois o que você que vai ler nas próximas páginas só foram possíveis graças às pessoas que serão mencionadas a seguir

A minha esposa (Daiana) e a minha filha (Hadassa), obrigado por tudo

A meu pai (*in memoriam*) e minha mãe (*in memoriam*), foi muito difícil continuar a tese sem eles, apesar deles terem-me vistos entrar no doutorado, não foi possível eles vêem sair, mas fica o reconhecimento e o agradecimento, obrigado por tudo

A minha orientadora e professora Maria do Carmo Rangel, na qual juntos estamos a mais de 13 anos, e que se tornou mais do que uma orientadora, obrigado por tudo

A todos os amigos e colegas do GECCAT, pelo carinho, companheirismo e incentivo que me deram, obrigado a; Hadma, Sarah, Maria Luiza, Lindaura, Saulo, em especial; a Sirlene e a Marcia, reconheço que sem vocês não conseguiria, obrigado por tudo

A minha sogra (Marlene), aos meus cunhados (as), em especial a Marluce, obrigado por tudo

A minha irmã e sua família pelo apoio e carinho, obrigado por tudo

A família IBNS, pelas orações, carinho, ajuda, apoio e incentivo, em especial ao Pastor João, ao irmão Euclides, Joel, Roberto, Pastor Zeca, a família de Joia, dona Célia e família, a Marcelo e Mônica, Edmilson e Claudia, obrigado por tudo

Ao funcionários do instituto de química e ao programa de pós graduação em química, em especial aos secretários Michel, Luciana e Cristiane, sempre prontos para ajudar, obrigado por tudo

Ao CNPq pela bolsa concedido de doutorado

Ao LAMUNE pelas análise de microscopia e Raman, em especial a Prof. Marcus Vinicius e Tenilson pela disponibilidade e paciência

Ao Laboratorio coordenado pela professora Marluce Oliveira da Guarda Souza da UNEB pelas análises de DRX e a Antônia por todo apoio e atenção

E por último (na verdade é o primeiro de tudo) a Deus, por iluminar a vida dessas pessoas que me ajudaram e pela força, saúde e paz concedido a mim, Obrigado meu Senhor por tudo.

## RESUMO

O hidrogênio é um importante insumo das indústrias químicas e petroquímicas e vem sendo apontado como um promissor combustível pelo seu emprego em células combustíveis do tipo PEMFC. Isso tem aumentado o interesse pela sua produção e purificação. Neste contexto, foi estudado o efeito do teor de cério e zircônio nas propriedades dos catalisadores baseados em cobre, visando a desenvolver catalisadores mesoporosos para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX), uma importante etapa na produção comercial de hidrogênio de alta pureza. A reação visa à remoção de monóxido de carbono (proveniente da reforma a vapor de hidrocarbonetos), que atua como veneno na maioria dos catalisadores metálicos. Os suportes foram obtidos por técnicas de co-precipitação e teve como agente direcionador de poros o brometo de cetiltrimetilamônio e impregnados com o precursor de cobre (2 % p/p). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, análise textural a partir de dados de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e redução termoprogramada. Os suportes preparados apresentaram propriedades mesoporosas, com isoterma do tipo IV. A distribuição média do tamanho de poros dos suportes ficou em torno de 4 a 10 nm. Observou-se pelas micrografias um aspecto esponjoso característico de materiais mesoporosos, a adição de pequenas quantidades de cério (CZ15), ao catalisador de cobre suportado em zircônia, não estabilizou a fase tetragonal desse óxido; nos sólidos com teores mais elevados de cério (CZ85 e CZ50), a fase tetragonal coexistiu com a fase cúbica do óxido de cério. A área superficial específica dos sólidos diminuiu devido à presença de cério e/ou zircônio, independente do seu teor, porém na presença de cobre não foi observado alteração nos valores da área superficial específica. A redução das espécies  $Ce^{4+}$  foi afetada pela presença de zircônio e de cobre. Todos os suportes e catalisadores preparados serão analisados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. O catalisador com razão 2CZ85 apresentou o maior valor de área superficial específica, sendo promissor para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC.

**Palavras chave:** Catalisador de cobre, suporte mesoporoso, óxido de cério, óxido de zircônio, células a combustível



## ABSTRACT

Hydrogen is an important raw material for chemical and petrochemical industries and has been touted as a promising fuel for its use in fuel cells PEMFC type. This has increased interest in the production and purification. In this context, the effect of cerium and zirconium content in the properties of catalysts based on copper was studied aiming to develop mesoporous catalysts for the preferential oxidation reaction of carbon monoxide (PROX), an important step in the commercial production of high hydrogen purity. The reaction aims to carbon monoxide removal (from the hydrocarbon steam reforming), which acts as poison in most metal catalysts. The supports were obtained by co-precipitation techniques and scored as directing agent from the pores and cetyltrimethylammonium bromide impregnated with copper precursor (2% w / w). The samples were characterized by X-ray diffraction, textural analysis from data of adsorption / nitrogen desorption spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and termoprogramada reduction. The media had prepared mesoporous properties, with type IV isotherm. The average pore size distribution of the supports was around 4 to 10 nm. It was observed by a characteristic spongy micrographs of mesoporous materials, the addition of small amounts of cerium (CZ15), copper catalyst supported on zirconium, not stabilized tetragonal phase of oxide; the solids with higher concentrations of cerium (CZ85 and CZ50) tetragonal phase to cubic phase coexisted with cerium oxide. The specific surface area of solids decreased due to the presence of cerium and / or zirconium, regardless of its contents, but in the presence of copper was not observed change in values of specific surface area. Reducing  $Ce^{4+}$  species was affected by the presence of zirconium and copper. All brackets and prepared catalysts will be analyzed in preferential oxidation reaction of carbon monoxide. The catalyst rightly 2CZ85 had the highest surface area value specifies, being promising for applications in the type PEMFC fuel cells.

**Keywords:** copper catalyst, mesoporous support, cerium oxide, zirconium oxide, fuel cells

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	A distribuição dos países produtores de petróleo, adaptado.	4
<b>Figura 2.2</b>	Esquema geral de uma célula a combustível, adaptado.	8
<b>Figura 2.3</b>	Esquema geral de um processo químico para a obtenção e purificação do hidrogênio, adaptado.	9
<b>Figura 2.4</b>	Modelo do mecanismo da reação de oxidação do monóxido de carbono, sobre um catalisador baseado em óxido de cobre suportado em óxido de cério em misturas ricas em hidrogênio, adaptado.	14
<b>Figura 2.5</b>	Esquema representativo de uma estrutura cristalina do tipo fluorita com vacâncias de oxigênio, adaptado.	18
<b>Figura 2.6</b>	Micrografias eletrônicas de transmissão da platina suportada em óxido de cério.	19
<b>Figura 2.7</b>	Etapas da formação de materiais mesoporosos, adaptado.	25
<b>Figura 2.8</b>	Diferentes morfologias das estruturas micelares, adaptado.	26
<b>Figura 2.9</b>	Representação esquemática dos polimorfos do óxido de zircônio. (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica (HANNINK et al., 2000). Esferas menores (oxigênio) e as esferas maiores (zircônio).	27
<b>Figura 2.10</b>	Esquema da preparação do óxido de zircônio mesoporoso desenvolvido por Hudson e Knowels.	28
<b>Figura 2.11</b>	Fórmula estrutural do cetiltrimetilamonio.	29
<b>Figura 2.12</b>	Estrutura cristalina da rede fluorita de CeO <sub>2</sub> . Os átomos de cério e oxigênio são mostrados como esferas pretas e cinzas, respectivamente, adaptado.	30
<b>Figura 4.1</b>	Espectros na região do infravermelho dos precursores dos suportes (antes da calcinação). Amostras C-SC e Z-ZC: óxidos de cério e de zircônio sem calcinar (SC), respectivamente. Os números representam a razão da percentagem molar dos metais nos sólidos.	42
<b>Figura 4.2</b>	Espectros na região do infravermelho dos suportes	

- obtidos. Amostras Ce Z: óxidos de cério e de zircônio, respectivamente. Os números representam a razão da percentagem molar dos metais nos sólidos. 43
- Figura 4.3** Difratograma de raios X dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.  $\alpha$ : fase cúbica da céria;  $\beta$ : fase tetragonal da zircônio;  $\beta'$ : fase tetragonal do óxido misto  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ;  $\gamma$ : fase monoclinica do óxido misto  $Ce_{0,12}Zr_{0,88}O_2$ . 44
- Figura 4.4** Difratograma de raios X dos catalisadores de cobre (2%) suportado em cério (C) e zircônio (Z) puros ou em óxidos de cério e zircônio com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.  $\alpha$ : fase cúbica da céria;  $\beta$ : fase tetragonal da zircônio;  $\beta'$ : fase tetragonal do óxido misto  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ;  $\gamma$ : fase monoclinica do óxido misto  $Ce_{0,12}Zr_{0,88}O_2$   $\Delta$ : óxido de cobre. 48
- Figura 4.5** Espectros Raman dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio. 51
- Figura 4.6** Espectros Raman dos catalisadores de cobre (2%) suportado em óxido de cério (C) e de zircônio (Z) puros ou óxidos de cério e zircônio com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio. 52
- Figura 4.7** Isotermas de adsorção e dessorção dos suportes baseados em (a) óxido de zircônio (Amostra Z); (b) óxido de cério (Amostra C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  (Amostra CZ15) (d)  $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$  (Amostra CZ50) e (e)  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (Amostra CZ85). 53

- Figura 4.8** Distribuição do tamanho de poros dos suportes baseados em (a) óxido de zircônio (Amostra Z); (b) óxido de cério (Amostra C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15) (d)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50) e (e)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85). 54
- Figura 4.9** Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores de cobre (2%) suportado em (a) óxido de zircônio (Amostra 2Z); (b) óxido de cério (Amostra 2C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15) (d)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50) e (e)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85). 55
- Figura 4.10** Curvas de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores de cobre (2%) suportado em (a) óxido de zircônio (Amostra 2Z); (b) óxido de cério (Amostra 2C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15) (d)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50) e (e)  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85). 57
- Figura 4.11** Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de zircônio mesoporoso (100  $\mu\text{m}$ , ampliação 200 x). 60
- Figura 4.12** Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de zircônio mesoporoso (5  $\mu\text{m}$ , ampliação 5000 x). 60
- Figura 4.13** Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cobre suportado em óxido de zircônio mesoporoso (2  $\mu\text{m}$ , ampliação 8000 x). 61
- Figura 4. 14** Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de cério (Amostra C) e o catalisador contendo cobre suportado em óxido de cério mesoporoso (Amostra 2C). 61
- Figura 4.15** Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura de catalisadores de cobre suportado em óxidos mistos de cério e zircônio com diferentes composições:

- Cu/Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ15); Cu/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ50) e Cu/Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ85). 62
- Figura 4.16** Perfil de redução a temperatura programada dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio. 63
- Figura 4.17** Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de cobre contendo cério e zircônio com diferentes razões molares (C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio), CZ (óxido misto de cério e zircônio; 15, 50 e 85 é referente a quantidade de cério na amostra). 65
- Figura 4.18** Conversão do monóxido de carbono durante a reação de PROX sobre os suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○) Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ15); (★) Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ50); (◆) Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ85). 67
- Figura 4.19** Conversão do monóxido de carbono durante a reação de PROX sobre os catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○) Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ15); (★) Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ50); (◆) Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ85). 68
- Figura 4.20** Conversão do oxigênio durante a reação de PROX sobre os suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○) Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ15); (★) Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ50); (◆) Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ85). 69
- Figura 4.21** Conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio, durante a reação de PROX, dos suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido

mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85). 70

**Figura 4.22** Conversão de oxigênio durante a reação de PROX sobre os catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85). 71

**Figura 4.23** Conversão de oxigênio na oxidação do hidrogênio, durante a reação de PROX, dos catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85). 72

**Figura 4.24** Seletividade a dióxido de carbono, durante a reação de PROX, dos suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85). 73

**Figura 4.25** Seletividade a dióxido de carbono, durante a reação de PROX, dos catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85). 74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b>	Lista de reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos sólidos preparados.	31
<b>Tabela 3.2</b>	Identificação e descrição dos suportes de cério e zircônio.	34
<b>Tabela 3.3</b>	Identificação e descrição das amostras obtidas.	34
<b>Tabela 4.1</b>	Distâncias interplanares (d) do óxido de zircônio (Z) e óxido de cério (C) e óxido de zircônio contendo cério em diferentes razões molares Ce/Zr = 85, 50, 15 (Amostras CZ85, CZ50, CZ15, respectivamente) e valores da literatura (Ficha JCPDS).	47
<b>Tabela 4.2</b>	Fases identificadas das amostras obtidas contendo cério, zircônio e cobre.	46
<b>Tabela 4.3</b>	Distâncias interplanares (d) dos catalisadores contendo cobre suportado em óxido de zircônio (Z) e óxido de cério (C) e óxido de zircônio contendo cério em diferentes razões molares Ce/Zr = 85, 50, 15 (Amostras CZ85, CZ50, CZ15, respectivamente) e valores da literatura (Ficha JCPDS).	49
<b>Tabela 4.4</b>	Valores de área superficial específica (Sg), diâmetros médio de poros ( $D_{\text{poros}}$ ), volume de poros total ( $V_{\text{poros}}$ ) e volume mesoporosos ( $V_{\text{meso}}$ ) dos suportes. Amostras; C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio) e CZ15, CZ50, CZ85, óxido de cério e zircônio com razões molares 15, 50 e 85 respectivamente.	58
<b>Tabela 4.5</b>	Valores de área superficial específica (Sg), diâmetros médio de poros ( $D_{\text{poros}}$ ), volume de poros total ( $V_{\text{poros}}$ ) e volume mesoporosos ( $V_{\text{meso}}$ ) dos catalisadores. Amostras 2C e 2Z (cobre suportado em céria e zircônia). Amostras 2CZ15, 2CZ50, 2CZ85, cobre suportado em óxido de cério e zircônio com razões molares 15, 50 e 85 respectivamente.	59
<b>Tabela 4.6</b>	Consumo de hidrogênio dos suportes contendo cério e zircônio com diferentes razões molares (C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio), CZ (óxido misto de cério e zircônio);	

15, 50 e 85 é referente a quantidade de cério na amostra). 64

**Tabela 4.7** Consumo de hidrogênio dos catalisadores de cobre contendo cério e zircônio com diferentes razões molares (C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio), CZ (óxido misto de cério e zircônio; 15, 50 e 85 é referente a quantidade de cério na amostra). 66



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AFC** - *alkaline fue cel* - célula do tipo alcalina

**CTAB** - cetiltrimetilamonio

**FC** - *the fuel cell* - a célula combustível

**HTS** - *High Temperature Shift*

**LTS** - *Low Temperature Shift*

**MCFC** - *molten carbonate fuel cell* - célula do tipo carbonatos fundidos

**OPEC** - *Organization of the Petroleum Exporting Countries*

**PAFC** - *phosphoric acid fuel cell* – célula do tipo ácido fosfórico como eletrólito

**PEMFC** - *proton exchange membrane fuel cell* - membrana de troca protônica

**PROX** - *preferential oxidation* - oxidação preferencial do monóxido de carbono

**PSA** - *Pressure Swing Adsorption*

**SOFC** - *solid oxide fuel cell* - célula do tipo óxido sólido

**WGSR** - *Water Gas Shift Reaction* - reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água

## SUMÁRIO

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas e Siglas	xvi
1. Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 A economia do hidrogênio e as células a combustível	3
2.2 Características das células a combustível do tipo PEMFC	6
2.3 Processos de obtenção e purificação de hidrogênio	8
2.4 Aspectos gerais da reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono	9
2.5 Mecanismos da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono	11
2.6 Catalisadores empregados na oxidação preferencial de monóxido de carbono	14
2.6.1 Métodos de preparação de catalisadores de cobre para a reação de PROX	19
2.6.2 Outras estratégias para obter catalisadores eficientes para a reação de PROX	22
2.7 Preparação de materiais mesoporosos	25
2.8 Propriedades e obtenção do óxido de zircônio mesoporoso	26
2.9 Propriedades e obtenção do óxido de cério mesoporoso	29
3. Materiais e métodos	31
3.1 Materiais utilizados	31
3.2 Preparação das amostras	32

3.2.1 Síntese dos suportes	32
3.2.2 Síntese dos catalisadores	33
3.3 Caracterização dos suportes e catalisadores	34
3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	34
3.3.2 Análise por difração de raios X	35
3.3.3 Espectroscopia Raman	36
3.3.4 Análise textural a partir de adsorção/dessorção de nitrogênio	36
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura	37
3.3.6 Redução à temperatura programada	38
3.4 Avaliação dos catalisadores na oxidação preferencial do monóxido de carbono	39
4. Resultados e discussão	41
4.1 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier	41
4.2 Difração de raios x (DRX)	43
4.3 Espectroscopia Raman	50
4.4 Análise textural dos suportes e catalisadores	52
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.6 Redução à temperatura programada	62
4.7 Avaliação dos catalisadores na oxidação preferencial do monóxido de carbono	67
5. Conclusões	75
6. Perspectivas	77
Referências bibliográficas	78

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado uma importante fonte de energia do futuro, principalmente devido ao seu potencial de utilização em células a combustível. Além disso, ele pode ser empregado diretamente em motores de combustão interna. Outras aplicações do hidrogênio incluem seu uso como matéria prima nas indústrias químicas, petroquímicas e de alimentos, bem como na indústria eletrônica e em refinarias de petróleo, entre outras. Dessa forma, há a expectativa do consumo de hidrogênio aumentar nos próximos anos, exigindo novas tecnologias para a sua produção e purificação.

Entre as diversas rotas, atualmente disponíveis para a obtenção comercial de hidrogênio, a reforma a vapor de hidrocarbonetos é a tecnologia mais econômica e a mais empregada. Entretanto, esse processo produz óxidos de carbono que podem desativar, de forma irreversível, os catalisadores metálicos empregados na maioria dos processos industriais e os eletrodos de platina das células a combustível (HA *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2008). De forma a superar esse problema, emprega-se uma outra unidade industrial, na qual o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono, em uma reação de deslocamento com vapor d'água (*water gas shift reaction*, WGSR). Em processos industriais, a corrente gasosa rica em hidrogênio, assim produzida, ainda contém óxidos de carbono, que são eliminados por colunas de absorção ou outros meios. Entretanto, no caso de células a combustível, devido à necessidade de purificar essa corrente a bordo desses dispositivos, a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de oxigênio (reação de PROX, *preferential oxidation*) constitui a opção mais atrativa para o tratamento desses gases,

Nos últimos anos, diversos catalisadores têm sido investigados com a finalidade de purificar o hidrogênio, através da reação de PROX. Entre eles, os catalisadores baseados em cobre têm se mostrado particularmente promissores, devido à sua alta atividade e seletividade, especialmente aqueles baseados em óxidos de cobre, zircônio e cério (NEIVA *et al.*, 2012). Entretanto, esses sólidos

apresentam áreas superficiais específicas baixas, dificultando as interações óxidos de cobre com os óxidos de céria e de zircônio, requeridas para obter catalisadores ativos e seletivos na oxidação do monóxido de carbono. Dessa forma, existe a demanda por sólidos com altas áreas superficiais específicas, favorecendo a dispersão das partículas de óxido de cobre e, assim, sua ampla interação com o suporte.

Considerando estes aspectos, o objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores baseados em cobre suportado em sólidos mesoporosos baseados em óxido de zircônio e óxido de cério, visando a obter catalisadores alternativos e eficientes para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver catalisadores alternativos e eficientes, destinados à purificação de hidrogênio a partir da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Serão obtidos sólidos mesoporosos baseados em óxido de cobre, zircônio e cério.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

1.2.2.1 Preparar suportes mesoporosos de óxidos mistos de zircônio e cério.

1.2.2.2 Preparar catalisadores de cobre suportado em sólidos mesoporosos de em óxido de cério, óxido de zircônio e óxidos mistos de cério e zircônio.

1.2.2.3 Comparar as propriedades texturais e redutoras de catalisadores de cobre suportado em sólidos mesoporosos de em óxido de cério, óxido de zircônio e óxidos mistos de cério e zircônio.

1.2.2.4 Comparar as propriedades catalíticas de amostras de cobre suportado em sólidos mesoporosos de em óxido de cério, óxido de zircônio e óxidos mistos de cério e zircônio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO E AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Nos últimos anos, a população mundial vem consumindo cada vez mais energia, fazendo com que a demanda seja superior à oferta das fontes energéticas disponíveis. Isto tem ocasionando uma crise no setor de energia, agravada com a diminuição das reservas de petróleo, que ainda constitui a principal fonte de energia atual (TURNER, 2004).

Identificado como a fonte de energia que sustentou a segunda revolução industrial com o motor a explosão, o petróleo está sendo considerado como uma fonte de energia a ser substituída. Isto se deve ao fato do seu uso estar associado a diversos danos ambientais, o que tem fomentado a busca por fontes de energia renováveis. Além disso, há a perspectiva de esgotamento das fontes de petróleo, mesmo incluindo as novas descobertas como aquela existente na camada do pré-sal, especificamente no Brasil. Acredita-se que a humanidade se aproxima de um ponto crítico da era dos combustíveis fósseis, com consequências potencialmente desastrosas para a civilização industrial, tanto no sentido ambiental como social. Por outro lado, muitos especialistas acreditam que ainda haverá reservas de petróleo por cerca de quarenta anos (GUO *et al.*, 2015).

A Figura 2.1 mostra a distribuição dos países produtores de petróleo, estando a maioria deles inserida na OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*). Entretanto, mesmo os países produtores de petróleo que não integram a OPEC já estão chegando a um ponto crítico, o que deixará a maior parte das reservas remanescentes sob o domínio do politicamente instável Oriente Médio. As tensões crescentes entre os países do Oriente Médio e os países ocidentais prometem dificultar ainda mais o acesso ao petróleo disponível e conduzindo a um grande e grave problema energético no mundo (OPEC, 2015).

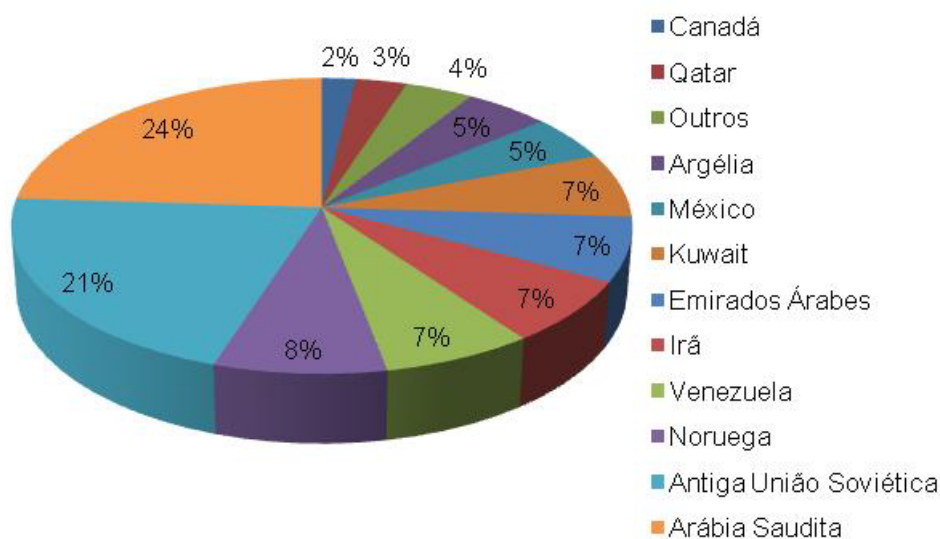


Figura 2.1 A distribuição dos países produtores de petróleo, adaptado (OPEC, 2015).

Neste contexto, as nações que não integram a OPEC poderiam recorrer a outros combustíveis fósseis, como o carvão, areia de alcatrão e óleo pesado, o que agravaria o aquecimento global e comprometeria ainda mais o ecossistema da Terra (OPEC, 2015). Como consequência do uso de combustíveis fósseis, tem sido observado um aumento dramático nas concentrações de dióxido de carbono, metano, compostos nitrogenados (óxidos nitrosos) na atmosfera, nos últimos anos. Além disso, outras alterações danosas ao Planeta têm sido observadas, tais como a diminuição do pH da superfície dos oceanos e o aumento da temperatura da atmosfera, atribuídos às atividades humanas, que vêm afetando todos os sistemas geoquímicos em escala mundial (ABBAS e DAUD, 2010).

Por essas razões, a maioria das nações busca fontes de energias limpas e renováveis (CAPUTO *et al.*, 2008), tais como a biomassa, a energia eólica, a energia solar, os biocombustíveis e outras, que estão sendo extensivamente pesquisadas, visando a diminuir a dependência do petróleo. Neste contexto, se destaca uma nova economia, baseada no hidrogênio, que vem sendo considerado como o combustível do futuro e o mais adequado para uso em células a combustível. Além de ser considerado como um combustível promissor, o hidrogênio é utilizado como matéria prima em vários processos químicos e petroquímicos e, por isso, tem despertado grande interesse pela sua produção, sendo alvo de inúmeras pesquisas na área (ARMOR, 1999; ARAUJO *et al.*, 2008; GOLDENBERG e LUCON, 2009).

O interesse pelas células a combustível tem aumentado consideravelmente, nos últimos anos, como consequência da preocupação mundial, cada vez maior, pelo uso eficiente de energia e pela preservação do meio ambiente. Esses dispositivos vêm se tornando fontes promissoras de geração de energia, sendo capazes de transformar energia química diretamente em eletricidade, sem emissão de poluentes, quando alimentadas com hidrogênio, considerado a principal fonte de energia do futuro (KARGI e ARGUN, 2010).

Dessa forma, as células a combustível, tanto em aplicações móveis (veículos automotivos e baterias de celulares) como estacionárias (instalações em edifícios e em indústrias), contribuem para preservar a qualidade do meio ambiente, uma vez que a água é o único subproduto obtido através da queima do hidrogênio (WANG *et al.*, 2015). Espera-se que esses dispositivos causem, no futuro, uma revolução similar àquela causada pelo uso do carvão e da máquina a vapor no início da era industrial (TURNER, 2004).

A tecnologia relativamente recente (em torno de 30 anos) das células a combustível vem avançando recentemente, mas ainda há desafios a serem superados, como por exemplo: o fato de o hidrogênio ser um vetor energético e não estar disponível na natureza, exigindo uma tecnologia para a sua extração, como também, há um elevado custo associado a uma aplicação em larga escala das células a combustível, embora haja muitos processos em andamento. Outros pontos críticos também devem ser superados, como o armazenamento, transporte e manuseio do hidrogênio (WANG *et al.*, 2015).

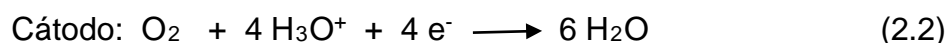
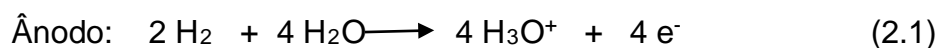
Apesar dessas dificuldades, as células a combustível estão sendo comercializadas na forma de protótipos e inovações tecnológicas vêm sendo apresentadas, tanto na academia quanto na indústria. Uma pesquisa no *Science Direct* utilizando a palavra chave *fuel cell* (célula a combustível) mostra que, a partir dos anos 2000, houve um aumento de 100 % no número de publicações referentes a célula a combustível, em relação à década de 90. Por exemplo, durante o período de 1990 até 2000, foram identificadas 382 publicações somente no periódico *Catalysis Today* e, durante os últimos cinco anos, foram detectadas 806 publicações no mesmo periódico. Essa pesquisa mostra que a tecnologia das células a



combustível, nos últimos anos, vem se apresentando como uma alternativa promissora para diversas aplicações industriais.

## 2.2. CARACTERÍSTICAS DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

A célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que gera eletricidade e calor, pela combinação eletroquímica de um combustível gasoso (geralmente o hidrogênio) e um gás oxidante (oxigênio do ar) por meio de eletrodos, através de um íon eletrólito condutor (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2011). Esta conversão ocorre por meio de duas semi reações (Equação 2.1 e 2.2) eletroquímicas em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo (LINARDI, 2010).



Existem vários tipos de células a combustível, que podem ser classificados dependendo dos eletrólitos, das temperaturas de operação e dos tipos de combustível. Por exemplo, existe a célula do tipo alcalina (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), que utiliza um eletrólito alcalino, geralmente o hidróxido de potássio; esse dispositivo tem importância histórica por ter sido a primeira célula a combustível construída. Há, também, a célula do tipo PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), que emprega ácido fosfórico como eletrólito; nos anos 80 existiam quarenta unidades de células PAFC, que é a célula a combustível mais antiga no mercado (LINARDI, 2010).

A célula a combustível de carbonatos fundidos, MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) opera aproximadamente a 600 °C e por este motivo, é própria para aplicações estacionárias de energia elétrica. Estas células podem operar com uma variedade de combustíveis, como hidrogênio, gás natural, propano, biogás (gás de aterro sanitário), diesel e produtos da gaseificação do carvão (LINARDI, 2010).

As células do tipo óxido sólido, SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) possuem a particularidade de apresentar somente componentes sólidos e fazem uso de uma

propriedade importante da zircônia e da ítria, que estabiliza a fase cúbica da zircônia, passando a ser uma condutora de íons oxigênio. Esses dispositivos operam entre 800 a 1000 °C e, por isso, são considerados como células a combustível de alta temperatura. Entretanto, existem diversos problemas tecnológicos associados à dificuldade de se obter materiais que sejam estáveis nessas temperaturas (VOHS, 2000).

Além desses tipos, destacam-se as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, *proton exchange membrane fuel cell*) (DUDFIELD *et al.*, 2001). Esse sistema é um dos mais avançados em várias aplicações, móveis ou estacionárias, devido às suas características especiais de alta eficiência de conversão de energia em baixa temperatura de operação (em torno de 100 °C) e fácil partida e rápida ignição, sob variações de carga (BULLECKS *et al.*, 2011).

Esse dispositivo pertence à classe de célula a combustível de baixa temperatura de operação; além de ser o tipo mais flexível do ponto de vista de aplicações, prestando-se para usos portáteis na faixa de potência elétrica de alguns Watts até centenas de kWatts e, principalmente, para emprego automotivo. Esta última aplicação tem sido a grande responsável pelo desenvolvimento mundial das pesquisas deste tipo de célula (BULLECKS *et al.*, 2011).

A Figura 2.2 mostra um esquema geral do funcionamento de uma célula a combustível de membrana de troca protônica, bem como as reações químicas envolvidas. Seu desempenho, em termos de eficiência, pode ser influenciado pela presença de contaminantes ou impurezas, decorrentes da utilização de ar atmosférico como oxidante e do hidrogênio proveniente do processo de reforma de hidrocarbonetos.

Um dos grandes desafios no emprego das células a combustível reside na obtenção de hidrogênio com alta pureza, pois a presença desses contaminantes envenena os eletrodos da célula a combustível (ABBAS e DAUD, 2010). O hidrogênio, um combustível limpo que não emite poluentes quando queimado, é considerado a principal fonte de energia do futuro e o combustível mais adequado para as células a combustível (TURNER, 2004).

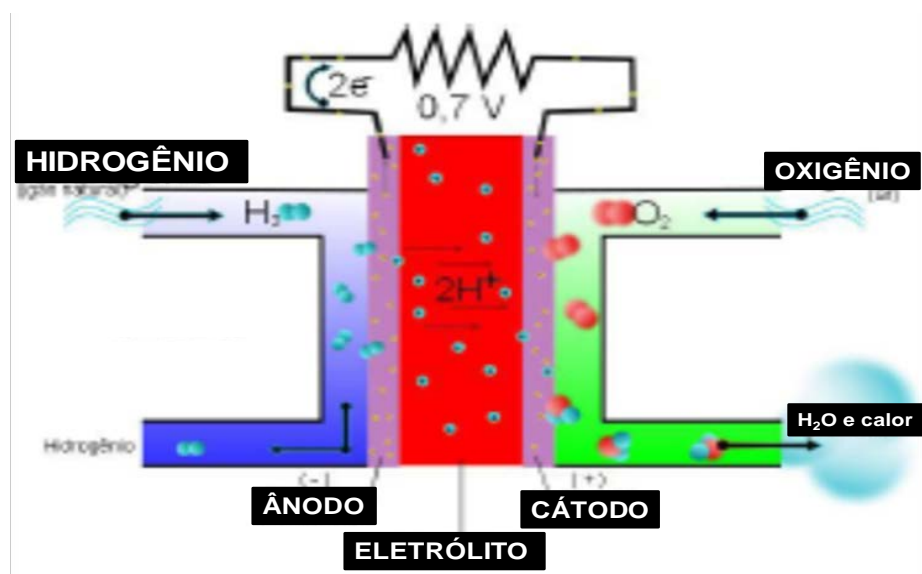
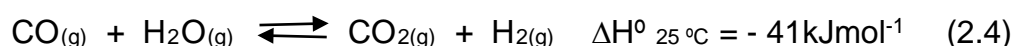
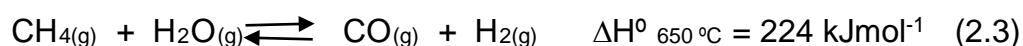


Figura 2.2 Esquema geral de uma célula a combustível, adaptado (LINARDI, 2010)

### 2.3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Atualmente, a produção anual de hidrogênio é cerca de 0,1 giga toneladas, 98% dos quais são obtidos a partir da reforma de combustíveis fósseis. Essa produção destina-se, principalmente ao emprego do hidrogênio como insumo em processos das refinarias de petróleo e das indústrias químicas, tais como na síntese da amônia e na produção do metanol (ABBAS e DAUD, 2010; BIYIKOGLU, 2005).

O hidrogênio disponível comercialmente é obtido por meio da transformação de hidrocarbonetos e álcoois, através da reação de oxidação parcial e/ou reforma a vapor (Equação 2.3), seguida pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2.4) (*Water Gas Shift Reaction, WGSR*) (RADULESCU *et al.*, 2006; QUERINO *et al.*, 2005).



Entretanto, a mistura gasosa rica em hidrogênio, que resulta desse processo, contém ainda quantidades apreciáveis de monóxido de carbono (0,5 - 3%) que pode envenenar irreversivelmente os eletrodos das células a combustível do tipo PEMFC. Neste caso, as misturas ricas em hidrogênio devem ser isentas de monóxido de carbono ou contendo teores inferiores a 10 ppm desse produto. Este contaminante

pode ser adsorvido fortemente nos eletrodos de platina, diminuindo o desempenho das células a combustível ou causando o seu colapso (SHOU *et al.*, 2004).

Diferentes técnicas podem ser empregadas na purificação do hidrogênio, tais como PSA (*Pressure Swing Adsorption*) (NEVES e SCHVARTZMAN, 2005), separação de hidrogênio por membranas de paládio (YUN e OYAMA, 2011), metanação do monóxido de carbono e a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX, *preferential oxidation*) (MACIEL e ASSAF, 2010; MOURA *et al.*, 2014). No caso da purificação por adsorção (PSA), são requeridas quantidades muito elevadas de adsorvente; por outro lado, a separação por membrana de paládio apresenta custo e temperatura de operação elevados (entre 350 e 500 °C), enquanto a metanação consome três mols de hidrogênio para converter um mol de monóxido de carbono, consumindo o combustível desejado (ZHOU *et al.*, 2006). Por outro lado, a oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de oxigênio molecular é o método mais simples, eficiente e econômico para reduzir a concentração de monóxido de carbono até um nível de 10 a 100 ppm comparado com as primeiras técnicas (MONYANON *et al.*, 2010; FONSECA *et al.*, 2012; YI *et al.*, 2010). Essa reação exotérmica é conduzida sobre um catalisador adequado e em baixas temperaturas (50 a 100 °C), consistindo em um processo promissor para aplicações em células a combustível (FONSECA *et al.*, 2012).

## 2.4 ASPECTOS GERAIS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO

A Figura 2.3 mostra um esquema geral de um processo químico para a obtenção e purificação de um gás rico em hidrogênio para aplicação em uma célula de combustível do tipo PEMFC (ZHANG *et al.*, 2012).



Figura 2.3 Esquema geral de um processo químico para a obtenção e purificação do hidrogênio, adaptado (ZHANG *et al.*, 2012).

A etapa de reforma a vapor de hidrocarbonetos (Equação 2.3) é uma rota consolidada nos processos industriais e utilizada para a produção comercial de hidrogênio e de amônia. Outras etapas, incluindo a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*) (Equação 2.4), são destinadas a diminuir a quantidade de monóxido de carbono na corrente gasosa e enriquecê-la com hidrogênio (TWIGG *et al.*, 1996).

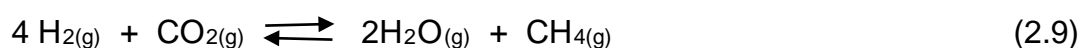
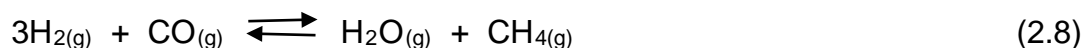
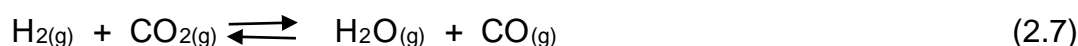
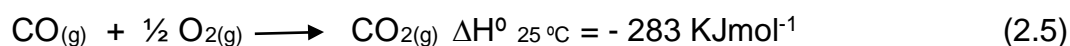
Para obter velocidades economicamente viáveis, em processos comerciais, a reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR) é conduzida em dois estágios. O primeiro ocorre em temperaturas típicas de 350 a 420 °C, em condições cinéticas favoráveis, sendo denominado de reação de HTS (*High Temperature Shift*), enquanto a etapa seguinte, conhecida como reação de LTS (*Low Temperature Shift*), é conduzida em temperaturas inferiores a 200 °C, sob condições termodinâmicas favoráveis (TWIGG *et al.*, 1996).

Entretanto, a corrente gasosa rica em hidrogênio, assim produzida, ainda possui quantidades de monóxido de carbono (0,5 a 3%) não toleráveis para aplicações nas células a combustível PEMFC. Estes dispositivos exigem concentrações de monóxido de carbono mais baixos que 100 ppm (ZHANG *et al.*, 2012). Quando o teor de monóxido de carbono na corrente gasosa, decorrente da reforma de hidrocarbonetos, atinge valores inferiores a 100 ppm, o gás é considerado livre de monóxido de carbono. Essa condição pode ser alcançada, de modo econômico e eficiente, através da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (MACIEL *et al.*, 2012).

Durante a purificação da corrente gasosa, através da etapa de PROX (Figura 2.3), podem ocorrer outras reações paralelas à principal (Equação 2.5), devido à alta concentração de hidrogênio no gás de alimentação. Essas reações, representadas pelas Equações 2.6 a 2.10, devem ser evitadas por consumirem hidrogênio: oxidação do hidrogênio a água (Equação 2.6); reação reversa do deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2.7); metanação do monóxido e dióxido de carbono (Equações 2.8 e 2.9). (MACIEL *et al.*, 2010).

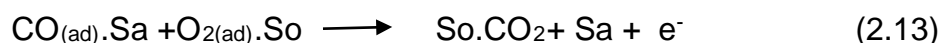
Além dessas reações, pode ocorrer a formação de compostos de carbono (Equação 2.10), mas a ocorrência dessa última reação é pouco provável, devido ao baixo teor de monóxido de carbono no sistema. As reações paralelas podem ser

evitadas de várias maneiras, como por exemplo, utilizar um catalisador que: possua propriedades redox; um suporte que tenha capacidade de estocar oxigênio, possa ser resistente a presença de vapor d'água e/ou dióxido de carbono, essas propriedades dificultariam as reações paralelas. Uma forma de evitar as reações paralelas é conhecer ou propor mecanismos das reações (MACIEL *et al.*, 2012).



## 2.5 MECANISMOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

Nos últimos anos, muitos pesquisadores vêm se dedicando a propor um mecanismo que descreva adequadamente a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de excesso de hidrogênio, sobre diferentes catalisadores. Entre esses pesquisadores, Haruta e colaboradores (1993) propuseram um mecanismo da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, sobre catalisadores de ouro, que se tornou o mais aceito na literatura, salientando-se que esse mecanismo não considera a presença da molécula de hidrogênio. Mesmo com essa restrição, este mecanismo foi considerado como referência ou base para outros mecanismos da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio.



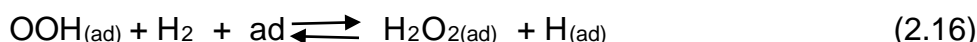
O mecanismo está representado nas Equações 2.11 a 2.14, em que  $S_a$  representa os sítios de adsorção sobre as partículas de ouro e  $S_o$  representa os sítios de adsorção sobre o óxido metálico. De acordo com este mecanismo, uma molécula de monóxido de carbono é adsorvida pelas partículas de ouro formando uma espécie intermediária, como mostra a Equação 2.11. Simultaneamente, uma molécula de oxigênio é adsorvida pelo óxido metálico, formando também uma espécie intermediária como mostra a Equação 2.12. A próxima etapa consiste na reação entre as duas espécies adsorvidas, mostrada na Equação 2.13, para formar as espécies carbonadas bidentadas e, por fim, a formação do dióxido de carbono, devido à decomposição das espécies carbonadas, mostrada na Equação 2.14 (HARUTA *et al.*, 1993).

Dessa forma, um catalisador promissor para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono deve possuir uma espécie química que tenha a capacidade de adsorver moléculas de monóxido de carbono e um suporte com capacidade de estocar oxigênio e que possa acomodar as partículas da fase ativa (AVGOUROPOULO *et al.*, 2002).

Nos mecanismos da reação de oxidação do monóxido de carbono, em que o hidrogênio em excesso é considerado, leva-se em conta que ele favorece a redução e, até mesmo, previne a desativação de muitos catalisadores (QUINET *et al.*, 2008). Neste caso, observa-se que ocorre a formação de espécies de peróxido de hidrogênio superficiais (-OOH), a partir da reação entre o oxigênio, adsorvido associativamente sobre o metal e o hidrogênio, adsorvido dissociativamente sobre as nanopartículas suportadas (Equação 2.15).

Uma reação subsequente entre o hidrogênio da fase gasosa e as espécies oxi-hidroxi (-OOH) produzem espécies peróxido (-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidróxido (-OH) e água superficiais (-H<sub>2</sub>O superficiais), como mostrado nas Equações 2.16 a 2.18. A etapa determinante da velocidade foi proposta como sendo a formação das espécies -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de espécies -OOH (Equação 2.15), devido à sua elevada energia de ativação.

Deste modo, são formadas espécies altamente ativas (-OOH) na superfície do catalisador de ouro, em presença de oxigênio e de hidrogênio (QUINET *et al.*, 2008).



Sobre catalisadores de cobre e céria, a oxidação preferencial do monóxido de carbono foi descrita de acordo com um mecanismo redox. Neste caso, quando uma molécula de monóxido de carbono ou de hidrogênio é adsorvida por um íon  $\text{Cu}^{2+}$ , uma espécie de oxigênio é extraída da superfície para oxidar a molécula adsorvida e o íon cobre é reduzido a  $\text{Cu}^+$ . O átomo de oxigênio subtraído é suprido pelo óxido de cério, situado nas vizinhanças do cobre, que tem a capacidade de fornecer oxigênio reticular. Como consequência, o íon  $\text{Ce}^{4+}$  é reduzido a  $\text{Ce}^{3+}$  e o íon  $\text{Cu}^+$  é reoxidado a  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo o óxido de cério restaurado pelo oxigênio oriundo da fase gasosa (SEDMAK *et al.*, 2003). Entretanto, foi observado que a conversão do monóxido de carbono era independente da concentração de hidrogênio, o que não estava de acordo com o mecanismo redox proposto por Sedmak e colaboradores (2003). Se o monóxido de carbono e o hidrogênio competiam pela adsorção sobre o mesmo sítio (íon  $\text{Cu}^{2+}$ ), essas reações não deveriam ser independentes. Dessa forma, Lee e Kim (2008) propuseram outro mecanismo, com base em observações experimentais. Os experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram que existiam apenas as espécies  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  na superfície do catalisador (LAMONIER *et al.*, 1999), enquanto os experimentos de quimissorção de monóxido de carbono mostraram que o monóxido de carbono possuía uma interação mais estável com o íon  $\text{Cu}^+$  do que com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  ou com o cobre metálico. Foi observada, em um catalisador de cobre e céria, exposto a uma mistura reacional típica da reação de PROX, a presença de uma banda correspondente à espécie  $\text{Cu}^+$ -carbonila. Por outro lado, não foram detectadas bandas relacionadas à adsorção do monóxido de carbono sobre o íon  $\text{Cu}^{2+}$  ou sobre o cobre metálico (TANG *et al.*, 2005). Com base nesses resultados, e considerando que o hidrogênio quimissorve dissociativamente sobre espécies metálicas, Lee e Kim (2008) propuseram um mecanismo, que está ilustrado na Figura 2.4. De acordo com essa proposta, o monóxido de carbono é adsorvido seletivamente sobre o íon  $\text{Cu}^+$  e o hidrogênio é dissociado sobre a espécie de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ).



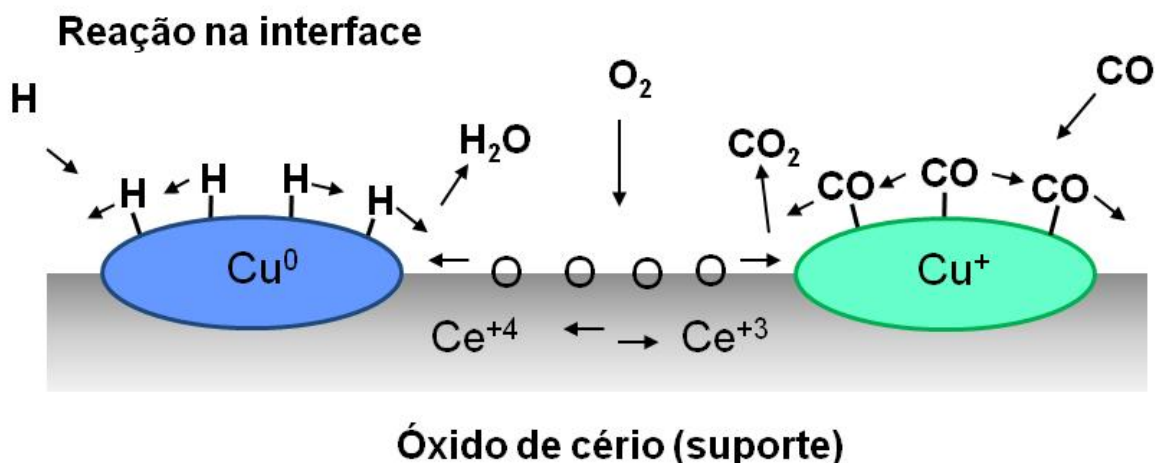


Figura 2.4 Modelo do mecanismo da reação de oxidação do monóxido de carbono, sobre um catalisador baseado em óxido de cobre suportado em óxido de cério em misturas ricas em hidrogênio, adaptado (LEE E KIM, 2008).

As espécies adsorvidas migram para a interface entre o óxido de cobre e o óxido de cério e reagem com o oxigênio oriundo do suporte. Durante a reação, o cátion  $Ce^{4+}$  é reduzido à espécie  $Ce^{3+}$ , criando uma vacância de oxigênio, que é posteriormente suprida pelo oxigênio da mistura reacional, sendo o cátion  $Ce^{3+}$  reoxidado a  $Ce^{4+}$ .

## 2.6 CATALISADORES EMPREGADOS NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO

Um catalisador adequado para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono deve adsorver moléculas do monóxido de carbono, mas não deve consumir hidrogênio. Além disso, ele deve atuar em temperaturas próximas ao valor de operação da PEMFC (QUINET *et al.*, 2008). Outros requisitos dos catalisadores de PROX incluem: (i) elevada atividade na oxidação de monóxido de carbono em baixas temperaturas; (ii) alta seletividade na oxidação do monóxido de carbono, a fim de evitar a oxidação paralela indesejável do hidrogênio, que iria decrescer a eficiência global do processo; (iii) elevada resistência à desativação causada pela água e dióxido de carbono na alimentação (UYSAL *et al.*, 2006); (iv)

tolerância à presença de dióxido de carbono e água na alimentação e (v) operação estável, ao longo do tempo (AYASTUY *et al.*, 2010). Entretanto, de modo geral, o desempenho dos catalisadores de PROX depende das espécies químicas presentes, da razão  $O_2/CO$ , do tempo de contato e do projeto do reator (SRINIVAS e GULARI, 2006).

Tradicionalmente, os metais nobres suportados vêm sendo usados nessa reação (FONSECA *et al.*, 2012; MARINO *et al.*, 2004; IGARASHI *et al.*, 1997; MANASILP e GULARI, 2002; KAHLICH *et al.*, 1997; BETHKE e KUNG, 2000; GRISEL e NIEUWENHUYS, 2001; GALETTI *et al.*, 2008), sobretudo os catalisadores de platina e de rutênio depositados em suportes de diferentes naturezas (KO *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2009). Esses sistemas apresentam elevada atividade intrínseca na oxidação do monóxido de carbono, mas possuem baixa disponibilidade superficial de oxigênio (OH e SINKEVITCH 1993). Entretanto, essa dificuldade é superada pelos suportes redutíveis, que fornecem oxigênio para a reação, aumentando o desempenho desses catalisadores (OH e SINKEVITCH 1993; SCHUBERT *et al.*, 2001A; POZDNYAKOVA *et al.*, 2006). Em geral, os catalisadores de platina levam a conversões de monóxido de carbono superiores a 80% e seletividades superiores a 60 %, a 200 °C. Além disso, estes catalisadores são resistentes à presença de contaminantes como água e dióxido de carbono, na carga reacional (KAHLICH *et al.*, 1997).

Apesar dessas vantagens, o uso de metais nobres leva a diversos problemas, tal como a forte adsorção do monóxido de carbono sobre os sítios metálicos (ENGEL e ERTL, 1979), que limita o acesso de outras moléculas (incluindo o oxigênio), diminuindo a taxa de reoxidação na superfície pelo oxigênio molecular e, conseqüentemente a taxa global de oxidação do monóxido de carbono (KAHLICH *et al.*, 1997; SCHUBERT *et al.*, 1997, 1999). Além disso, a seletividade global do processo de PROX é diminuída, devido a uma cobertura insuficiente da superfície do catalisador e à conseqüente ocorrência da oxidação do hidrogênio (CAPUTO *et al.*, 2008).

Por outro lado, os catalisadores baseados em ouro suportado em óxidos redutíveis, tais como óxido de cério (ARENA *et al.*, 2006), óxido de ferro (SCHUBERT *et al.*, 2004) ou óxido de titânio (GALETTI *et al.*, 2007), têm se

mostrado mais ativos que aqueles baseados em platina, mas são desativados em presença de água ou dióxido de carbono (GRISEL e NIEUWENHUYS, 2001; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2002).

Um mecanismo diferente ocorre sobre esses catalisadores, quando comparados aos sistemas baseados em platina, devido à alta atividade do ouro na oxidação do monóxido de carbono, mesmo em temperatura ambiente. Desde o trabalho pioneiro de Haruta (1997), foi estabelecido que a atividade desses catalisadores dependia do tamanho das partículas de ouro (4 nm) e do suporte. Dessa forma, essas partículas (ouro) deveriam estar altamente dispersas sobre óxidos metálicos semicondutores redutíveis, hidróxidos de metais alcalinos terrosos ou zircônia amorfa ou outros suportes. Embora a adsorção do monóxido de carbono pelo ouro seja mais fraca do que pela platina (SCHUBERT *et al.*, 1999), o ouro ativa a oxidação do monóxido de carbono em temperaturas mais baixas e com uma velocidade mais alta que a oxidação do hidrogênio.

Dessa forma, ele ativa as espécies desejáveis de oxigênio, que aumenta a velocidade de oxidação do monóxido de carbono, em relação à oxidação do hidrogênio. Por outro lado, o oxigênio possui um baixo coeficiente de adsorção pelo ouro e, por essa razão, o uso de suportes ativos, tais como óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), aumenta a velocidade de oxidação do monóxido de carbono provendo sítios de adsorção de oxigênio e, portanto, suprindo oxigênio durante a reação (SCHUBERT *et al.*, 2001 A; 2001 B).

Entretanto, os catalisadores de ouro mostraram-se menos resistentes à desativação por presença de dióxido de carbono e água no meio reacional, em relação aos catalisadores baseados em platina (FONSECA *et al.*, 2012; GÖRKE e PFEIFER, 2011; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2002). Esses fatores, aliados ao alto custo e à limitada disponibilidade dos metais nobres, assim como à sua sensibilidade ao envenenamento pelo enxofre, têm motivado a investigação de outros catalisadores, tais como os óxidos de metais não nobres (GRISEL e NIEUWENHUYS, 2001; CAPUTO *et al.*, 2008; GAMARRA *et al.*, 2007; SIRICHAIPRASERT *et al.*, 2008).

Entre os sistemas investigados na reação de PROX, como uma alternativa aos metais nobres, os catalisadores baseados em óxido de cobre têm sido os mais

estudados, devido à sua alta atividade e seletividade na oxidação do monóxido de carbono (LIU *et al.*, 1995; LENARDA *et al.*, 2013). Entre eles, os catalisadores baseados em cobre e cério (CuO-CeO<sub>2</sub>) têm sido propostos como os candidatos mais promissores para a reação de PROX (AVGOUROPOULOS e IOANNIDES 2003; SEDMAK *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2006).

Os primeiros trabalhos, abordando catalisadores de cobre para a reação de PROX, foram realizados por Avgouropoulos e colaboradores (2001), que mostraram que esses sistemas eram mais ativos na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em baixas temperaturas (< 120 °C), com maior tolerância à presença de dióxido de carbono e água no meio reacional, em relação aos metais nobres. Além disso, esses catalisadores eram notavelmente mais seletivos que os metais nobres e ativos em temperaturas significativamente mais baixas (100 - 200 °C), comparados àqueles de platina (MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2009). Eles se apresentaram, também, muito estáveis sob as condições da reação, podendo tolerar altas concentrações de dióxido de carbono e água, além de apresentaram um custo mais baixo (KIM *et al.*, 2009). Além disso, eles não promovem a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono, na faixa de temperatura da reação de PROX (CAPUTO *et al.*, 2006). Comparados aos catalisadores do grupo da platina, eles apresentam atividade e seletividade superiores e, comparados aos catalisadores de ouro, eles são menos ativos, mais seletivos e mais estáveis (KIM *et al.*, 2009).

O elevado desempenho dos catalisadores de cobre e cério, na reação de PROX, tem sido atribuído às suas propriedades redox, envolvendo a redução e oxidação de espécies de cobre e de cério (MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 2000) oriundas da formação de sítios na interface óxido de cobre-óxido de cério (MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2005; SKARMAN *et al.*, 2002; ILICHEV *et al.*, 2006; MORETTI *et al.*, 2007). Neste caso, os sítios ativos (espécies de cobre) estão relacionados a estados bem dispersos do cobre, provavelmente na forma de agregados de óxidos de cobre em forte interação com a céria (LIU *et al.*, 2004). Foi proposto (XIAOYUAN *et al.*, 2001; RATNASAMY *et al.*, 2004) que o óxido de cobre bem disperso sobre o óxido de cério, que é redutível em temperaturas mais baixas que o óxido de cobre mássico, pode adsorver o monóxido de carbono de forma mais eficiente.

Além disso, a presença de cobre favorece o processo redox, a capacidade de estocagem de oxigênio e a estabilidade térmica da céria (KACIMI *et al.*, 1993; BERNAL *et al.*, 1999). Como resultado, esse catalisador exibe alta atividade e seletividade na oxidação do monóxido de carbono em baixas temperaturas (XIAOYUAN *et al.*, 2001; RATNASAMY *et al.*, 2004).

Além disso, está bem estabelecido (KIM *et al.*, 2009; MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 2004, 2005, 2006; FERNANDEZ-GARCIA *et al.*, 2000) que as propriedades redox e a alta mobilidade de oxigênio da céria são as responsáveis pelo desempenho dos catalisadores de cobre e cério, na oxidação do monóxido de carbono, uma vez que são formados sítios adicionais, gerados pela vacância de oxigênio na interface dos óxidos metálicos. A estrutura da céria, ilustrada na Figura 2.5, do tipo fluorita, é responsável pela mobilidade do oxigênio (MARTÍNEZ-ARIAS *et al.* 2003, LÓPEZ-CARTES *et al.*, 2012) . Isto foi evidenciado por Sadykov e colaboradores (2004), que confirmaram, por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.6), a presença de domínios cristalinos, como planos de rede bem resolvidos e uma alta densidade de limites de domínio. É conhecido (SADYKOV *et al.*, 2004) que estes limites afetam a mobilidade de oxigênio na rede, servindo como canais ou como barreiras para a difusão do ânion do oxigênio da rede.

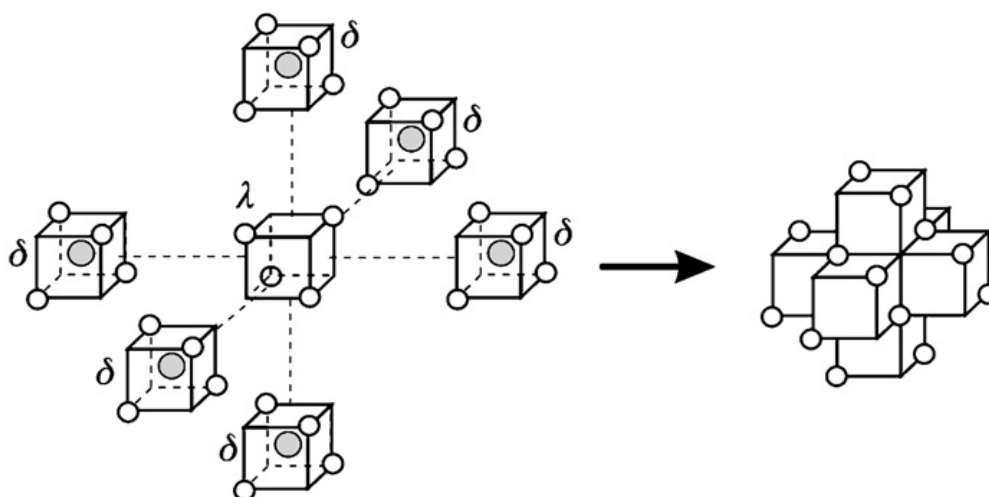


Figura 2.5 Esquema representativo de uma estrutura cristalina do tipo fluorita com vacâncias de oxigênio, adaptado (LÓPEZ-CARTES *et al.*, 2012).

O papel do processo redox, no desempenho dos catalisadores baseados em cobre e cério, tem sido extensivamente investigado nos últimos anos e foi explicado

pela primeira vez por Sanchez e Gazquez (1987), pela ocorrência da chamada “forte interação metal-suporte” entre os átomos metálicos e as vacâncias de oxigênio da rede do suporte óxido. Com suportes com a estrutura do tipo fluorita como a céria, foi mostrado (TROVARELLI, 1996; BOARO *et al.*, 2003). Essa interação é limitada à superfície do catalisador, uma vez que a estrutura de sub rede catiônica representaria uma elevada barreira à penetração no volume pelos átomos metálicos. A ocorrência dessa forte interação entre a céria e o metal implica que as zonas de interface entre o metal e o suporte sejam as mais reativas, devido à labilidade mais alta do oxigênio de superfície, em ambos os metais (nobre ou de transição), suportados em céria. Com base em estudos de caracterização estrutural e redox, em baixas temperaturas, foi proposto um caminho de reação seguindo um mecanismo redox sobre os catalisadores de cobre e cério, envolvendo mudanças concomitantes do estado de oxidação da fase ativa ( $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$ ) e do suporte ( $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ ) (MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2003; FERNANDEZ-GARCIA *et al.*, 2000).

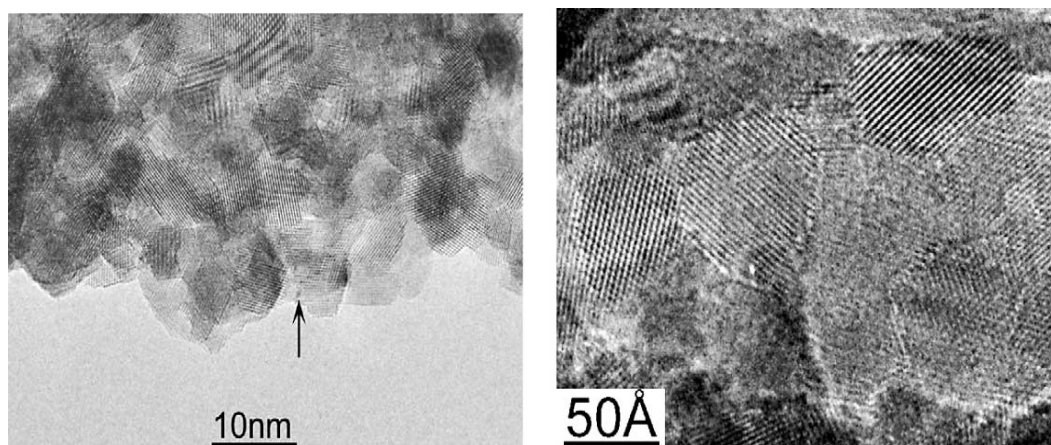


Figura 2.6 Micrografias eletrônicas de transmissão da platina suportada em óxido de cério (SADYKOV *et al.*, 2004).

### 2.6.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE PARA A REAÇÃO DE PROX

Diversos métodos têm sido empregados na obtenção dos catalisadores de cobre, incluindo a coprecipitação, a impregnação, o método do citrato amorfo, a deposição-precipitação, a impregnação úmida, a decomposição térmica homogênea

de uréia, o método de suspensão/co-precipitação e o método sol-gel (LIU *et al.*, 2004).

Em todos esses métodos, se pretende obter um contato mais amplo possível na interface de óxido de cobre e cério (CuO-CeO<sub>2</sub>), responsável pelo elevado desempenho dos catalisadores na reação de PROX. Há um consenso, entre os diversos pesquisadores, que os métodos de preparação constituem o fator determinante das propriedades dos catalisadores de PROX (WANG *et al.*, 2002; TIAN *et al.*, 2002; ZHU *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2004; TANG *et al.*, 2005, MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2006, AVGOUROPOULOS *et al.*, 2008).

Entretanto, os métodos de síntese convencionais (coprecipitação e sol-gel) frequentemente falham na obtenção de catalisadores com as interações requeridas para conduzir a uma elevada atividade na reação de PROX. Esses métodos, em geral, conduzem à formação de óxido de cério com área superficial específica insuficiente para acomodar o óxido de cobre finamente dividido, principalmente quando são empregadas altas cargas do metal (superior a 15 % p\p).

Além disso, os métodos tradicionais produzem partículas grandes de óxido de cobre, assim como aglomerados, mesmo com baixas cargas do metal, o que resulta em uma baixa área de interface (TIAN *et al.*, 2002; ZHU *et al.*, 2003).

Uma maneira de evitar a formação de aglomerados é dispersar o cobre em um suporte mesoporoso. Frequentemente, os catalisadores descritos na literatura apresentam áreas superficiais específicas inferiores a 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> que, em geral, conduzem a uma baixa atividade catalítica (MOURA *et al.*, 2014). Um modo de se maximizar o número de sítios ativos, situados na interface entre esses óxidos, é preparar suportes nanoestruturados ou mesoporosos com elevadas áreas superficiais (superior a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) específicas que possam acomodar partículas de cobre altamente dispersas.

Dessa forma, os suportes mesoporosos tais como óxido de zircônio, de titânio, de ferro, de alumínio, de cério, de manganês e óxidos misto de zircônio e cério, titânio e cério, ferro e cério vêm sendo extensivamente estudados. Os suportes constituídos por óxido de cério mesoporoso ou nanocristalino têm se mostrado especialmente promissores (TIAN *et al.*, 2002; LENARDA *et al.*, 2013).

Por outro lado, apesar dos catalisadores binários CuO-CeO<sub>2</sub> apresentarem elevada performance nos processos PROX, é conhecido (SEDMAK *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2004; MARBÁN *et al.*, 2005; CHEEKATAMARLA *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2006; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2006) que esses sistemas sofrem progressiva desativação durante a reação de PROX, que limita o seu uso sob as condições práticas.

Os poucos estudos disponíveis (MARBÁN *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2006) sugeriram que a deposição de coque não é relevante, mas o acúmulo de espécies hidroxila sobre os sítios interfaciais e a sinterização do cobre são os fatores determinantes da estabilidade desses sistemas.

Devido a esses problemas, muitos esforços têm sido dedicados para obter catalisadores de cobre e cério com características que garantam uma vida útil elevada. Diversos métodos já foram empregados com esse propósito, tais como a coprecipitação, o método da lavagem com etanol, a impregnação, o método do citrato amorfo, a deposição-precipitação, a impregnação úmida, o método de suspensão/coprecipitação, decomposição térmica homogênea de uréia, o método sol-gel e outros.

Liu e colaboradores (2008), por exemplo, usaram o método de coprecipitação e da lavagem com etanol e observaram que as duas técnicas conduziram os sólidos com propriedades catalíticas promissoras. Eles também prepararam catalisadores por impregnação, coprecipitação e coprecipitação inversa, que foram calcinados a 500 °C (LIU *et al.*, 2008). Os catalisadores preparados por coprecipitação apresentaram partículas de óxido de cobre menores e mais bem dispersas, maior quantidade de vacâncias de oxigênio e foram mais ativos na reação de PROX.

De modo similar, Chung e Yeh (2008) prepararam nanocompósitos de cobre e cério pela coprecipitação dos nitratos metálicos em diferentes valores de pH. Eles observaram que os catalisadores coprecipitados em valores de pH > 12 conduziram os reagentes a elevadas conversões e foram seletivos na oxidação do monóxido de carbono.

Por outro lado, Avgouropoulos e colaboradores (2008) usaram o método de combustão de nitrato e uréia para sintetizar catalisadores do tipo CuO-CeO<sub>2</sub>, que exibiram elevada estabilidade durante a reação e razoável resistência à desativação



em presença de dióxido de carbono e água. Marino e colaboradores (2008), por sua vez, empregaram a decomposição térmica homogênea de uréia, usando diferentes razões Cu/Ce e calcinação a 450 °C. Os resultados mostraram que a oxidação do monóxido de carbono e de água aumentou com a carga do cobre, mas o catalisador com o conteúdo mais elevado de cobre apresentou uma desativação irreversível, devido à redução parcial do óxido de cobre.

Por outro lado, os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram o melhor desempenho em temperaturas mais altas e maior estabilidade na reação (AVGOUROPOULOS *et al.*, 2002). As condições de pré-tratamento e de dopagem dos materiais afetaram a atividade dos catalisadores, assim como o método de preparação.

Os efeitos da temperatura de calcinação foram investigados por Jung e colaboradores (2004), que observaram que a área superficial específica e o volume de poros dos catalisadores diminuíram com o aumento da temperatura de calcinação, sendo o catalisador mais ativo aquele calcinado a 700 °C.

Por outro lado, Gomez Cortes e colaboradores (2008) investigaram o efeito da área superficial específica e do tamanho de cristal do suporte sobre o desempenho de catalisadores de cobre e cério na reação de PROX. Foi observado que as amostras com áreas superficiais específicas mais elevadas apresentaram o melhor desempenho.

## **2.6.2 OUTRAS ESTRATÉGIAS PARA OBTER CATALISADORES EFICIENTES PARA A REAÇÃO DE PROX**

Além do emprego de diversos métodos de preparação, outras estratégias têm sido usadas para obter catalisadores binários CuO-CeO<sub>2</sub>, altamente eficientes na reação de PROX. Vários estudos têm sido conduzidos com o propósito de aumentar a sua eficiência e estabilidade pela incorporação de componentes adicionais, tais como promotores de atividade (KO *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2004; SIRICHAIPRASERT *et al.*, 2007) ou do suporte (KOSMAMBETOVA *et al.*, 2006; ÁGUILA *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2008). É conhecido (LENARDA *et al.*, 2013) que a adição de zircônia (ZrO<sub>2</sub>), com a formação da solução sólida Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, melhora as

propriedades redox, a capacidade de armazenar oxigênio da céria e a sua resistência térmica (FORNASIERO *et al.*, 1995, 1996; HORI *et al.*, 1998). Isto foi relacionado à capacidade de estocagem de oxigênio dos óxidos mistos  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $x= 0,5 - 0,6$ ) que é três a quatro vezes maior que aquela do óxido de cério puro (HORI *et al.*, 1998), mas a oxidação do monóxido de carbono é diminuída sobre o catalisador  $CuO/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 2000; RATNASAMY *et al.*, 2004; DU *et al.*, 2008). Outro estudo (RATNASAMY *et al.*, 2004) mostrou que apenas uma quantidade apropriada de zircônio (47,5 %) poderia promover a oxidação seletiva do monóxido de carbono. Em outros trabalhos (DOW e HUANG, 1994; ZHOU *et al.*, 1997) foi mostrado que essa situação pode ser alterada se o sistema for preparado de modo que as características dos sistemas binários cobre e cério ( $CuO/CeO_2$ ) e cobre e zircônio ( $CuO/ZrO_2$ ) sejam combinadas, por exemplo, suportando-se o óxido de cobre em zircônia, produzindo catalisadores eficientes na oxidação do monóxido de carbono com oxigênio. Além disso, foi observado que a atividade catalítica do sistema  $CuO/CeO_2$  suportado em zircônia, alumina, titânia e magnésia na reação de PROX aumenta na ordem  $CuO/CeO_2/TiO_2 < CuO/CeO_2/MnO_2 < CuO/CeO_2/Al_2O_3 < CuO/CeO_2/ZrO_2$ . Baseado nesses resultados, o sistema de três componentes  $CuO/CeO_2/ZrO_2$  contendo óxido de cobre como componente ativo, céria como uma fonte reversível de oxigênio e zircônia monoclinica industrial ( $m-ZrO_2$ ) como suporte foi proposto como um catalisador promissor para a reação de PROX (KOSMAMBETOVA *et al.*, 2006). A adição de zircônia é vantajosa, pois diminui os custos do catalisador  $CuO-CeO_2$  e estabiliza os componentes ativos suportados.

Diversos trabalhos (TROVARELLI, 1996; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2008) mostraram que a adição de outros íons além do íon zircônio, em estados de oxidação diferentes de ( $4^+$ ), ao óxido de cério, causa a formação de defeitos na estrutura do tipo fluorita, levando a um aumento na capacidade de estocagem de oxigênio da céria. Isto resultou no aumento da atividade de catalisadores de ouro suportado em céria na oxidação preferencial do monóxido de carbono, empregando-se samário, lantânio, gadolínio, ítrio e zinco (TROVARELLI, 1996; AVGOUROPOULOS *et al.*, 2008), assim como na melhoria do desempenho de catalisadores de platina suportada em céria dopada com praseodímio, gadolínio e

samário na combustão do metano (SADYKOV *et al.*, 2006). Outros trabalhos (HORNÉS *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2001; NGUYEN *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2008) mostraram que a atividade desses sistemas é alterada pela dopagem com térbio e com estanho. O óxido de zinco também foi avaliado como dopante do sistema binário CuO-CeO<sub>2</sub>, observando-se um aumento da dispersão das partículas de cobre sobre o óxido de cério e da estabilidade das espécies de cobre durante a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (MORETTI *et al.*, 2008). Outros dopantes, tais como óxido de cobalto (GAWADE *et al.*, 2012) e óxido de alumínio (MORETI *et al.*, 2007) foram, ainda, estudados apresentando resultados promissores.

Além disso, outros pesquisadores (MIKULOVA *et al.*, 2006; ROSSIGNOL *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2007) mostraram que a dopagem dos sistemas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> com metais terras raras conduz a uma melhoria da capacidade de estocagem de oxigênio, nas propriedades redox e na resistência térmica desses sólidos. De modo geral, para cada íon terra rara (com carga 3<sup>+</sup>) que substitui um íon Ce<sup>4+</sup>, é necessária uma vacância de oxigênio para contrabalançar a carga. Essas vacâncias irão aumentar a velocidade de difusão do oxigênio aumentando, portanto, a capacidade de estocagem de oxigênio. Além disso, os metais terras raras possuem raios iônicos maiores que o íon Zr<sup>4+</sup> (0,079 nm), que geralmente provêm maior estabilização efetiva da estrutura tipo fluorita, comparada aos íons menores (KASPAR E FORNASIERO 2005). Esse efeito foi observado por Wu e colaboradores (2007), estudando catalisadores de óxidos mistos de zircônio e cério, dopados com praseodímio e neodímio. A dopagem conduziu a uma deformação da rede do óxido de zircônio e cério tetragonal, para formar uma estrutura pseudo-cúbica. Quanto mais alta a razão Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, mais defeitos cristalinos e mais elevada foi a área superficial específica, em relação ao sólido sem dopante.

Efeitos similares foram observados nos casos de lantânio, gadolínio e samário (SADYKOV *et al.*, 2006) ou térbio. No caso de catalisadores de ródio suportado em óxidos mistos de cobre e cério, foi observado que a dopagem com lantânio, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio e térbio conduz a variações na atividade catalítica (CAO *et al.*, 2009). Além do óxido de cério, outros suportes têm sido empregados nos catalisadores de cobre para a reação de oxidação preferencial

do monóxido de carbono, como por exemplo; óxido de manganês (HE *et al.*, 2011), óxido de ferro na forma de hematita (KUGAI *et al.*, 2012), óxido de alumínio (LANG *et al.*, 2012), óxido de magnésio, óxido de lantânio e óxido de silício e o óxido de cério e de alumínio (FONSECA *et al.*, 2012). Todos os catalisadores obtidos, após a impregnação com óxido de cobre, mostraram-se promissores para a reação de PROX, dessa forma, a grande questão para se utilizar o cobre e aumentar a sua dispersão e impregnar em materiais (suportes) com características mesoporosas.

## 2.7 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

Segundo a IUPAC, os sólidos porosos podem ser divididos em três categorias, conforme o tamanho médio dos poros presentes na estrutura: os sólidos microporosos possuem poros com dimensões inferiores a 2 nm; os mesoporosos entre 2 e 50 nm e as estruturas macroporosas apresentam poros maiores do que 50 nm (SOLER-LLIA *et al.*, 2002). Entre os diversos sólidos porosos, os sintéticos vêm despertando grande interesse devido à possibilidade de um controle mais preciso, não só da composição química, como também da forma, estrutura e dimensionalidade dos poros.

De maneira geral, os materiais mesoporosos são sintetizados através da precipitação de um precursor da estrutura inorgânica, em presença de um agente direcionador de estrutura, que funciona como um molde (*template*), geralmente um composto orgânico, tal como um surfactante ou tensoativo. Em condições adequadas de síntese, forma-se uma mesoestrutura híbrida pela auto organização dessas partes. Quando o molde é removido por calcinação ou extração por solvente, obtém-se o material mesoporoso, como ilustrado a Figura 2.7 (SOLER-LLIA *et al.*, 2002).

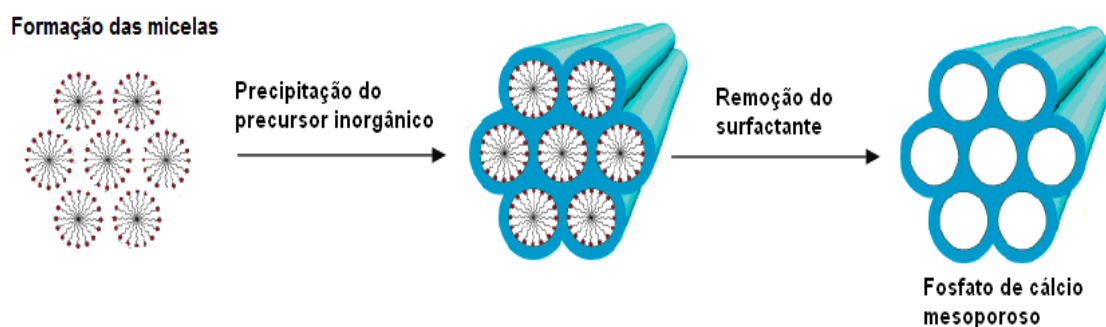


Figura 2.7. Etapas da formação de materiais mesoporosos, adaptado (SOLER-LLIA *et al.*, 2002).

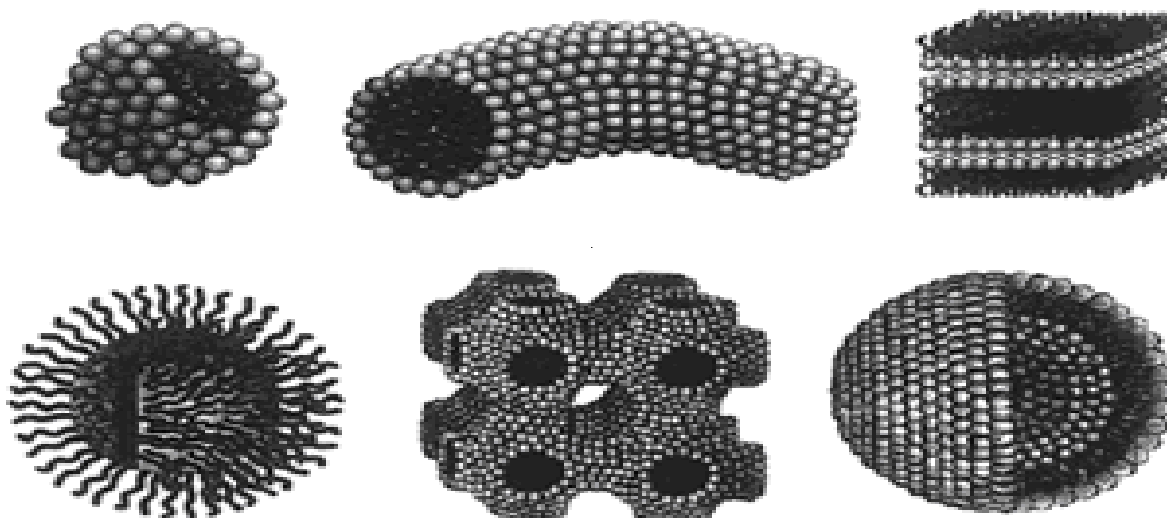


Figura 2.8. Diferentes morfologias das estruturas micelares, adaptado (SOLER-LLIA *et al.*, 2002)

Um surfactante é caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido, reduzindo a tensão e a energia livre superficiais. Eles são empregados industrialmente em diversas etapas, envolvendo detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, molhabilidade, solubilização e dispersão de fases. Os surfactantes são moléculas anfífilas, comum, com a cabeça polar hidrofílica e uma ou duas cadeias alquilas que são hidrofóbicas, podendo se apresentar com várias formas geométricas, como mostra a Figura 2.8. (SOLER-LLIA *et al.*, 2002).

## 2.8 PROPRIEDADES E OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO MESOPOROSO

O zircônio é o vigésimo elemento em abundância na crosta terrestre. Possui número atômico 40 e configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ . A zirconita (silicato de zircônio,  $\text{ZrSiO}_4$ ) é o seu principal mineral (MAHAN, 1977; STASHANS, 2013).

O óxido de zircônio (zircônia) apresenta propriedades ácidas e básicas, principalmente acidez de Lewis e parcialmente acidez de Brønsted. A zircônia catalisa várias reações, podendo citar: síntese de  $\alpha$ -olefinas, isomerização de 1-buteno, síntese do metanol, desidrogenação do propano, síntese do dimetil éter via dióxido de carbono, entre outras reações (WANG, 2009). Ele também é utilizado

como suporte em catalisadores para várias reações como síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metanol e hidrodessulfurização (JUNG *et al.*, 2004).

O óxido de zircônio puro ( $ZrO_2$ ), em pressão ambiente, exibe três polimorfos cristalinos até à sua temperatura de fusão ( $\sim 2680$  °C). A fase monoclinica ( $m-ZrO_2$ ) é estável até 1170 °C aproximadamente, a fase tetragonal permanece estável durante a faixa de temperatura de 1170-2370 °C e, por último, a fase cúbica é estável a partir de 2370 °C. Esta última estrutura cristalina é referida como tipo fluorita (HANNINK, 2000). Esses polimorfos estão representados na Figura 2.9.

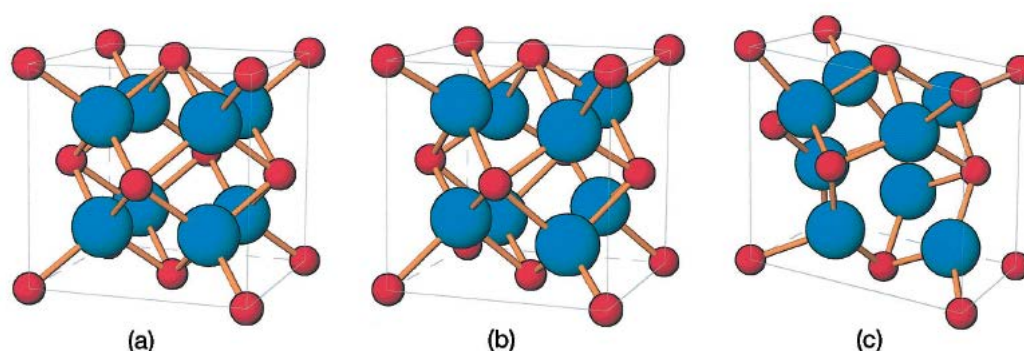


Figura 2.9. Representação esquemática dos polimorfos do óxido de zircônio. (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica (HANNINK *et al.*, 2000). Esferas menores (oxigênio) e as esferas maiores (zircônio).

A adição de metais que podem penetrar na estrutura cristalina da zircônia, num amplo intervalo de composições, permite que as fases termodinamicamente estáveis em temperaturas mais elevadas sejam estabilizadas metaestavelmente, em temperatura ambiente e, assim, permaneçam até o ponto de fusão do material. O óxido de zircônio pode ser preparado na forma macroporosa, mesoporosa e microporosa, ou seja, a depender da rota de síntese utilizada pode-se controlar o tamanho médio dos poros. Em trabalho anterior (QUERINO *et al.*, 2005) por exemplo, foi preparado um óxido de zircônio macroporoso com área superficial específica de cerca de  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , formado pelas fases monoclinica e tetragonal.

Por outro lado, Hudson e Knowles (1996) desenvolveram uma rota de síntese para a obtenção do óxido de zircônio mesoporoso, cujo mecanismo é ilustrado na Figura 2.10.

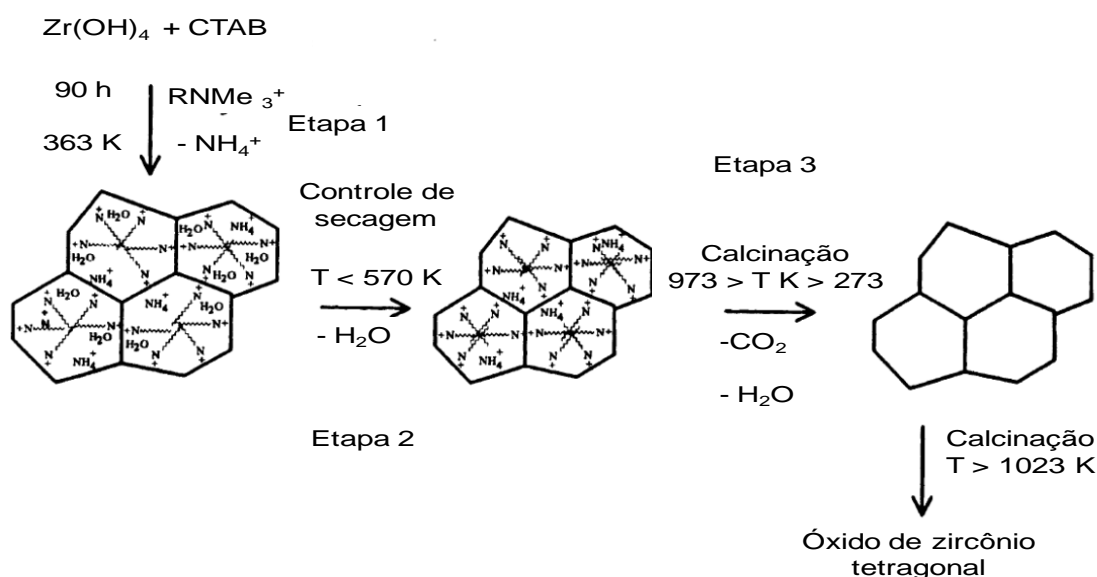


Figura 2.10. Esquema da preparação do óxido de zircônio mesoporoso desenvolvido por Hudson e Knowels (1996).

Essa rota de síntese consiste na incorporação de íons alquiltrimetilamônio no gel da zircônia (Etapa 1), seguida do processo de secagem (Etapa 2), que é fundamental, pois os surfactantes incorporados reduzem a tensão superficial dos poros da água com as quais entram em contato, independentemente da carga do surfactante. Após a secagem, o material é calcinado (Etapa 3), obtendo-se, assim, o óxido de zircônio tetragonal mesoporoso. Ajustando-se a temperatura e tempo de secagem, obtém-se um sólido com alta área superficial específica. Isto ocorre porque a tensão superficial da água, contida nos poros, tende a colapsar a rede, conduzindo à uma redução do volume dos poros e da área superficial específica.

Hudson e Knowels (1996) também estudaram o efeito do tamanho da cadeia do surfactante sobre as propriedades texturais dos sólidos, e concluíram que os materiais preparados com surfactantes com cadeias mais curtas apresentaram áreas superficiais específicas mais altas que o esperado, enquanto a cadeia do surfactante mais longo foi mais fortemente incorporada ao óxido de zircônio.

Foi observado, ainda, que a troca de cátions na estrutura de alquiltrimetilamônio do óxido de zircônio, durante ou depois dele ter sido formado, determinam diretamente a escala do ordenamento do sólido, em temperatura ambiente. No entanto, durante o aquecimento do sólido no processo de secagem, a perda de água superficial do material provoca o seu encolhimento sob a influência

da pressão capilar. O impedimento estérico entre o cátion orgânico incorporado na rede do óxido de zircônio impede ainda mais encolhimento.

Um dos agentes direcionadores muito comuns é o cetiltrimetilamonio, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.11. Dessa forma, os íons quaternários de amônio, com pelo menos uma cadeia longa, são os mais utilizados principalmente na síntese do óxido de zircônio mesoporoso (HUDSON *E* KNOWELS, 1996). A incorporação de metais, do tipo terras raras, como por exemplo o cério, vem crescendo nos últimos anos (YANG *et al.*, 2015).

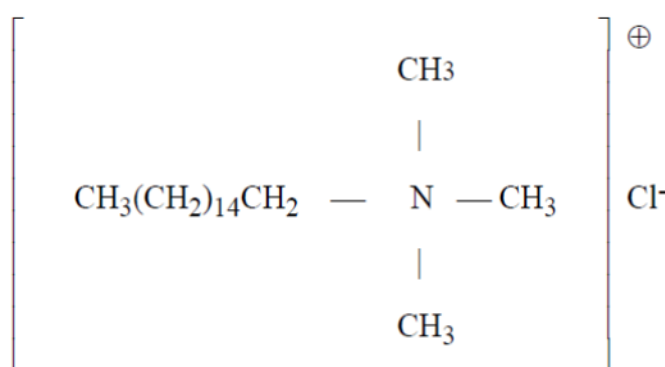


Figura 2.11. Fórmula estrutural do cetiltrimetilamonio.

## 2.9 PROPRIEDADES E OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO MESOPOROSO

O cério é um dos mais abundantes metais terras raras, sendo encontrado em minerais como a alanita (minério de cério). De forma similar aos demais metais de terras raras, a toxicidade do cério é considerada de baixa a moderada (MARTINS *et al.*, 2007). O estado de oxidação do cério pode variar de (IV) a (III), formando óxidos do tipo  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ ). O cério é o único elemento lantanídeo, que forma estado de oxidação (IV), tal como íon  $\text{Ce}^{+4}$ , estável em solução aquosa (MARTINS E ISOLANI, 2005). Essa, e outras propriedades do cério, fazem com que esse elemento e seus compostos venham despertando grande interesse no meio acadêmico e tecnológico (MARINO *et al.*, 2008). Os óxidos tipo fluorita, no qual inclui se o óxido de cério ou céria ( $\text{CeO}_2$ ), possuem uma estrutura cúbica de face centrada na qual o íon metálico está cercado por oito ânions ( $\text{O}^{2-}$ ) formando os vértices do cubo, como mostrado na Figura 2.12. Quando tratado em atmosfera redutora e temperaturas elevadas, a céria pode formar óxidos não estequiométricos com estruturas representadas por  $\text{CeO}_{2-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ), com vacâncias de oxigênio. A



mobilidade dessas vacâncias lhe confere a condução iônica. Em temperaturas mais baixas, no entanto, ocorre a formação de uma série mais discreta de composições. Notavelmente, mesmo após a perda de quantidades consideráveis de oxigênio da matriz e formação de um grande número de vacâncias de oxigênio, a céria permanece com a estrutura cristalina inalterada mesmo quando exposto a uma atmosfera oxidante (DOMINGUES *et al.*, 2007).

Desde que, Fu e colaboradores (2005) mostraram que a estrutura do óxido de cério influenciava na elevada atividade de catalisadores de ouro suportado em óxido de cério ( $\text{Au/CeO}_2$ ) na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, vários autores têm investigado o efeito do óxido de cério na estabilização das espécies ativas de ouro devido à interação com o metal. Yuan e colaboradores (2008), por exemplo, avaliaram o desempenho de catalisadores de ouro suportado em céria mesoporosa e em forma de nanotubos (*nanorods*) na reação de deslocamento do monóxido de carbono em presença de vapor d'água na faixa de 140 a 350 °C.

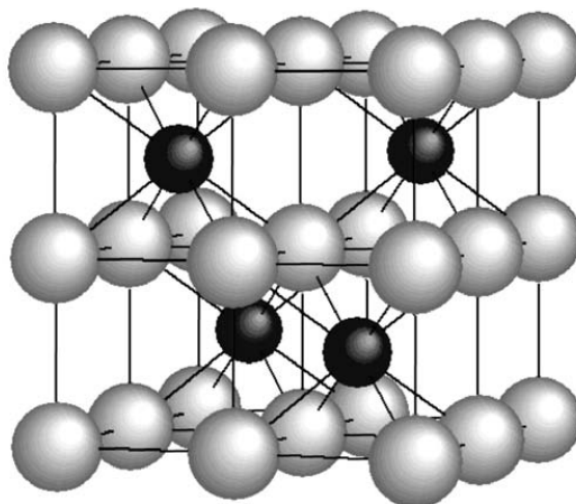


Figura 2.12. Estrutura cristalina da rede fluorita de  $\text{CeO}_2$ . Os átomos de cério e oxigênio são mostrados como esferas pretas e cinzas, respectivamente, adaptado (DOMINGUES, 2007).

Eles observaram que catalisadores de ouro exibiam atividades mais elevadas quando se empregava céria mesoporosa como suporte em comparação a outras formas de céria. Este efeito foi atribuído à maior estabilidade das espécies de ouro dispersas e ao maior número de sítios ativos localizados na interface das espécies de ouro suportada em óxido de cério mesoporoso.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação das amostras são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Lista de reagentes e gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos sólidos preparados.

Reagente	Gás	Composição	Procedência	Pureza
Nitrato de cério (III) hexahidratado		$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma- Aldrich	99%
Oxicloreto de zircônio octahidratado		$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Sigma- Aldrich	99,5 %
Nitrato de cério (IV) amoniacal		$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Vetec	99 %
Nitrato de cobre (II) trihidratado		$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Sigma- Aldrich	99 %
Hidróxido de amônio		$NH_4(OH)$	Sigma- Aldrich	28-30 %
Etanol		$C_2H_6O$	Sigma- Aldrich	99,5 %
Brometo de hexa-decil-tri-metil-amônio		$C_{19}H_{42}BrN$	Sigma- Aldrich	99 %
Ar sintético		$O_2/N_2$	White Martins	21 %
Nitrogênio		$N_2$	AGA	99,99 %
Mistura gasosa		$H_2/N_2$	White Martins	5%  H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> balanço

## 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 SÍNTESE DOS SUPORTES

Os suportes mesoporosos, baseados em zircônio e cério, foram obtidos através dos métodos utilizados por Hudson e Knowles (1996), Zhao e colaboradores (2011) e Ma e colaboradores (2012), com algumas modificações.

O óxido de zircônio puro mesoporoso foi preparado através da adição de 50 mL de uma solução (0,1 mol L<sup>-1</sup>) de oxiclreto de zircônio (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) a um béquer contendo uma solução (0,1 molL<sup>-1</sup>) de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), que atuou como agente direcionador de estrutura. O sistema foi mantido sob agitação a 35 °C, por 15 min (pH = 0,63). Em seguida, adicionou-se, a esse sistema, uma solução de hidróxido de amônio (28 % v/v), através de uma bomba peristáltica até pH 11, sob agitação, observando-se a formação de um precipitado gelatinoso. Após 60 min, a mistura reacional foi transferida para uma autoclave, que foi mantida em uma estufa a 90 °C, por 90h. Posteriormente, o material foi lavado com água deionizada e separado por filtração a vácuo. Depois dessa etapa, o gel foi seco em estufa a 60 °C, por 24 h. O sólido foi, então, aquecido (2 °Cmin<sup>-1</sup>) sob fluxo (40 mLmin<sup>-1</sup>) de ar sintético até 450 °C e mantido nessa temperatura por 2 h, obtendo-se o suporte óxido de zircônio puro (ZrO<sub>2</sub>), que foi denominado de Amostra Z.

Na obtenção do óxido de cério mesoporoso puro (CeO<sub>2</sub>), empregou-se nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O), como precursor. A preparação foi iniciada adicionando-se simultaneamente, a um béquer, uma solução de CTAB (0,03 molL<sup>-1</sup>, 35 °C) e as soluções contendo o sal precursor de cério (0,1 molL<sup>-1</sup>) e de hidróxido de sódio (0,1 molL<sup>-1</sup>), com o auxílio de uma bomba peristáltica. O sistema, permaneceu sob agitação por 12 h à temperatura ambiente, obtendo-se um valor final de pH de 10. Após a maturação, o sistema reacional foi transferido para uma autoclave e submetido a um tratamento térmico em estufa a 90°C, por 5h. Em seguida, o material foi lavado, filtrado com água deionizada, seco em estufa a 110 °C, por 12 h e

aquecido ( $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 2 h, sob fluxo de ar sintético ( $40\text{ mLmin}^{-1}$ ) obtendo-se o suporte óxido de cério puro ( $\text{CeO}_2$ ) denominado de Amostra C.

Os suportes mistos foram obtidos pela hidrólise simultânea dos sais precursores de zircônio e cério, com hidróxido de amônio e CTAB. Foram preparados sólidos com razões molares  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , com x variando de 15, 50 e 85.

Na preparação do sólido com composição  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ , denominado Amostra CZ85, preparou-se duas soluções contendo 17 e 3  $\text{molL}^{-1}$  de nitrato de cério amoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) e oxiclreto de zircônio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente, que foram adicionados de forma simultânea a um recipiente contendo brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). Após 2 h de agitação, adicionou-se uma solução de hidróxido de amônio ( $1\text{ molL}^{-1}$ ). O processo foi conduzido sob agitação, à temperatura ambiente, sendo alcançado um valor de pH de 10,7, ao final da precipitação. Em seguida, o sol permaneceu sob agitação por 4 h e foi transferido para uma autoclave, onde permaneceu durante 72 h, a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A mistura reacional foi, então, filtrada, lavada com água deionizada e etanol (1:1) e novamente filtrada. O sólido obtido foi seco em estufa, a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante uma noite e aquecido ( $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), sob fluxo de ar sintético ( $40\text{ mL min}^{-1}$ ), até  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 6 h.

Os suportes contendo diferentes teores de cério e zircônio (Amostras CZ50 e CZ15) foram preparados empregando a mesma metodologia e empregando as concentrações das soluções (50 mL) mostradas na Tabela 3.2.

### 3.2.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A introdução do cobre nos suportes foi realizada através do método de impregnação úmida. Neste caso, uma massa do suporte (0,4304 g) foi dispersa em uma solução (50 mL,  $0,003\text{ mol L}^{-1}$ ) de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). O sistema foi mantido a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por um período de 1 h em agitação. Posteriormente, o material foi seco em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante uma noite e o sólido obtido foi aquecido ( $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), sob fluxo de ar sintético ( $40\text{ mL min}^{-1}$ ) até  $350^{\circ}\text{C}$ , sendo mantido nessa temperatura por 2 h. O teor de cobre foi calculado para obter 2 % p/p no sólido final. Os catalisadores foram identificados como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.2. Identificação e descrição dos suportes de cério e zircônio.

Nome das amostras	Descrição das amostras	Concentração das soluções (mol L <sup>-1</sup> )
C	CeO <sub>2</sub>	0,1
CZ15	Ce <sub>15</sub> Zr <sub>85</sub> O <sub>2</sub>	Ce = 0,03/ Zr =0,16
CZ50	Ce <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	Ce = 0,1/ Zr =0,1
CZ85	Ce <sub>85</sub> Zr <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	Ce = 0,08 / Zr =0,03
Z	ZrO <sub>2</sub>	0,1

Tabela 3.3. Identificação e descrição das amostras obtidas.

Nome das amostras	Descrição das amostras
2C	Cu(2%)\CeO <sub>2</sub>
2CZ15	Cu(2%)\Ce <sub>15</sub> Zr <sub>85</sub> O <sub>2</sub>
2CZ50	Cu(2%)\Ce <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> O <sub>2</sub>
2CZ85	Cu(2%)\Ce <sub>85</sub> Zr <sub>15</sub> O <sub>2</sub>
2Z	Cu(2%)\ZrO <sub>2</sub>

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

Os suportes e catalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, análise textural por medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e redução à temperatura programada.

#### 3.3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise da absorção na região do infravermelho foi utilizada no intuito de identificar a presença de grupos funcionais antes e após a calcinação, tais como; íons nitrato, hidroxila, carbonatos, entre outros grupos.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais (SILVERSTEIN *et al.*, 2007)

Nos experimentos de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizadas com brometo de potássio. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras, em um equipamento Spectrum One-FT-Spectrometer da Perkin Elmer.

### 3.3.2 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A estrutura cristalina dos sólidos foi investigada através da técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica mede diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino, que é usada para determinar os parâmetros do retículo de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado, que são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal. Há uma relação entre o ângulo e as distâncias interplanares, conhecida como lei de Bragg (Equação 3.1).

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

A lei de Bragg fornece a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios X

incidente e da distância interplanar ( $d_{(hkl)}$ ) dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que  $n = 1$ .

Os suportes e catalisadores, obtidos neste trabalho, foram analisados em um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000, com filtro de níquel, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ). Os experimentos foram conduzidos a 40 kV e 30 mA.

### 3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman possibilita analisar determinadas ligações químicas (principalmente as de caráter covalentes), que não fornecem picos ou bandas nos espectros de infravermelho e completar os estudos realizados por esta técnica. A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica amplamente utilizada na caracterização de materiais. Trata-se de uma análise em alta resolução que pode proporcionar, em alguns segundos, informação química e estrutural de quase todos os materiais e compostos orgânicos ou inorgânicos permitindo, assim, sua identificação (LOBO *et al.*, 2005). Os experimentos de espectroscopia Raman foram conduzidos em um equipamento da Laser Raman Spectrometer, modelo Jasco NRS-5100, equipado com um detector CCD, lente objetivas de 100X, laser de potência de 1,7mW, varredura entre 100 - 2000 nm e linha de laser selecionada em 532, 13 nm. Durante a análise, as amostras foram expostas ao laser por 10 s, sendo esse procedimento repetido por cinco vezes; entre as etapas, a amostra foi resfriada até a temperatura de  $-69 \text{ }^\circ\text{C}$  (nitrogênio líquido). Os espectros produzidos refletem a desordem da rede cristalina das amostras.

### 3.3.4 ANÁLISE TEXTURAL A PARTIR DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO

O método de BET baseia-se na Equação 3.2, em que P representa a pressão do sistema;  $P^0$  a pressão de vapor de saturação do adsorvato; V o volume adsorvido;  $V^m$  o volume requerido para recobrir a superfície do adsorvato com uma monocamada do adsorvato e C expressa os calores de adsorção (CIOLA, 1981).

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V^m C} + \left( \frac{C - 1}{V^m C} \right) \times \frac{P}{P^0} \quad (3.2)$$

O valor  $V^m$  é encontrado mediante a variação de pressão medida pelo equipamento. Assim, o volume da monocamada pode ser relacionado com a área superficial específica do sólido conforma a Equação 3.3, sendo  $S$  a área específica expressa em  $m^2/g$ ,  $N$  o número de Avogadro,  $a^m$  a área ocupada por uma molécula do adsorvato e  $N_a^m$  a capacidade da monocamada (CIOLA, 1981).

$$S = n_a^m \times N_a^m \quad (3.3)$$

O princípio da medição da área específica é fisissorver um gás inerte como nitrogênio e determinar quantas moléculas são necessárias para formar uma monocamada sobre a amostra (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

As propriedades texturais dos suportes e catalisadores, obtidos neste trabalho, foram determinadas através dos experimentos de fissisorção de nitrogênio, realizadas a 77 K, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Inicialmente, 0,3 g de amostra foi submetida a um tratamento prévio, sob vácuo e aumento máximo de pressão de 50  $\mu$ mHg, durante 30 min, visando à limpeza da superfície, pela remoção da água e outras impurezas adsorvidas no sólido. Em seguida, a amostra foi mantida a 200 °C, por 60 min, sob fluxo de nitrogênio, também visando à remoção de umidade e impurezas adsorvidas no sólido. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg. A área superficial específica ( $S_g$ ) foi calculada pelo modelo de Brunauer -Emmett - Teller (BET) e a distribuição de tamanho e volume de poros foi calculada através do método Barret – Joyner - Halenda (BJH).

### 3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), emprega-se quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra, provendo uma grande riqueza de informações adicionais sobre os materiais. Nessa técnica, um feixe de elétrons de 5-50 KeV varre a superfície do espécime. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários, que são detectados e analisados por diferentes detectores. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com



resoluções da ordem de 20nm. O microscópio eletrônico de varredura funciona com os mesmos princípios do microscópio ótico, exceto por utilizar elétrons, ao invés de luz para produzir uma imagem e lentes magnéticas, ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe (DEDAVID *et al.*, 2007)

A morfologia dos sólidos produzidos neste trabalho foi observada através de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram depositadas em fitas de carbono e submetidas à metalização com ouro, sob vácuo, para promover a condutividade dos sólidos. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de Varredura Jeol modelo JSM-6360 LS. Em todas as amostras analisadas nesse trabalho os espectros foram obtidos com aumento de 1200 vezes.

### **3.3.6 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA**

A redução à temperatura programada (TPR) é aplicada, principalmente, na área de catálise, para medir o consumo de hidrogênio de um fluxo de gás redutor, que é associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura, que ocorre de forma linear. Os perfis de TPR mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura. Com o resultado desta técnica, é possível obter a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio. Após essa etapa, a temperatura é programada e quando a redução é iniciada, o consumo de hidrogênio é detectado e registrado. Cada máximo obtido no perfil representa um processo de redução distinto (CAPUTO *et al.*, 2008)

O grau de redução, bem como a temperatura em que as espécies presentes nos sólidos se reduzem, dos suportes e os catalisadores foram analisados através dos experimentos de redução à temperatura programada. As análises foram realizadas em um equipamento AutoChem 2920, da Micromeritics. Inicialmente, a amostra (0,0500 g) foi submetida a um pré-tratamento para a eliminação de compostos voláteis, durante o qual o sólido foi mantido sob fluxo de nitrogênio por 30 min, em 160 °C. Durante a análise, a amostra foi aquecida (10 °C min<sup>-1</sup>) na faixa de 30 a 1000 °C, sob fluxo (30 mL min<sup>-1</sup>) de uma mistura 5% H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, registrando-se o volume de hidrogênio consumido pela amostra.

### 3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

Os experimentos de oxidação preferencial do monóxido de carbono foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, SP).

Os experimentos foram conduzidos empregando-se um reator tubular de leito fixo, construído em quartzo, contendo 0,1000 g de catalisador. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (300, 250, 200, 150 e 100 °C). Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 300 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 30 min, sob fluxo de hidrogênio (30 mL min<sup>-1</sup>). Durante os experimentos, foram utilizadas duas misturas gasosas, uma contendo 10 % de monóxido de carbono e nitrogênio de balanço e a outra contendo 20 % de oxigênio e nitrogênio como balanço. A razão do monóxido de carbono e oxigênio foi igual a dois (CO/O<sub>2</sub> = 2). A reação foi alimentada também com 50 % de hidrogênio e 47 % de nitrogênio. O fluxo total da mistura foi de aproximadamente 40 mL min<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma relação massa de catalisador/fluxo da mistura reacional (W/F, massa/fluxo) de aproximadamente 6,25x10<sup>-4</sup> g min mL<sup>-1</sup>.

Os produtos da reação e os reagentes não convertidos foram quantificados através de um cromatógrafo Varian, modelo CG-3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica. O primeiro detector foi destinado às análises de dióxido de carbono, nitrogênio, monóxido de carbono, oxigênio e metano. Duas colunas em série separaram estas substâncias e o hélio foi usado como gás de arraste (25 mL min<sup>-1</sup>). A primeira coluna foi uma Porapak N, destinada à separação do dióxido de carbono, e a segunda coluna foi uma peneira molecular 13X, que separou as outras substâncias. O segundo detector foi destinado à análise do hidrogênio, sendo a coluna de separação uma peneira molecular 13X, cujo gás de arraste foi o nitrogênio (25 mL min<sup>-1</sup>). A temperatura de operação das colunas foi de 40 °C, enquanto a temperatura de operação dos detectores foi de 150 °C. As Equações 3.4 e 3.5 foram utilizadas para calcular as conversões do monóxido de carbono e oxigênio. A equação 3.6 foi utilizada para conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio e a Equação 3.7 foi utilizada para calcular a seletividade a dióxido de carbono.

$$X_{CO} (\%) = \frac{F_{CO\ entrada} - F_{CO\ saída}}{F_{CO\ entrada}} \times 100 \quad (3.4)$$

em que:

$X_{CO} (\%)$  = conversão do monóxido de carbono

$F_{CO\ entrada}$  = fração molar real inicial de monóxido de carbono

$F_{CO\ saída}$  = fração molar real final de monóxido de carbono

$$X_{O_2} (\%) = \frac{F_{O_2\ entrada} - F_{O_2\ saída}}{F_{O_2\ entrada}} \times 100 \quad (3.5)$$

em que:

$X_{O_2} (\%)$  = conversão do oxigênio

$F_{O_2\ entrada}$  = fração molar real inicial de oxigênio

$F_{O_2\ saída}$  = fração molar real final de oxigênio

$$X_{\text{Conversão do } O_2 \text{ na oxidação do } H_2} (\%) = \frac{1}{2} \times \frac{F_{CO\ entrada} - F_{CO\ saída}}{F_{O_2\ entrada} - F_{O_2\ saída}} \times 100 \quad (3.6)$$

em que:

$X_{\text{conversão do } O_2 \text{ na oxidação do } H_2} (\%)$  = Conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio

$F_{CO\ entrada}$  = fração molar real inicial de monóxido de carbono

$F_{CO\ saída}$  = fração molar real final de monóxido de carbono

$F_{O_2\ entrada}$  = fração molar real inicial de oxigênio

$F_{O_2\ saída}$  = fração molar real final de oxigênio

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{1}{2} \times \frac{F_{CO_2\ saída}}{F_{O_2\ entrada} - F_{O_2\ saída}} \times 100 \quad (3.7)$$

em que:

$S_{CO_2} (\%)$  = seletividade a dióxido de carbono

$F_{CO_2\ saída}$  = fração molar real final de dióxido de carbono

$F_{O_2\ entrada}$  = fração molar real inicial de oxigênio

$F_{O_2\ saída}$  = fração molar real final de oxigênio

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 4.1 mostra os espectros na região do infravermelho dos precursores dos suportes, de óxido de cério e zircônio em diferentes razões molares (Amostras CZ15, CZ50, CZ85) e os óxidos de cério e de zircônio puros (Amostras C e Z).

Em todos os espectros, foi observada uma banda larga em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser associada às vibrações de grupos hidroxila (-OH), referentes às moléculas de água (SILVERSTEIN, 2007) presentes nos sólidos.

Além disso, notou-se uma banda em torno de  $2400\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração das moléculas de dióxido de carbono do ar atmosférico, adsorvido durante os experimentos.

Em todos os casos, foi também detectada banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações de deformação das moléculas de água (SILVERSTEIN, 2007). As bandas observadas abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  até  $1450\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de deformação da ligação carbono hidrogênio (C-H), relacionadas à incorporação do direcionador de estrutura (CTAB) na rede dos sólidos (HUDSON e KNOWLES, 1996).

As bandas em  $1450\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos íons nitratos provenientes do sal precursor dos íons metálicos (SILVERSTEIN, 2007).

No caso do precursor do suporte contendo apenas cobre e zircônio (Amostra Z-SC), foram detectadas absorções em  $2920$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de estiramento da ligação carbono-hidrogênio ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) associadas à incorporação do agente direcionador de estrutura, CTAB (HUDSON e KNOWLES, 1996). A presença dessa banda indica que a etapa de lavagem foi insuficiente para a remoção de todo o agente direcionador presente na estrutura do sólido.

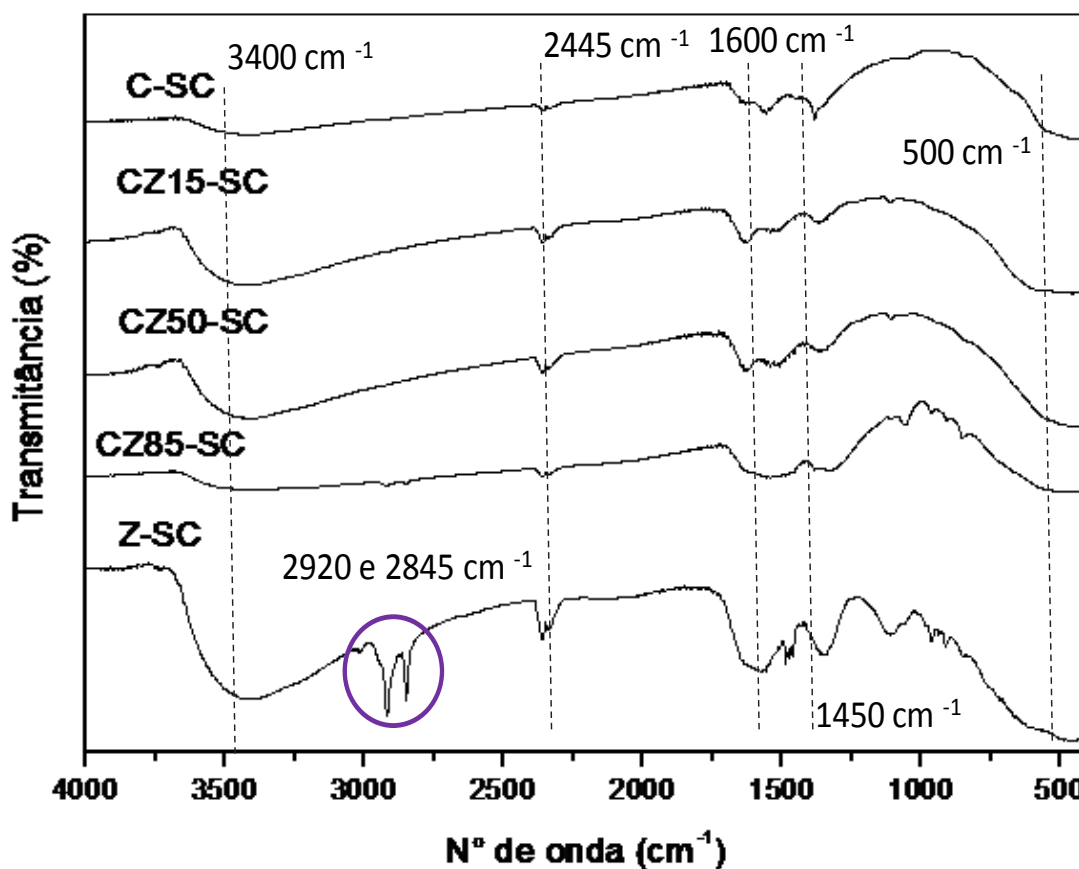


Figura 4.1. Espectros na região do infravermelho dos precursores dos suportes (antes da calcinação). Amostras C-SC e Z-ZC: óxidos de cério e de zircônio sem calcinar (SC), respectivamente. Os números representam a razão da percentagem molar dos metais nos sólidos.

A Figura 4.2 mostra os espectros dos suportes dos catalisadores, obtidos por aquecimento dos precursores. Nota-se a ausência das bandas em  $2920$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de estiramento da ligação carbono-hidrogênio ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) associadas à incorporação do agente direcionador de estrutura, CTAB (HUDSON e KNOWLES, 1996), indicando a sua remoção durante a etapa de calcinação.

Em todos os casos, notou-se a presença de uma banda larga em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações de estiramento de grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) das moléculas de água (SILVERSTEIN, 2007) presentes nos sólidos. Observou-se, também, uma banda em torno de  $2400\text{ cm}^{-1}$ , devido à vibração das moléculas de dióxido de carbono do ar atmosférico, adsorvido pelo sólido, durante os experimentos.

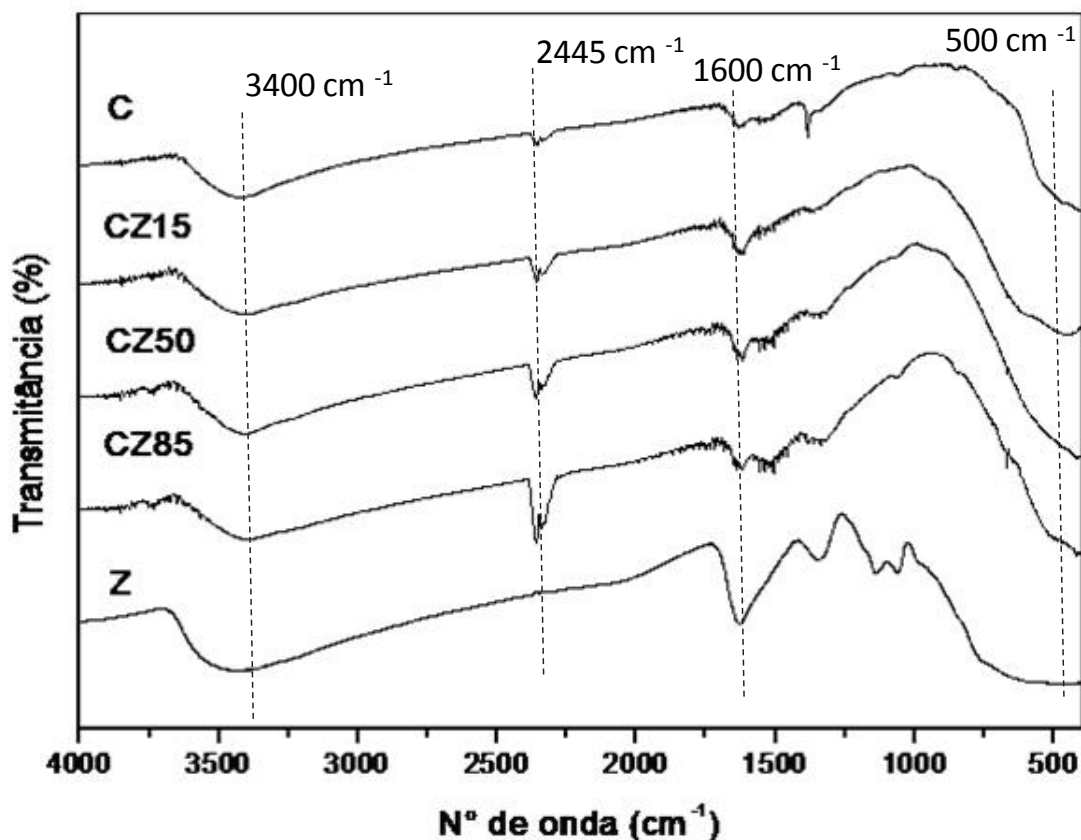


Figura 4.2. Espectros na região do infravermelho dos suportes obtidos. Amostras Ce Z: óxidos de cério e de zircônio, respectivamente. Os números representam a razão da percentagem molar dos metais nos sólidos.

Além disso, foi identificada uma banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  associada às vibrações de deformação das moléculas de água (SILVERSTEIN, 2007). Na região de  $1300$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , pode estar associada também as vibrações de espécie carbonadas (mono ou bidentadas) como descreve Finos e colaboradores (2012).

As bandas largas, detectadas abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$ , se referem às ligações entre o metal e o oxigênio da rede cristalina dos óxidos de zircônio e cério (M-O) (SILVERSTEIN, 2007).

## 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X dos suportes dos catalisadores de cério ou zircônio puros e nos óxidos mistos são mostrados na Figura 4.3. As distâncias

interplanares dos sólidos, obtidas a partir desses difratogramas, são mostradas nas Tabelas 4.1.

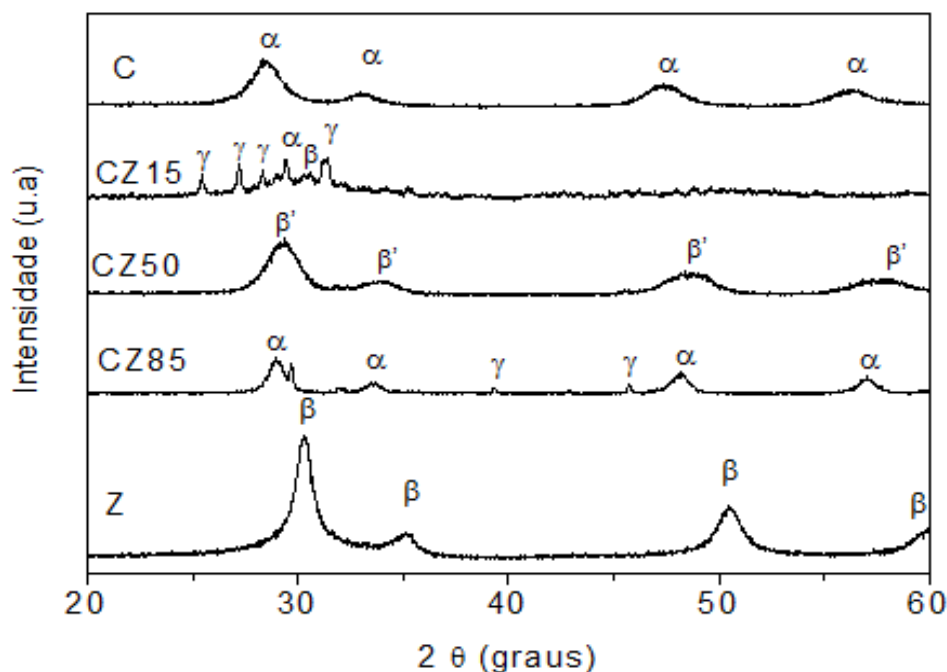


Figura 4.3. Difratoograma de raios X dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.  $\alpha$ : fase cúbica da céria;  $\beta$ : fase tetragonal da zircônio;  $\beta'$ : fase tetragonal do óxido misto  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ;  $\gamma$ : fase monoclinica do óxido misto  $Ce_{0,12}Zr_{0,88}O_2$ .

No caso da amostra contendo zircônio (Amostra Z), podem ser observados picos relacionados à fase tetragonal (JCPDS 50 - 1089), ao invés da fase monoclinica (JCPDS 37 - 1484) termodinamicamente mais estável, como observado em outros estudos (GARVIE, 1978; MERCERA *et al.*, 1990; DALL'AGNOL *et al.*, 1985). Isto pode ser relacionado a efeito de superfície, em concordância com resultados obtidos por outros autores (QUERINO *et al.*, 2005; RAMASWAMY *et al.*, 2004). É conhecido (SUBBARAO *et al.*, 1972) que o óxido de zircônio é normalmente encontrado na forma monoclinica, em temperatura ambiente e sofre uma transformação de fase reversível em cerca de 1200 °C para a estrutura tetragonal.

Entretanto, foi observado (GARVIE, 1978; MERCERA et al., 1990), há algum tempo, que a estrutura tetragonal pode existir em temperatura ambiente, na forma de pequenos cristais. Com base em considerações termodinâmicas, este fato foi atribuído à estabilização da superfície e aos efeitos de tensão e energia superficial. Garvie (1978) propôs que a forma tetragonal possuía uma energia livre superficial mais baixa que a fase monoclinica, em cristais abaixo de um tamanho crítico (30 nm) explicando, portanto, a ocorrência espontânea da estrutura tetragonal em temperatura ambiente.

Nos cristais acima deste tamanho crítico, a energia superficial seria insuficiente para compensar a força motora termodinâmica para formar a fase monoclinica e, portanto, essa fase seria estabilizada (GARVIE, 1978; SRINIVASSAN et al., 1993). Dessa forma, pode-se concluir que, no presente trabalho, a presença do agente direcionador de estruturas favoreceu a formação de pequenos cristais de zircônia, estabelecendo a fase tetragonal. O difratograma de raios X da amostra contendo óxido de cério (Amostra C) mostrou um perfil característico da estrutura cúbica da céria do grupo FM - 3m (JCPDS 01 - 0800).

No caso do suporte misto de zircônio e cério e com o teor mais elevado de cério (Amostra CZ85), notou-se a presença de picos característicos da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS 01 - 0800) e picos típicos da fase monoclinica do óxido misto de cério e zircônio,  $Ce_{0,12}Zr_{0,88}O_2$  (JCPDS 88 - 2396).

Os picos atribuídos à céria apareceram deslocados, em relação ao óxido de cério puro, devido à formação de uma solução sólida entre cério e zircônio, em concordância com trabalhos anteriores (GARVIE, 1978; MERCERA et al., 1990; AFANASIEV et al., 1999). Um perfil similar foi observado com o sólido contendo 50% em mol de cada metal (Amostra CZ50), em que notou-se a formação da solução sólida  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (JCPDS 88 - 1436).

No caso do suporte com o teor mais baixo de cério (CZ15), foi obtido um sólido mal cristalizado com difratograma formado por picos referentes às fases cúbica da céria, da fase tetragonal do óxido de zircônio e da solução sólida  $Ce_{0,12}Zr_{0,88}O_2$ .

A Figura 4.4 ilustra os difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos e a Tabela 4.3 mostra as distâncias interplanares correspondentes. No caso do óxido de



cobre suportado em óxido de zircônio (Amostra 2Z), observou-se, também, a presença da fase tetragonal, enquanto o catalisador de óxido de cobre suportado em óxido de cério mostrou a presença da fase cúbica.

De modo similar aos suportes, os demais sólidos apresentaram reflexões que podem ser atribuídas à fase cúbica da céria e às fases tetragonal e monoclinica da zircônia, assim como às fases monoclinica e tetragonal das soluções sólidas de cério e zircônio (QUERINO *et al.*, 2005).

Observou-se, também, a presença de picos relacionados ao óxido de cobre, nos difratogramas dos catalisadores. No caso do catalisador contendo cobre e zircônio (Amostra 2Z), a detecção do óxido de cobre foi dificultada pela coincidência do pico em 36,22 graus, correspondente à distância interplanar de 2,56 Å, que pode ser também atribuído à fase tetragonal do óxido de zircônio e pela ausência do pico em 38,75 graus, correspondente à distância interplanar de 2,30 Å.

Na Tabela 4.2 estão presentes todas as fases identificadas a partir das fichas

Amostras	Fases Identificadas
C	Cúbica
CZ15	Monoclinica, cúbica, tetragonal
CZ50	Tetragonal
CZ85	Cúbica, monoclinica
Z	Tetragonal
2C	Cúbica, óxido de cobre
2CZ15	Monoclinica, cúbica, tetragonal, óxido de cobre
2CZ50	Cúbica, óxido de cobre
2CZ85	Cúbica, monoclinica, óxido de cobre
2Z	Tetragonal

cristalográficas (JCPDS) das amostras obtidas.

Tabela 4.2 Fases identificadas das amostras obtidas contendo cério, zircônio e cobre.



Tabela 4.1. Distâncias interplanares referentes aos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares e às fichas JCPDS. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

Ficha JCPDS50-1089 (zircônia tetragonal)	Ficha JCPDS 37-1484 (zircônia monoclinica)	Ficha JCPDS01-0800 (céria cúbica)	Ficha JCPDS88-2396 $\text{Ce}_{0,12}\text{Zr}_{0,88}\text{O}_2$ (monoclinico)	Ficha JCPDS88-1436 $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (tetragonal)	$d(\text{Å})_{\text{exp}} \pm 0,05$ Z	$d(\text{Å})_{\text{exp}} \pm 0,05$ C	$d(\text{Å})_{\text{exp}} \pm 0,05$ CZ85	$d(\text{Å})_{\text{exp}} \pm 0,05$ CZ50	$d(\text{Å})_{\text{exp}} \pm 0,05$ CZ15
--	3,70	--	3,73	--	--	--	--	--	3,53
--	3,64	--	3,66	--	--	--	--	--	3,30
--	3,16	---	3,19	--	--	--	--	--	3,16
--	--	3,11	--	3,05	--	3,09	3,05	--	3,13
2,95	--	--	--	--	2,98	--	--	2,98	2,90
--	2,84	--	2,87	--	--	--	--	--	2,84
--	--	2,69	2,65	2,65	--	2,70	2,75	--	--
--	2,62	--	2,61	--	--	--	2,66	2,62	--
2,54	2,54	--	--	--	2,52	--	--	--	--
--	2,28	--	2,31	--	--	--	2,28	--	--
2,10	--	--	2,08	--	--	--	2,10	--	--
--	--	--	1,99	--	--	--	1,97	--	--
--	1,85	1,90	1,87	1,87	--	1,91	1,88	1,86	--
1,80	1,84	--	1,83	1,86	--	--	--	--	--
1,79	1,79	--	1,79	--	1,79	--	--	--	--
--	1,61	1,62	1,60	1,59	--	1,63	1,61	1,59	--

Este fato pode estar associado à formação de pequenas partículas de óxido de cobre ou a uma maior distribuição das partículas de cobre na rede cristalina do óxido de zircônio. Os íons de cobre ( $\text{Cu}^{+1}$ ) não pode penetrar na rede da zircônia, devido ao seu raio atômico ( $R_{\text{Cu}} = 1,26 \text{ \AA}$ ) ser superior ao da zircônia  $0,79 \text{ \AA}$ . Sato e colaboradores, observaram por análise de superfície que o óxido de cobre está em maior proporção na superfície do suporte e não inserido na rede do óxido de zircônio, e concluiu que, somente as amostras reduzidas ( $\text{Cu}^0$ ) podem ocupar espaço na rede do óxido de zircônio, a depender em que fase cristalina se encontra a zircônia (SATO *et al.*, 2013).

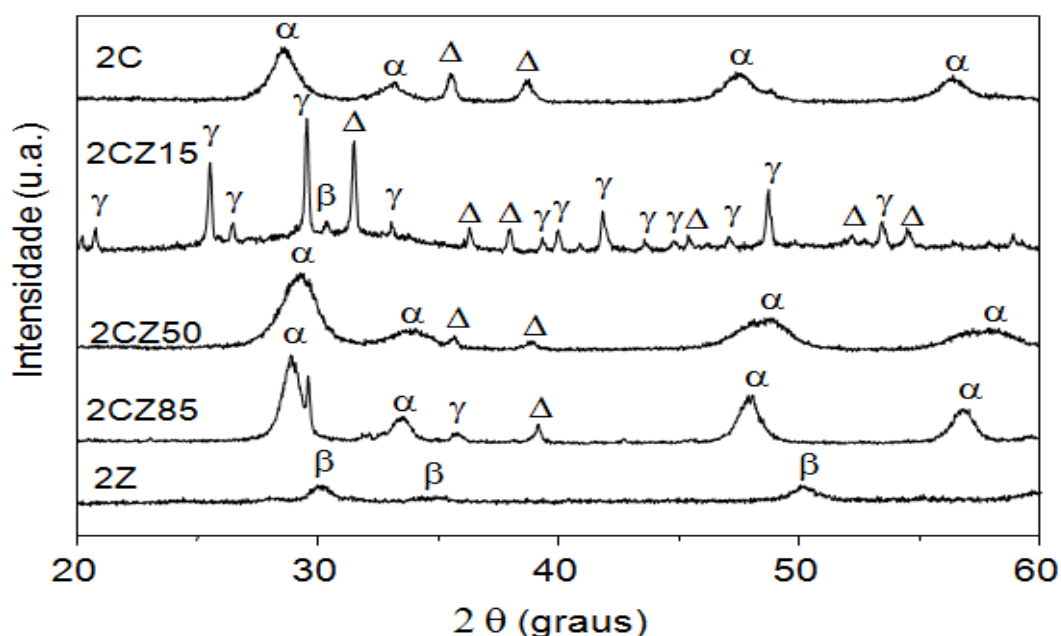


Figura 4.4. Difratoograma de raios X dos catalisadores de cobre (2%) suportado em cério (C) e zircônio (Z) puros ou em óxidos de cério e zircônio com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.  $\alpha$ : fase cúbica da céria;  $\beta$ : fase tetragonal da zircônia;  $\beta'$ : fase tetragonal do óxido misto  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ;  $\gamma$ : fase monoclinica do óxido misto  $\text{Ce}_{0,12}\text{Zr}_{0,88}\text{O}_2$ ;  $\Delta$ : óxido de cobre.

Tabela 4.3. Distâncias interplanares dos catalisadores de cobre (2%) suportado em céria (C) e zircônia (Z) puras ou em óxidos de cério e zircônio com diferentes razões molares e às fichas JCPDS. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

Ficha JCPDS 80-1917 (CuO) monoclinica	Ficha JCPDS 50-1089 (zircônia tetragonal)	Ficha JCPDS 37-1484 (zircônia monoclinica)	Ficha JCPDS 01-0800 (céria cúbica)	Ficha JCPDS 88-2396 Ce <sub>0,12</sub> Zr <sub>0,88</sub> O <sub>2</sub> (monoclinico)	Ficha JCPDS 88-1436 Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (tetragonal)	d(Å) <sub>exp</sub> ± 0,05 2Z	d(Å) <sub>exp</sub> ± 0,05 2C	d(Å) <sub>exp</sub> ± 0,05 2CZ85	d(Å) <sub>exp</sub> ± 0,05 2CZ50	d(Å) <sub>exp</sub> ± 0,05 2CZ15
--	--	--	--	5,14	--	--	--	--	--	4,27
--	--	3,74	--	3,72	--	--	--	--	--	3,51
--	--	3,64	--	3,66	--	--	--	--	--	3,35
--	--	3,16	3,11	3,19	--	--	3,12	3,09	--	--
--	--	--	--	--	3,05	--	--	3,01	3,03	3,01
--	2,95	--	--	--	--	2,96	--	--	--	2,90
2,75	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,79
--	--	2,62	2,69	2,66	2,65	--	2,69	2,67	2,62	2,71
--	2,57	2,60	--	--	--	2,55	--	--	--	--
2,52	2,54	2,53	--	2,53	--	--	2,52	2,51	2,52	2,46
2,32	--	2,34	--	2,35	--	--	2,33	2,29	2,32	2,37
2,31	--	2,28	--	2,32	--	--	--	--	--	2,29
--	--	2,25	--	2,27	--	--	--	--	--	2,25
--	--	2,19	--	2,22	--	--	--	--	--	2,21
--	--	2,18	--	2,19	--	--	--	2,17	--	2,18
--	2,10	--	--	2,08	--	--	--	--	2,10	--
--	--	2,02	--	2,04	--	--	--	--	--	2,03
1,96	--	1,99	--	2,01	--	--	--	--	--	2,01
--	--	1,85	1,90	1,88	1,87	--	1,91	1,89	--	1,93
--	1,81	1,84	--	1,83	--	--	--	--	1,86	1,87
1,86	1,80	1,80	--	1,79	--	1,79	--	--	--	1,75
1,77	--	1,78	--	1,71	--	--	--	--	--	1,71
--	--	1,69	--	1,68	--	--	--	--	--	1,68
1,62	--	1,64	1,62	1,63	1,60	--	1,63	1,62	1,60	1,63
--	1,55	1,59	--	1,59	1,58	--	--	--	--	1,59
1,57	1,53	1,58	1,55	1,55	1,53	--	--	--	--	1,57

### 4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A intensidade dos sinais, na espectroscopia Raman, depende das propriedades da molécula, da força da ligação e das vibrações das ligações covalentes que apresentam intensa difusão Raman, enquanto as vibrações das ligações iônicas apresentam sinais fracos. Considerando que as ligações Zr-O e Ce-O possuem caráter covalente, a zircônia e a céria devem apresentar bandas intensas em determinada faixa espectral, devido à alta polarizabilidade de seus átomos.

A Figura 4.5 apresenta os espectros Raman dos suportes baseados em óxido de cério e óxido de zircônio puros, bem como aqueles referentes aos suportes baseados em óxidos de cério e zircônio. No caso do óxido de cério puro (Amostra C), observa-se uma banda em  $455\text{ cm}^{-1}$ , que é um sinal característico da fase cúbica da céria, estando relacionado ao estiramento simétrico das ligações Ce-O-Ce (HARRISON *et al.*, 2003). No espectro do óxido de zircônio, podem ser observadas três bandas ( $265$ ,  $466$  e  $640\text{ cm}^{-1}$ ), típicas da fase tetragonal (LIMARGA *et al.*, 2011), em concordância com os resultados de difração de raios X. As bandas referentes à fase monoclinica, presentes na Amostra CZ15, são:  $262$ ,  $312$  e  $624\text{ cm}^{-1}$ , conforme foi observado por raios X (JIN *et al.*, 2011).

O espectro Raman do suporte com o teor mais elevado de cério (Amostra CZ85) apresentou um espectro similar àquele do óxido de cério. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X, que indicaram a inserção do zircônio na rede da céria. Por outro lado, no espectro do suporte com o teor mais elevado de zircônio (Amostra CZ15), as bandas espectrais apareceram pouco intensas, porém na mesma região do óxido de zircônio puro mesoporoso, em que predomina a formação da fase tetragonal. No material com a mesma razão molar de cério e zircônio (Amostra CZ50), nota-se a presença da fase tetragonal do óxido misto de zircônio e cério, também indicando a inserção do zircônio na rede da céria, em concordância com os resultados de difração de raios X (AYASTUY *et al.*, 2012).

Os espectros Raman dos catalisadores de cobre suportados são mostrados na Figura 4.6. Através da espectroscopia Raman, pode-se discriminar entre as

espécies de óxidos metálicas ou dispersos e os cristais dos óxidos formados (MOURA *et al.*, 2014). Os óxidos metálicos suportados, tais como óxido de cobre suportado em óxido de zircônio e/ou de cério pode estar presentes formando uma monocamada, que interage com as espécies do suporte através de ligações covalentes. No caso dos catalisadores de cobre suportado em óxido de zircônio puro e do óxido de zircônio dopado com céria (Amostra CZ15), foi observado um pico na região de  $295\text{ cm}^{-1}$  referente às espécies de cobre na superfície do catalisador na forma de óxido de cobre (CuO), indicando a presença de espécies de cobre segregadas, em concordância com os resultados de raios X (AYASTUY *et al.*, 2012). Nos espectros dos outros catalisadores (Amostras 2CZ50, 2CZ85 e 2C) foram detectados picos em  $465\text{ cm}^{-1}$ , referentes a fase cúbica do óxido de cério. O deslocamento Raman em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  esta associada a defeitos na rede cristalina do suporte (AYASTUY *et al.*, 2012).

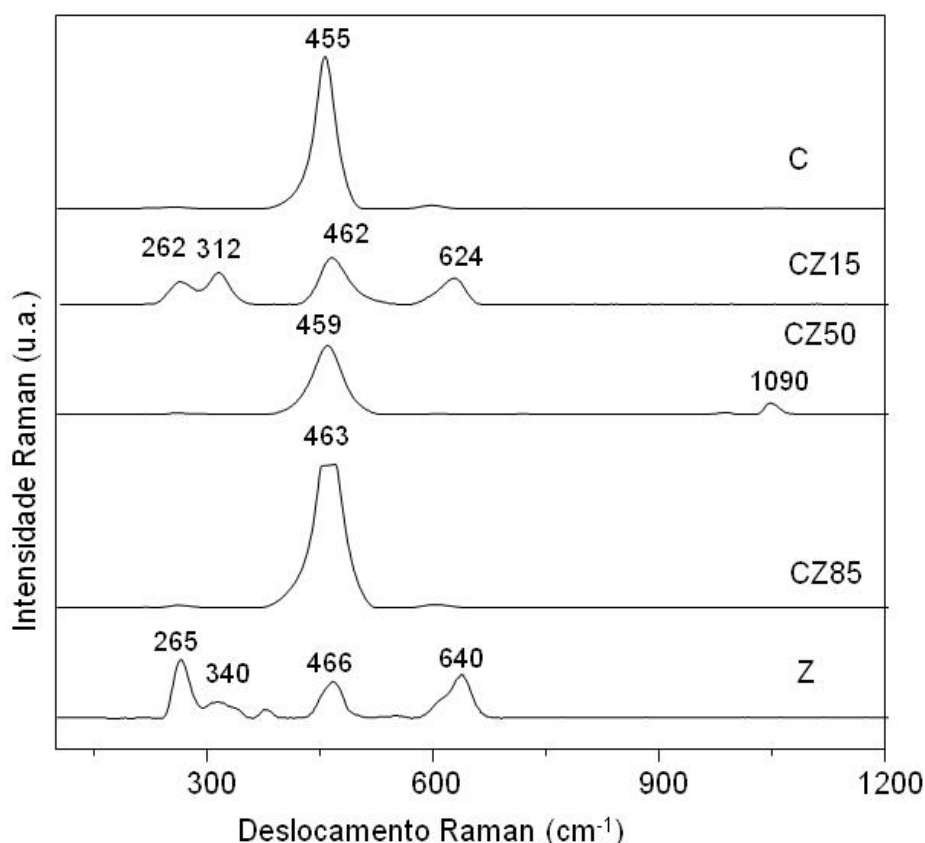


Figura 4.5. Espectros Raman dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

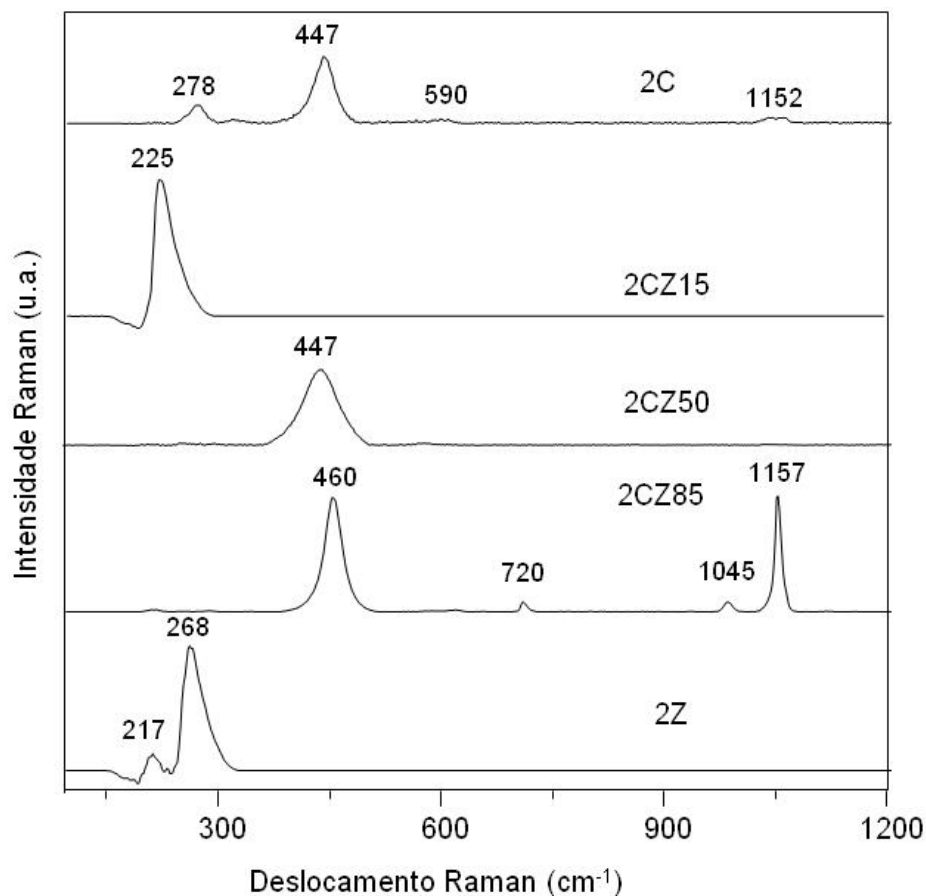


Figura 4.6. Espectros Raman dos catalisadores de cobre (2%) suportado em óxido de cério (C) e de zircônio (Z) puros ou óxidos de cério e zircônio com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

#### 4.4 ANÁLISE TEXTURAL DOS SUPORTES E CATALISADORES

A Figura 4.7 mostra a isoterma de adsorção das amostras de óxido de zircônio (Amostra Z) e do óxido de cério (Amostra C) puros, bem como dos óxidos mistos de cério e zircônio. Em todos os casos, foram observados perfis de uma isoterma do tipo IV, que corresponde a sólidos mesoporosos, com um laço de histerese do tipo H1, relacionadas a canais de poros cilíndricos e/ou poliédricos com as extremidades abertas e bem definidas.

Pode-se notar que o laço de histerese do óxido de cério aparece em pressões relativas mais baixas indicando a existência de poros menores, em relação ao óxido de zircônio. No caso dos óxidos de cério e zircônio, nota-se que o aumento do teor de zircônio, nos sólidos, desloca o laço de histerese para regiões de pressões



relativas mais altas, indicando a formação de poros maiores. A distribuição do tamanho dos poros dos óxidos de cério e de zircônio puros, assim como dos óxidos de cério e de zircônio, é mostrada na Figura 4.8. O óxido de zircônio apresentou um pico estreito na região de mesoporosidade, entre 2,5 a 9 nm, de modo similar à amostra de óxido de cério puro.

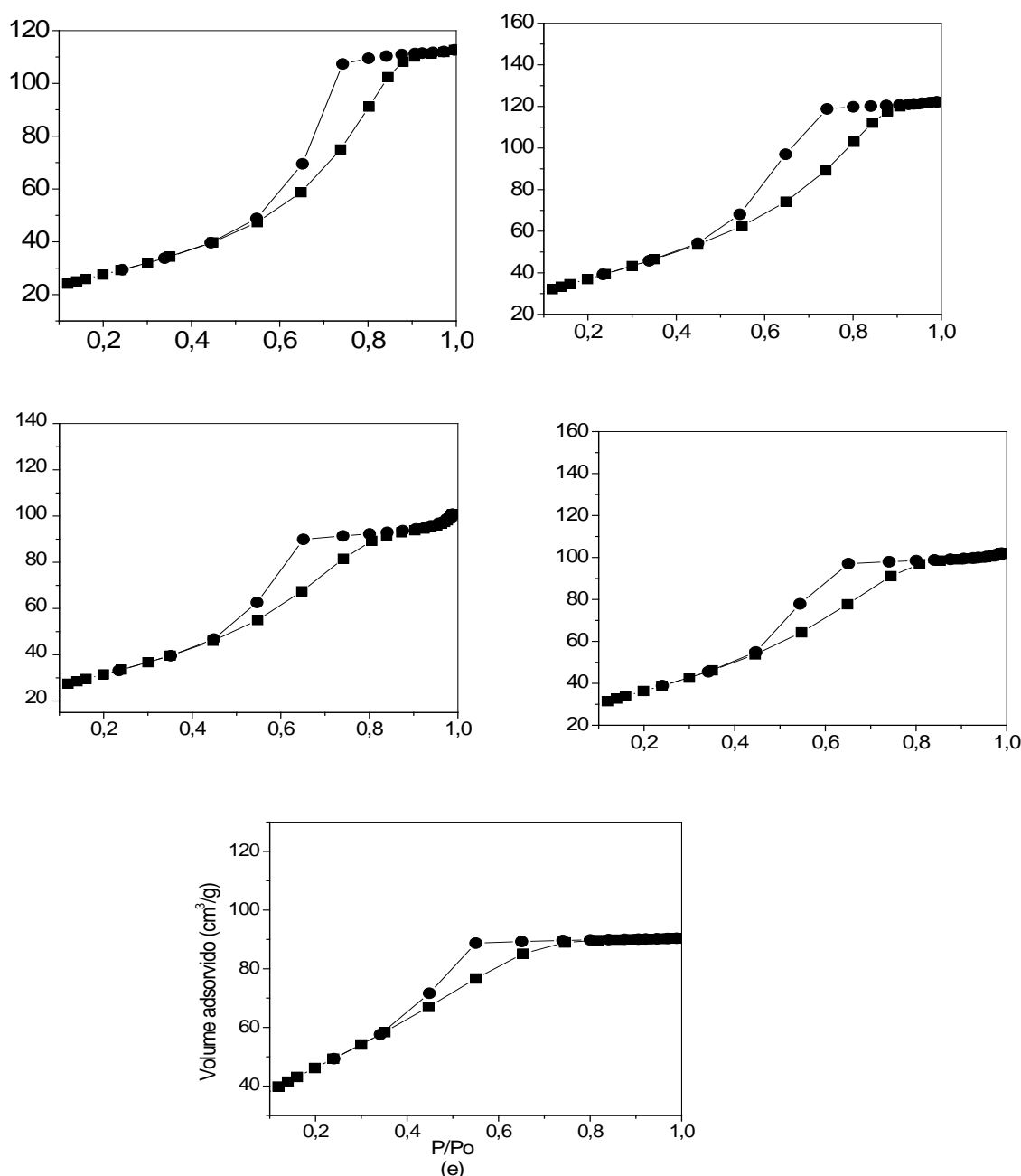


Figura 4.7. Isothermas de adsorção e dessorção dos suportes baseados em (a) óxido de zircônio (Amostra Z); (b) óxido de cério (Amostra C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15) (d)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50) e (e)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85).

No caso dos óxidos de cério e de zircônio, observou-se uma distribuição de poros mais estreita, especialmente no caso do sólido com quantidades molares de cério superiores às do zircônio (Amostra CZ85), que mostrou poros na faixa de 2 a 5 nm; as demais amostras apresentaram poros na faixa de 2,5 a 7 nm (Amostra CZ15) e 2 a 7 nm (Amostra CZ50). Isto indica que a presença simultânea do cério e do zircônio, na rede do sólido, leva à formação de poros com tamanhos mais uniformes.

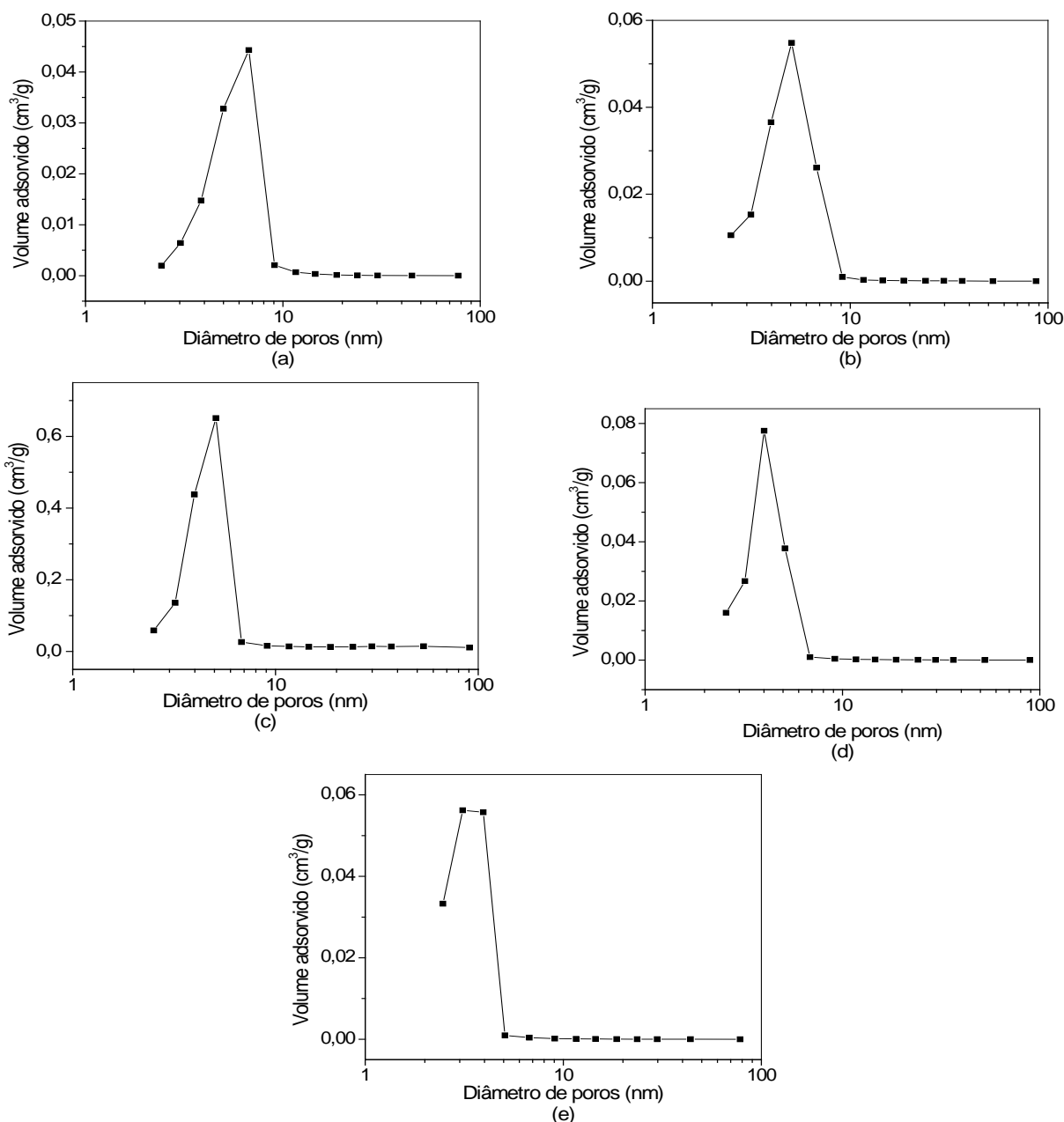


Figura 4.8. Distribuição do tamanho de poros dos suportes baseados em (a) óxido de zircônio (Amostra Z); (b) óxido de cério (Amostra C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c) Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ15) (d) Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ50) e (e) Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra CZ85).

A deposição de cobre sobre os suportes de óxido de zircônio e nos suportes mistos de óxido de zircônio e de céria não causou alterações nas curvas de adsorção e dessorção dos suportes, como mostra a Figura 4.9. Entretanto, no caso da amostra de óxido de cério puro, a adição de cobre colapsou os poros, como pode-se inferir pela isoterma de adsorção e dessorção, que se apresentou como sendo do Tipo II, típica de sólidos macroporosos.

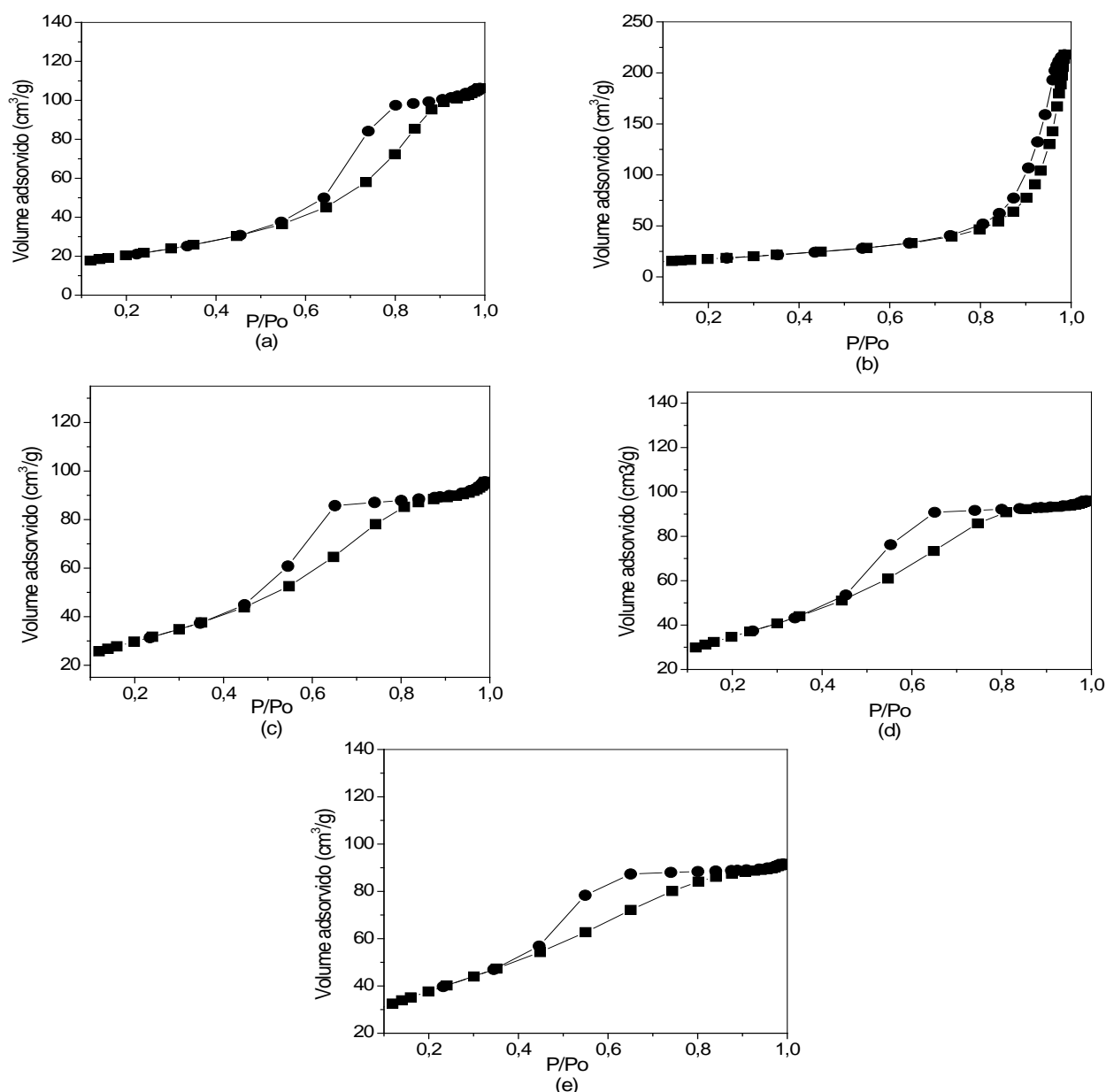


Figura 4.9. Isothermas de adsorção e dessorção dos catalisadores de cobre (2%) suportado em (a) óxido de zircônio (Amostra 2Z); (b) óxido de cério (Amostra 2C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c)  $\text{Cu/Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15) (d)  $\text{Cu/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50) e (e)  $\text{Cu/Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85).

O laço de histerese, observado na região de altos valores de pressão relativa, está associado à condensação capilar nos poros interparticulares.

As curvas de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores de óxidos de cério e/ou zircônio estão mostradas na Figura 10. Nota-se que, no caso dos óxidos de cério e de zircônio puros, houve um alargamento da curva de distribuição do tamanho de poros. O catalisador de cobre suportado em zircônia (Amostra 2Z) mostrou mesoporos na faixa de 3 a 12 nm, enquanto aquele baseado em óxido de cério (Amostra 2C) mostrou poros na faixa de 2,5 a 100 nm. Por outro lado, a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores baseados em óxidos mistos de cério e zircônio mostrou poros na faixa de 3 a 7 nm, não mostrando variação significativa na distribuição do tamanho de poros, devido à presença do cobre.

Na Tabela 4.3, são mostrados os valores de área superficial específica dos suportes catalíticos. O óxido de cério mesoporoso apresentou o valor de  $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , que é superior à área superficial específica de uma amostra típica de óxido de cério macroporoso ( $10$  a  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (QUERINO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Por outro lado, o suporte baseado em óxido de zircônio puro foi o sólido que apresentou o valor de área superficial específica mais elevada ( $181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em comparação, por exemplo, de um óxido de zircônio macroporoso ( $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em concordância com trabalhos anteriores (QUERINO *et al.*, 2005).

A introdução de pequenas quantidades de zircônio na rede da céria (Amostra CZ85) causou um aumento significativo na área superficial específica do sólido, quando comparado ao óxido de cério puro. Esse efeito pode ser atribuído à introdução do cátion  $\text{Zr}^{4+}$ , de tamanho menor ( $0,79 \text{ \AA}$ ) que o cátion  $\text{Ce}^{4+}$  ( $0,97 \text{ \AA}$ ), na rede da céria, criando tensões, que são diminuídas pela formação de partículas menores, pela diminuição da razão tensão/superfície (ALVES *et al.*, 2000). Entretanto, a presença de quantidades molares iguais de cério e zircônio (Amostra CZ85) levou à formação de um sólido com área superficial específica próxima à da céria pura. Na amostra com o teor mais alto de zircônio (CZ15) foi observada uma diminuição da área superficial específica. Isto pode ser atribuído à formação de partículas maiores; como foi observado nos difratogramas, essa foi a única amostra em que a fase tetragonal do óxido de zircônio não foi estabilizada, indicando a formação de partículas maiores.

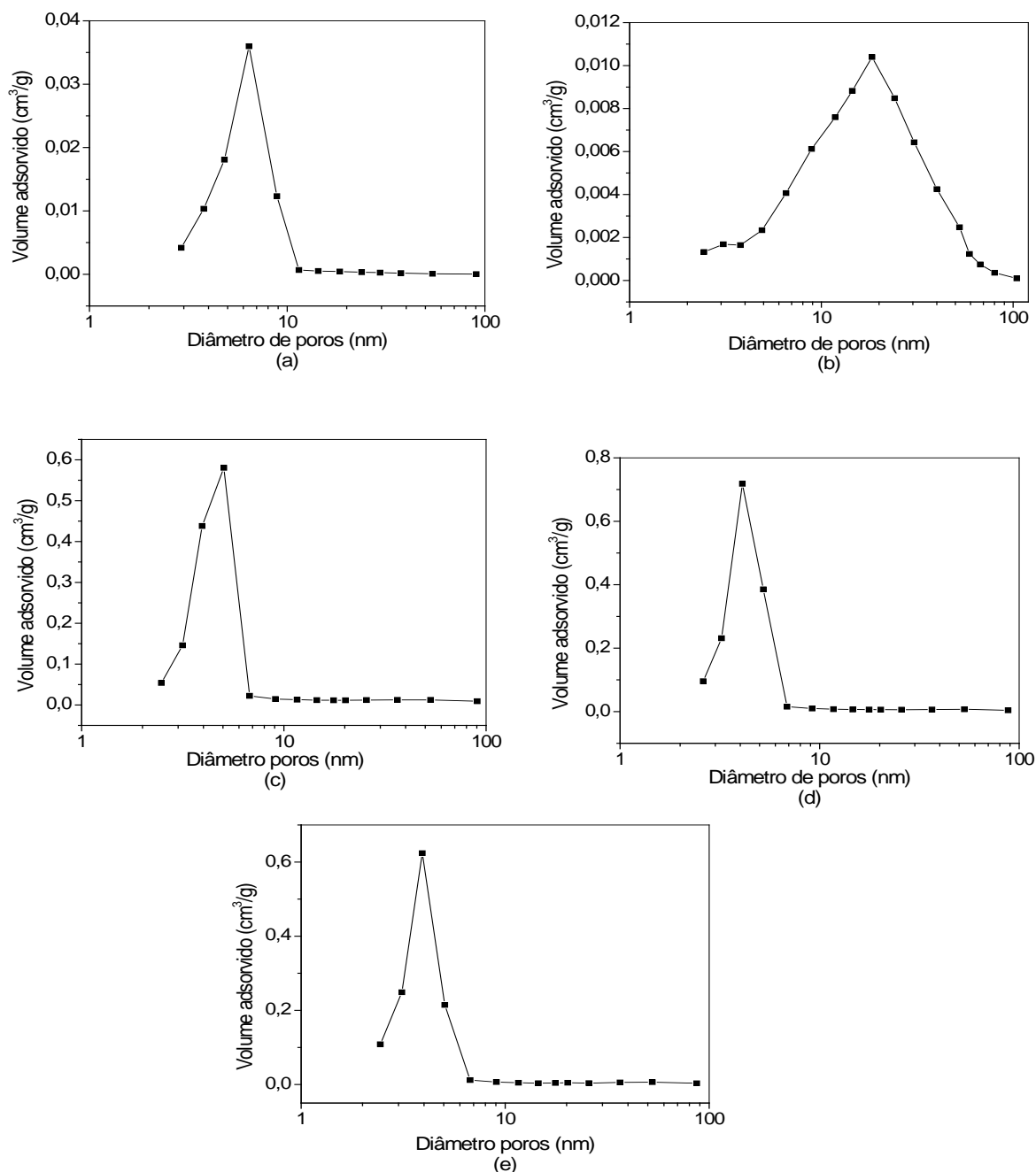


Figura 4.10. Curvas de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores de cobre (2%) suportado em (a) óxido de zircônio (Amostra 2Z); (b) óxido de cério (Amostra 2C) e em óxidos mistos de cério e zircônio: (c) Cu/Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ15) (d) Cu/Ce<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ50) e (e) Cu/Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (Amostra 2CZ85).

De modo geral, a adição do cobre, aos suportes baseados em óxidos de cério e de zircônio, causou variações significativas da área superficial específica, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores de área superficial específica ( $S_g$ ), diâmetros médio de poros ( $D_{\text{poros}}$ ), volume de poros total ( $V_{\text{poros}}$ ) e volume mesoporosos ( $V_{\text{meso}}$ ) dos suportes. Amostras; C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio) e CZ15, CZ50, CZ85, óxido de cério e zircônio com razões molares 15, 50 e 85 respectivamente.

Amostra	$S_g$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{poros}}$ (nm)	$V_{\text{poros}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
C	134	5,6	0,188	0,179
CZ15	114	5,3	0,153	0,149
CZ50	133	4,7	0,157	0,149
CZ85	170	3,3	0,139	0,112
Z	181	6,9	0,174	0,173

Pode-se observar uma diminuição expressiva nos valores das áreas superficiais específicas dos óxidos de cério. Isto indica que estes sólidos foram mais susceptíveis ao bloqueio dos poros pelo cobre e à sinterização, durante a etapa de calcinação, após a incorporação do metal.

Por outro lado, os óxidos mistos de cério e zircônio mesoporosos apresentaram valores de áreas superficiais específicas superiores aos catalisadores de cobre suportado em óxido de zircônio puro e óxido de cério puro. Observa-se que, o zircônio atua como promotor textural no catalisador de cobre suportado em céria conduzindo a um aumento no valor da área superficial específica.

O óxido de zircônio e o óxido de cério puros apresentaram diâmetros de poro médios de 6,9 e 5,6 nm, que diminuiram acentuadamente nos óxidos mistos. Nestes sólidos, entretanto, os valores não foram alterados devido à deposição do cobre. Por outro lado, os diâmetros de poros do óxido de zircônio e de cério puros aumentaram significativamente devido à introdução do cobre, especialmente no último caso, devido eliminação da mesoporosidade interparticular. O volume de mesoporos de todos os suportes e catalisadores foi muito próximo dos valores de volume de poros totais, indicando que o agente direcionador de estrutura utilizado, o tempo e a temperatura de cristalização, as lavagens e a rampa de aquecimento foram eficazes na preparação de sólidos com características mesoporosas.

Tabela 4.5 Valores de área superficial específica ( $S_g$ ), diâmetros médio de poros ( $D_{\text{poros}}$ ), volume de poros total ( $V_{\text{poros}}$ ) e volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ) dos catalisadores. Amostras 2C e 2Z (cobre suportado em céria e zircônia). Amostras 2CZ15, 2CZ50, 2CZ85, cobre suportado em óxido de cério e zircônio com razões molares 15, 50 e 85 respectivamente.

Amostra	$S_g$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{poros}}$ (nm)	$V_{\text{poros}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
2C	63	19,2	0,363	0,338
2CZ15	108	5,4	0,145	0,142
2CZ50	128	4,7	0,149	0,139
2CZ85	138	4,1	0,141	0,128
2Z	74	8,8	0,169	0,167

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

A Figura 4.11 mostra a micrografia do suporte baseado em óxido de zircônio mesoporoso (Amostra Z). Pode-se observar que o sólido é formado por um aglomerado de pequenas partículas de tamanho e formas irregulares (YUAN *et al.*, 2008). A ampliação dessa imagem mostra que as partículas possuem aspecto esponjoso, ilustrado na Figura 4.12, que é característico de materiais mesoporosos desordenados (WANG *et al.*, 2001). Essa característica esponjosa e irregular é desejável, uma vez que favorece e aumenta a capacidade de adsorção dos sólidos (VIGNESH *et al.*, 2015).

A Figura 4.13 mostra a micrografia do catalisador de cobre suportado em óxido de zircônio mesoporoso, em uma ampliação de 8000 vezes. Nota-se que a presença do cobre não alterou a imagem do suporte, ou seja, o aspecto esponjoso, característico do material mesoporoso desordenado, não sofreu influência durante a impregnação do cobre. A Figura 4.14 mostra a micrografia do suporte e catalisador de cobre suportado em óxido de cério mesoporoso. A imagem foi ampliada em 10000 vezes. A presença do cobre não alterou a imagem do suporte, ou seja, o aspecto esponjoso característico do material mesoporoso desordenado.

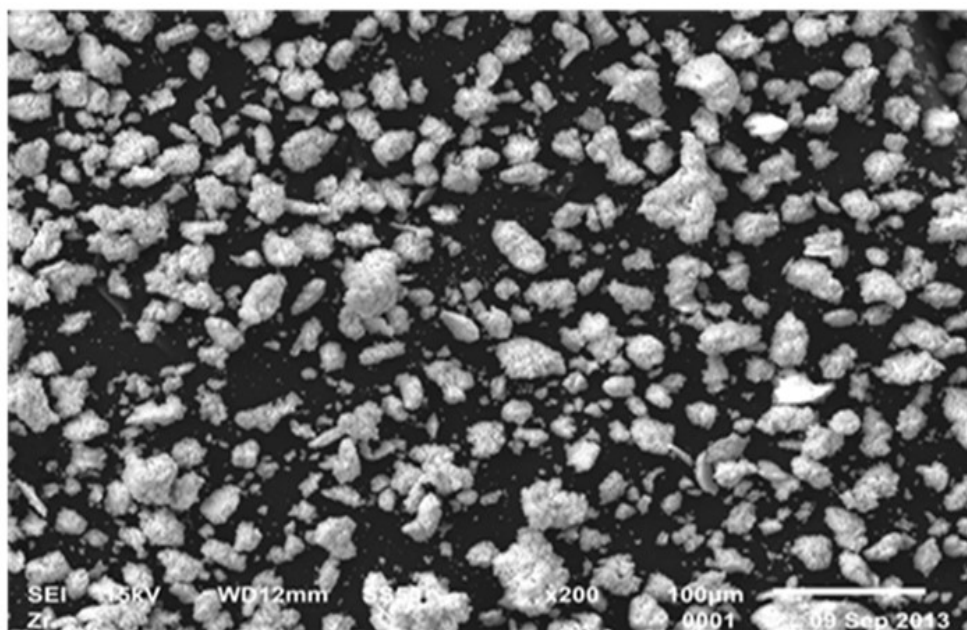


Figura 4.11 Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de zircônio mesoporoso (100 µm, ampliação 200 x).

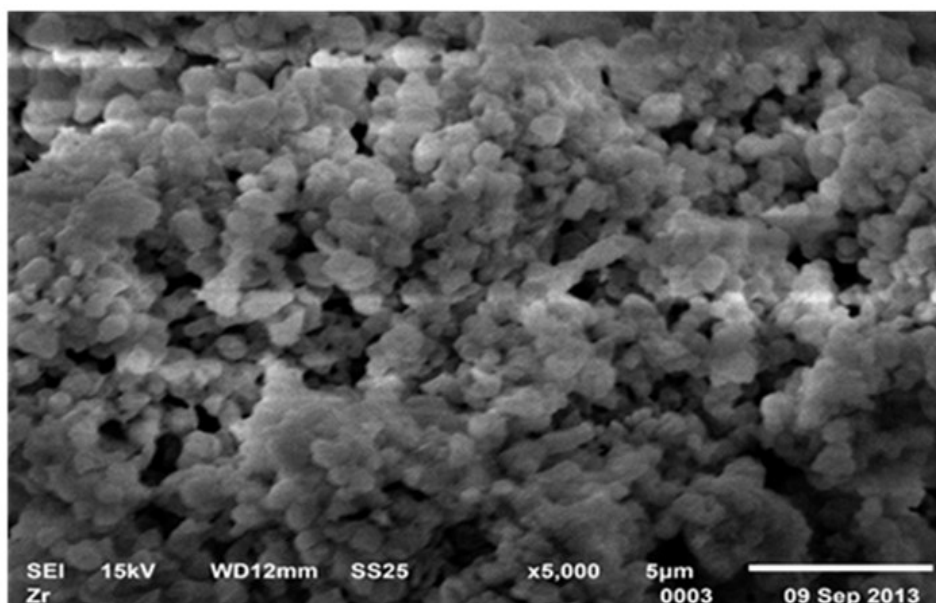


Figura 4.12 Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de zircônio mesoporoso (5 µm, ampliação 5000 x).

Nas micrografias ilustradas na Figura 4.15, referentes aos catalisadores de cobre suportado em óxidos mistos de cério e zircônio, pode-se observar superfícies irregulares e desordenadas características de materiais mesoporosos. Essas imagens estão de acordo com as isotermas de adsorção e dessorção que mostram que o perfil das isotermas é do tipo IV, característicos de materiais mesoporosos.



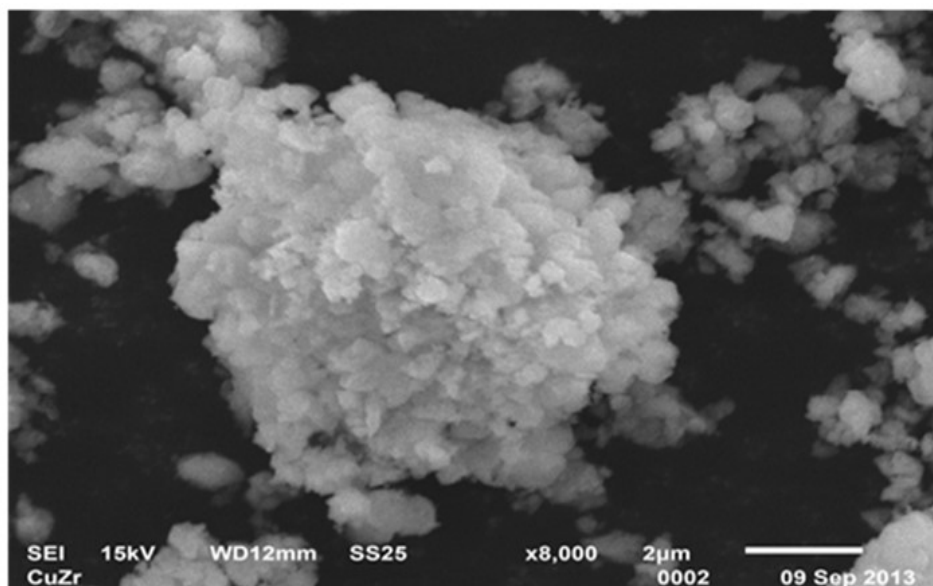


Figura 4.13 Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cobre suportado em óxido de zircônio mesoporoso (2 µm, ampliação 8000 x).

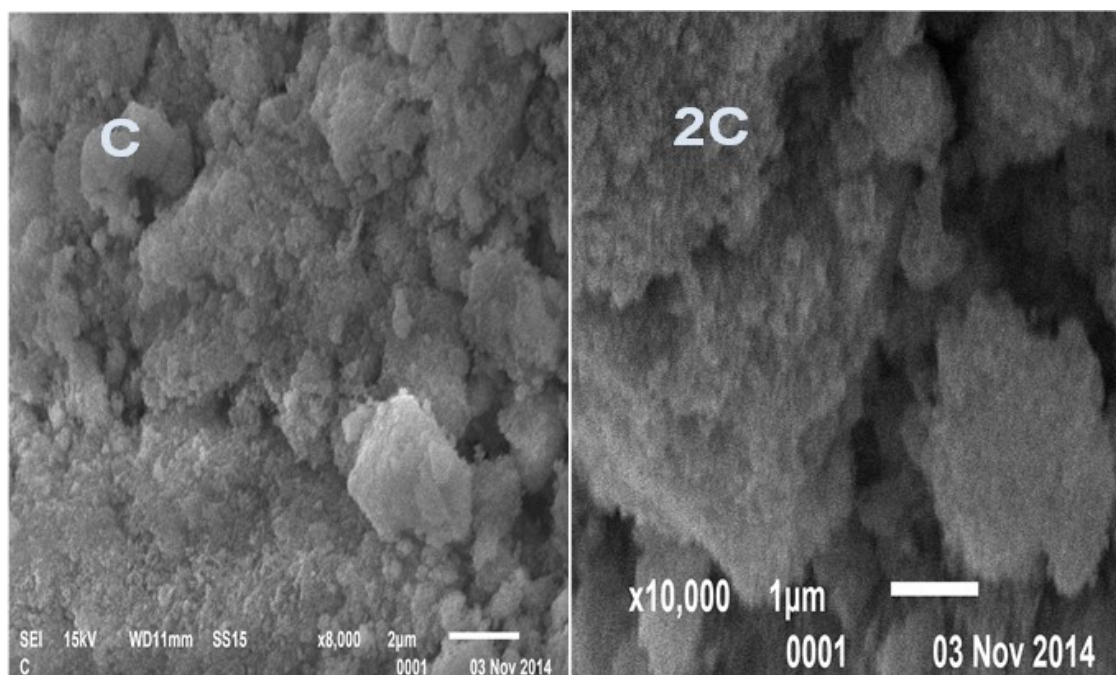


Figura 4.14 Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de cério (Amostra C) e o catalisador contendo cobre suportado em óxido de cério mesoporoso (Amostra 2C).

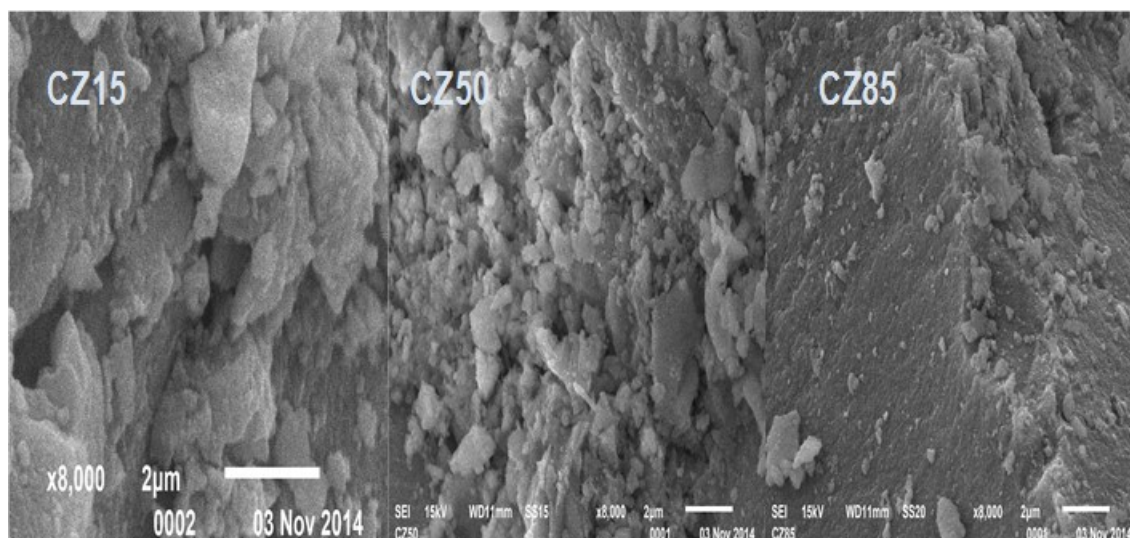


Figura 4.15 Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura de catalisadores de cobre suportado em óxidos mistos de cério e zircônio com diferentes composições:  $\text{Cu/Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15);  $\text{Cu/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50) e  $\text{Cu/Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85).

#### 4.6 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A Figura 4.16 mostra os perfis de redução à temperatura programada dos suportes de óxido de cério e de zircônio mesoporosos, bem como aqueles contendo cério e zircônio. A curva de redução do óxido de cério puro mostrou dois picos largos, estando o primeiro localizado em torno de 460 °C; este evento está associado à redução de espécies de oxigênio (ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{O}^-$ ) (Equação 4.1) na superfície do óxido de cério. O segundo pico, observado em temperaturas superiores a 900 °C foi associado à redução do cério mássico e à formação de íons cério em mais baixo estado de oxidação ( $\text{Ce}^{3+}$ ) (Equação 4.2) (LI *et al.*, 2011).

Tipicamente, o processo de redução da céria ocorre em duas etapas, se iniciando com a redução dos cátions  $\text{Ce}^{4+}$  nas camadas externas e difundindo-se pelo interior do sólido onde ocorre a redução dos cátions  $\text{Ce}^{4+}$  nas camadas internas. A redução na superfície ocorre em temperatura mais baixa (400 - 500 °C) enquanto a redução no interior do sólido (*bulk*) ocorre em temperatura mais elevada, acima de 700 °C (MACIEL E ASSAF, 2010). A redução na superfície pode envolver vários fenômenos, tal como, liberação de espécies carbonato na superfície, a

redução do  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  e a formação de grupos hidroxila ancorados em ponte, na superfície. Este último processo pode ocorrer através da formação de vacâncias de oxigênio pela adsorção dissociativa de água (JACOBS *et al.*, 2005, MARTINS *et al.*, 2007).



A curva do óxido de zircônio mesoporoso apresentou um consumo de hidrogênio em torno de 600 °C atribuído à adsorção pelo óxido de zircônio. Os perfis de TPR dos óxidos mistos mesoporosos de cério e zircônio diferiram daquele do óxido de zircônio e do óxido de cério puros. Observou-se que o suporte com o teor mais alto de zircônio (Amostra CZ15) exibiu uma curva com um consumo iniciado em 450 °C e outro centrado em 720 °C, atribuídos ao processo de redução dos íons  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  na superfície e no interior do suporte, respectivamente.

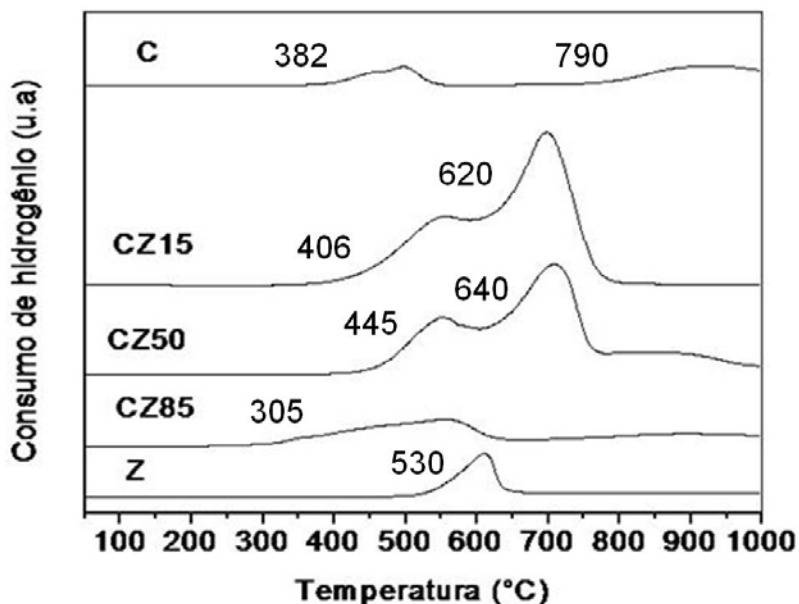


Figura 4.16 Perfil de redução a temperatura programada dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

No caso do sólido com a mesma quantidade molar de cério e zircônio (Amostra CZ50), esses picos foram deslocados a temperatura de 550 e 725 °C. Na amostra CZ85 o processo de redução ocorreu na faixa de 300 a 600 °C.

A Tabela 4.5 mostra o consumo de hidrogênio pelos suportes, durante os experimentos de redução à temperatura programada. Nota-se que o consumo de hidrogênio é consideravelmente mais elevado no caso dos suportes mistos de cério e zircônio, quando comparado ao consumo dos óxidos de cério e zircônio puros. Isto indica que a formação da solução sólida de cério e zircônio favorece a redução no interior do suporte. Pode-se observar que o consumo de hidrogênio aumenta com o teor de zircônio nos sólidos, de modo que a amostra mais rica em zircônio (CZ15) apresentou o consumo mais elevado de hidrogênio.

Tabela 4.6 Consumo de hidrogênio dos suportes contendo cério (C) e zircônio (Z) puros ou com diferentes razões molares. Os números (15, 50 e 85) representam o percentual molar de cério em relação ao zircônio.

Amostras	Consumo de hidrogênio (cm <sup>3</sup> /g)
C	3,95
CZ15	66,7
CZ50	58,7
CZ85	12,8
Z	3,71

Esses resultados estão de acordo com diversos estudos (AYASTUY *et al.*, 2006), que mostraram que o aumento do teor de zircônio na rede do óxido de cério aumenta a capacidade de redução do cério. O efeito, tem sido verificado que a adição de zircônio facilita a redução do óxido de cério dentro do volume devido ao aumento da concentração de defeitos na estrutura do material (provavelmente devido à desordem, comum em materiais mesoporosos) e, conseqüentemente, na mobilidade de oxigênio, conduzindo a um aumento no consumo de hidrogênio (AYASTUY *et al.*, 2006).

Durante o processo de redução, o oxigênio é consumido na superfície do material gerando vacâncias. Os átomos de oxigênio difundem a partir da estrutura em direção à superfície, ao mesmo tempo em que as vacâncias migram em sentido

oposto, permitindo, então, que a redução ocorra mais extensivamente quando comparada ao óxido de cério puro (SEDEMAK *et al.*, 2004).

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores de cobre suportado em óxidos de cério e de zircônio puros e em óxidos mistos de cério e zircônio são mostrados na Figura 4.17. No caso dos catalisadores de cobre suportado em céria (Amostra 2C) ou zircônia pura, (Amostra 2Z) o processo de redução foi iniciado em torno de 200 °C e pode ser associado à redução do cobre, em interação com o suporte.

Os consumos de hidrogênio pelos catalisadores, mostrados na Tabela 4.6, foram mais altos que aqueles referentes aos suportes puros (Tabela 4.5), confirmando a redução do cobre, presente nos sólidos (SAQER *et al.*, 2011). Nota-se que o consumo de hidrogênio pelo catalisador contendo óxido de zircônio foi muito superior ao consumo pelo catalisador baseado em óxido de cério, indicando que, no último caso, parte do cobre permaneceu sem se reduzir. Isto sugere que o cobre está em forte interação com o cério, estabilizando as espécies  $\text{Cu}^{2+}$ .

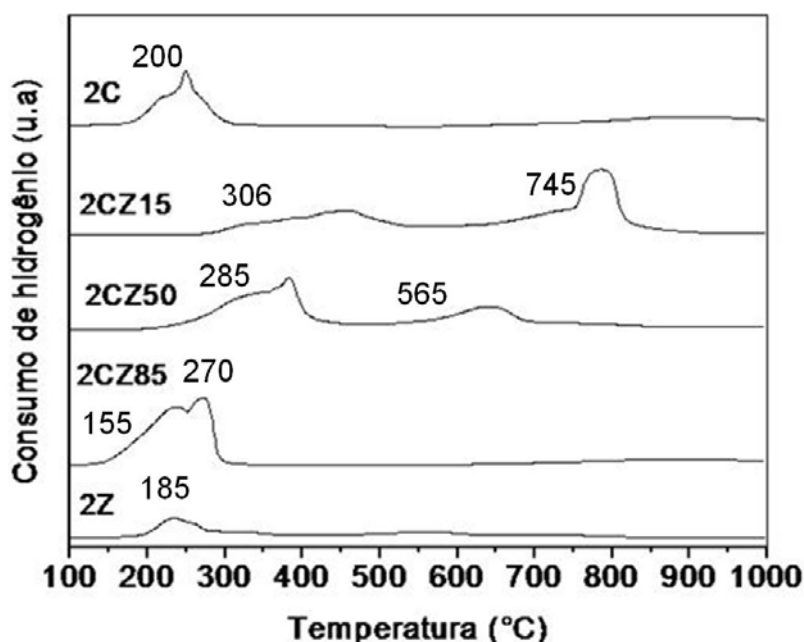


Figura 4.17 Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores de cobre contendo cério e zircônio com diferentes razões molares (C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio), CZ (óxido misto de cério e zircônio; 15, 50 e 85 é referente a quantidade de cério na amostra).

Não foram observados picos isolados, em temperaturas mais elevadas, relacionados à redução de óxido de cério ou zircônio, provavelmente devido ao baixo consumo de hidrogênio, relacionado a esses processos, o que dificultou a sua visualização nas curvas.

Nos catalisadores de cobre suportado em óxidos misto de cério e zircônio mesoporoso, os perfis de redução apresentaram dois picos, porém em diferentes temperaturas, em função da composição dos catalisadores. Na curva da amostra com o teor mais elevado de cério (Amostra CZ85), foram observados dois picos superpostos, iniciando-se em 155 e 262 °C, que pode ser relacionado à redução do cobre. Aumentando-se o teor de cério nos sólidos (Amostra CZ50), houve a separação e o deslocamento desses picos para temperaturas mais altas; a Tabela 4.6 mostra um aumento significativo no consumo de hidrogênio, sugerindo que o aumento do teor de zircônio também favorece a redução do cobre, além da redução do cério. O aumento posterior do teor de zircônio nos sólidos (Amostra 2CZ15) aumenta ainda mais o consumo de hidrogênio. Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos (LIU *et al.*, 2007; SEDEMAK *et al.*, 2004), em que se observou a formação de uma solução sólida entre a zircônia e a céria, com a consequente formação de vacâncias no sólido, aumentando a mobilidade do oxigênio no suporte misto e tornando-o mais redutível. Comparando as quantidades de hidrogênio consumido pelos suportes e pelos catalisadores, pode-se observar que a presença de cobre aumentou de modo significativo, a quantidade de espécies reduzidas, na faixa de temperatura estudada.

Tabela 4.7 Consumo de hidrogênio dos catalisadores de cobre contendo cério e zircônio com diferentes razões molares (C (óxido de cério), Z (óxido de zircônio), CZ (óxido misto de cério e zircônio; 15, 50 e 85 é referente a quantidade de cério na amostra).

Amostras	Consumo de hidrogênio (cm <sup>3</sup> /g)
2C	25,1
2CZ15	109,3
2CZ50	93,7
2CZ85	45,2
2Z	74,7

## 4.7 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

A Figura 4.18 mostra os resultados de avaliação dos suportes na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono com excesso de hidrogênio. Nota-se que todos os suportes foram inativos na reação, em temperaturas inferiores a 200 °C. A 250 °C, apenas aqueles contendo os teores de cério mais elevados (Amostras CZ50 e CZ85) foram ativos na reação. A 300 °C, a atividade desses catalisadores aumentou, enquanto os demais permaneceram inativos.

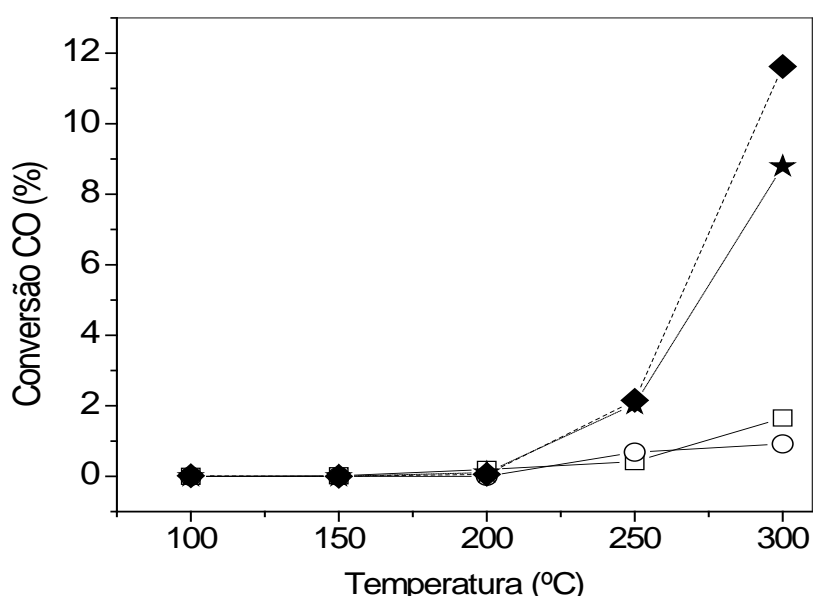


Figura 4.18 Conversão do monóxido de carbono durante a reação de PROX sobre os suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85).

Nessa temperatura, o catalisador baseado em cério e zircônio e com o teor mais elevado de cério (Amostra CZ85) foi o mais ativo, levando a uma conversão de 12%, seguido do sólido contendo quantidades equimolares de cério e zircônio (Amostra CZ50), que conduziu a uma conversão de 9%. Esse fato pode ser relacionado, à presença do zircônio que, em pequenas quantidades, promove um aumento na capacidade de estocar oxigênio do óxido de cério (MOURA *et al.*, 2014), favorecendo ao mecanismo proposto por Sedemak (2003).

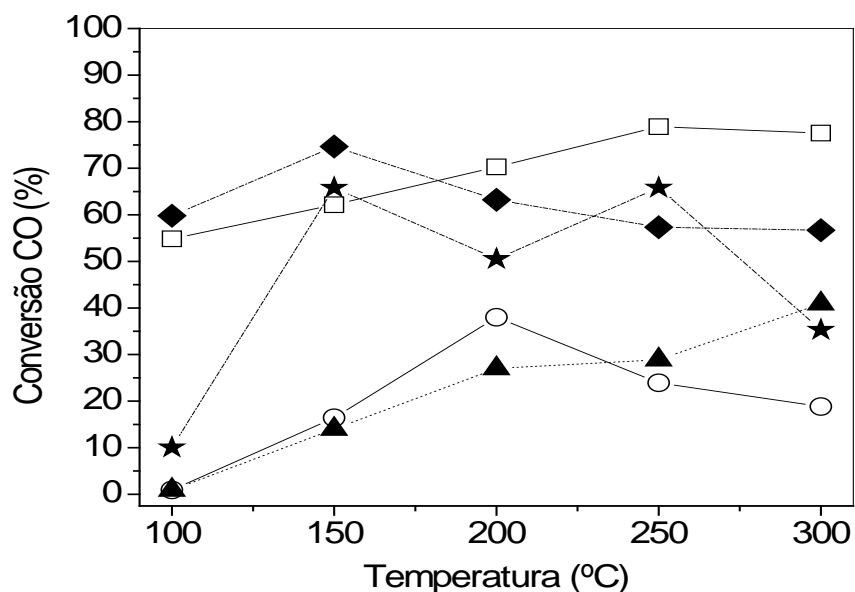


Figura 4.19 Conversão do monóxido de carbono durante a reação de PROX sobre os catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85).

Os valores de conversão do monóxido de carbono em função da temperatura, obtidos durante a reação de PROX sobre os catalisadores baseados em cobre suportado em óxido de cério e/ou óxido de zircônio são mostrados na Figura 4.19.

Nota-se que apenas os catalisadores mais ricos em cério (Amostras 2C, 2CZ85 e 2CZ50) foram ativos na reação a 100 °C.

Entretanto, acima dessa temperatura, todos os catalisadores foram ativos. A adição de cério aumentou a atividade do cobre suportada em zircônia (2CZ50 e 2CZ85) e a amostra 2CZ15 foi a menos ativa durante todo o intervalo de temperatura estudado. A partir de 200 °C, o catalisador de cobre suportado em céria pura foi o mais ativo.

A elevada atividade desse catalisador, preparado na forma mesoporosa, foi observada em diversos trabalhos (AYASTUY *et al.*, 2010; AYASTUY *et al.*, 2011; MACIEL *et al.*, 2012) e foi atribuída à dispersão mais elevada das espécies de cobre sobre o suporte.

No que se refere aos catalisadores contendo zircônio e cério, observa-se que a diminuição do teor de zircônio levou a um aumento da conversão. O sólido com o



teor mais baixo de zircônio (Amostra 2CZ85) foi o mais ativo na reação de PROX, em temperaturas mais baixas (100 e 150 °C). esse resultado é promissor para aplicação em células a combustível do tipo PEM, que opera em temperaturas próximas a 100 °C.

A Figura 4.20 mostra as curvas de conversão do oxigênio em diferentes temperaturas durante a reação de oxidação do monóxido de carbono sobre os suportes dos catalisadores. Nota-se que todos os suportes foram praticamente inativos em temperaturas iguais ou inferiores a 200 °C, em concordância com os resultados de conversão de monóxido de carbono e indicando que não houve consumo hidrogênio pelo oxigênio (Equação 2.6), nessa faixa de temperatura.

A partir de 250 °C, as amostras com os teores mais elevados de cério (Amostras CZ50 e CZ85) levaram a baixos valores de conversão do oxigênio, que aumentaram até 12,5 e 17,5 %, respectivamente em 300°C.

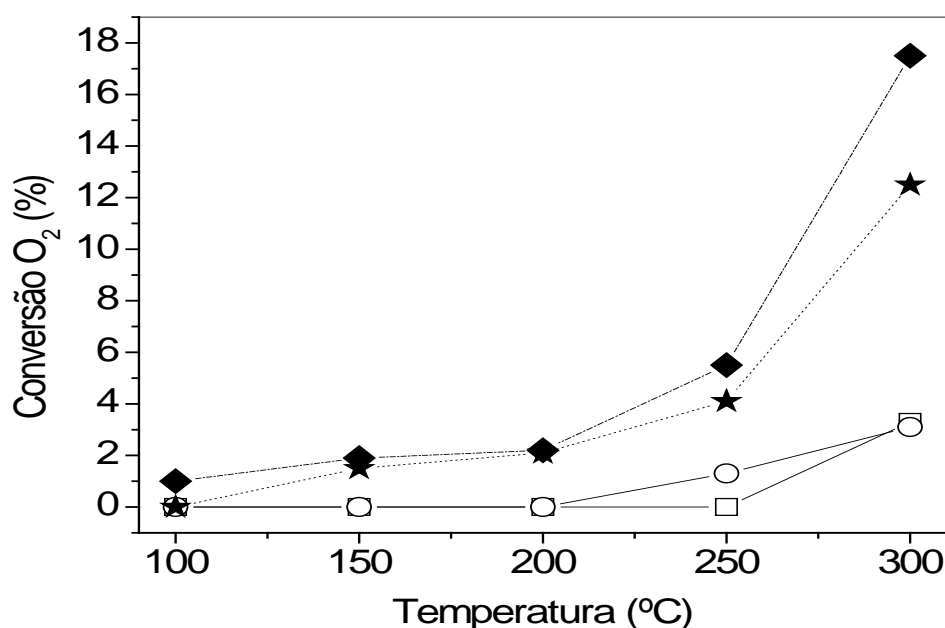


Figura 4.20 Conversão do oxigênio durante a reação de PROX sobre os suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85).

O consumo de oxigênio na oxidação do hidrogênio (Equação 2.6), sobre os suportes dos catalisadores, em função da temperatura, é mostrado na Figura 4.21. Nota-se que, a partir de 200 °C, o consumo de oxigênio na oxidação do hidrogênio aumentou sobre a Amostra CZ8, enquanto permaneceu nulo sobre a Amostra CZ50. Por outro lado, em 300 °C, o consumo foi o mesmo sobre ambos os suportes, permanecendo nulos sobre os demais.

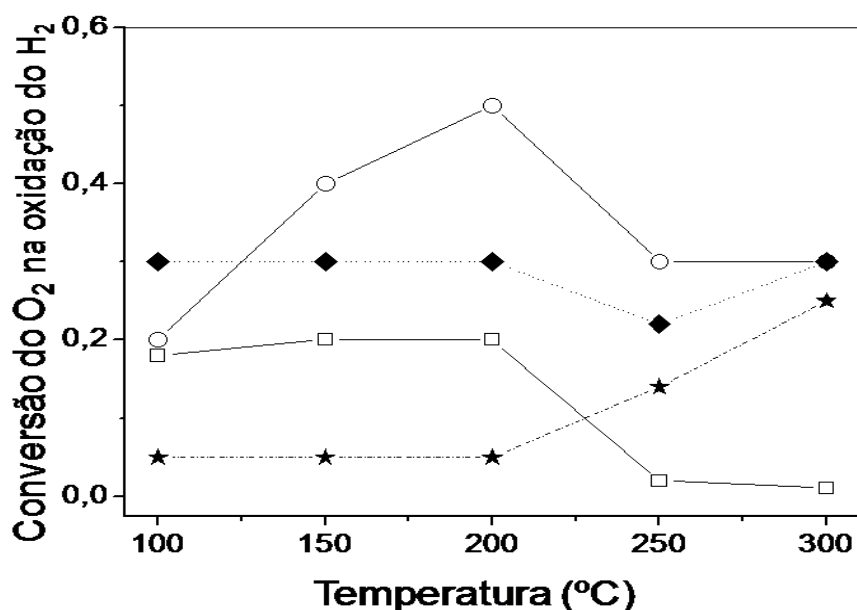


Figura 4.21 Conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio, durante a reação de PROX, dos suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85).

Nas amostras contendo cobre (Figura 4.22) foram observadas que os catalisadores baseados em cobre mais ricos em céria (Amostras CZ85) conduziram a valores de conversão do oxigênio superiores a 60 %, em toda a faixa de temperatura de reação. Em 100 °C, apenas esses catalisadores foram ativos, levando a conversões elevadas de oxigênio (70 %); no caso daquele baseado em cério e zircônio (Amostra CZ85), a conversão foi próxima à de monóxido de carbono, indicando a baixa atividade dessa amostra em catalisar a oxidação do hidrogênio (Equação 2.6), uma reação indesejável (MACIEL *et al.*, 2012).

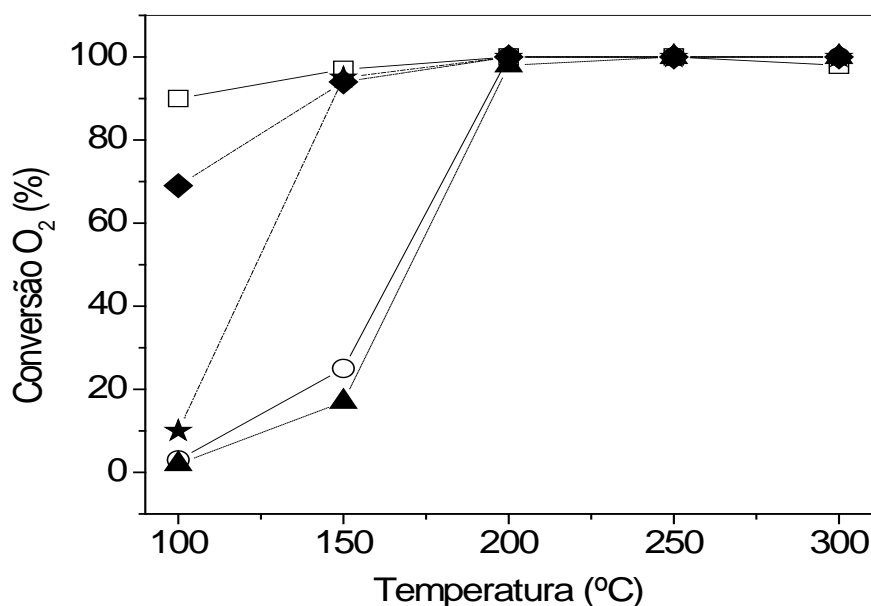


Figura 4.22 Conversão de oxigênio durante a reação de PROX sobre os catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85).

Isto é confirmado pelos resultados da Figura 4.23, que mostra a conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio. Pode-se observar que essa amostra é a menos ativa nessa reação. Por outro lado, o catalisador baseado em cobre suportado em óxido de cério mostrou atividade nessa reação, evidenciada pelo valor mais alto de conversão de oxigênio, em relação ao valor de conversão do monóxido de carbono. Isto também é mostrado na Figura 4.23. Esses resultados indicam que o sólido contendo o teor mais baixo de zircônio (Amostra CZ85) é o mais promissor para operar a bordo de células a combustível do tipo PEM, cuja temperatura de operação é cerca de 100 °C.

As curvas de conversão do oxigênio na oxidação do hidrogênio de todos os catalisadores baseados em cobre (Figura 4.23) mostram que todos os catalisadores são promissores para aplicação na célula a combustível, pois na temperatura de operação (100 °C) o hidrogênio (combustível da célula) não é consumido durante a reação. Entretanto, a partir de 200 °C é observado um aumento nos valores de conversão (7 %) sobre as amostras contendo zircônio puro e com o teor de zircônio mais elevado (Amostras 2Z e 2CZ15).

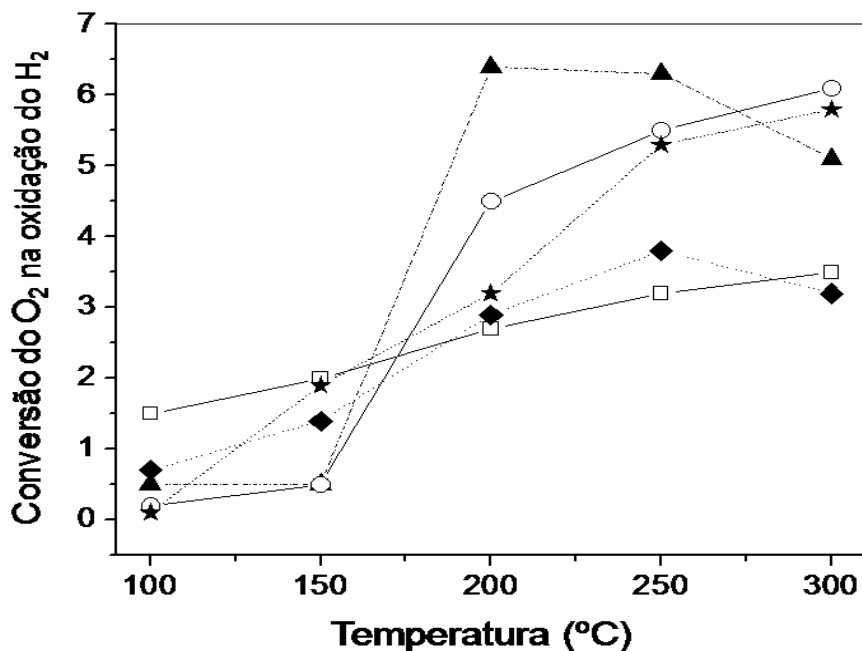


Figura 4.23 Conversão de oxigênio na oxidação do hidrogênio, durante a reação de PROX, dos catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) ceria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxidos mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra 2CZ85).

Por outro lado, os catalisadores contendo cério puro e com o teor de cério mais alto (Amostras 2C e 2CZ85) conduzem a baixos valores de conversão, em toda faixa de temperatura de reação (2 a 3 %).

A Figura 4.24 apresenta os valores de seletividade a dióxido de carbono dos suportes, em função da temperatura de reação, obtidos durante a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Nota-se os suportes não foram seletivos a dióxido de carbono em baixas temperaturas (100 e 150 °C). A partir de 200 °C, os suportes mistos com os teores de cério mais elevados (Amostras CZ85 e CZ50) apresentaram altos valores de seletividade (38 e 17 %, respectivamente), o que pode ser associado à mobilidade do oxigênio na rede do óxido de cério, favorecendo o mecanismo proposto por Sedmak e colaboradores na formação de dióxido de carbono (SEDMAK *et al.*, 2003).

Somente em temperaturas mais altas (300 °C) o óxido de cério (Amostra C) e o sólido com o teor de zircônio mais elevado (Amostra CZ15) foram seletivos a dióxido de carbono, durante a reação de PROX.

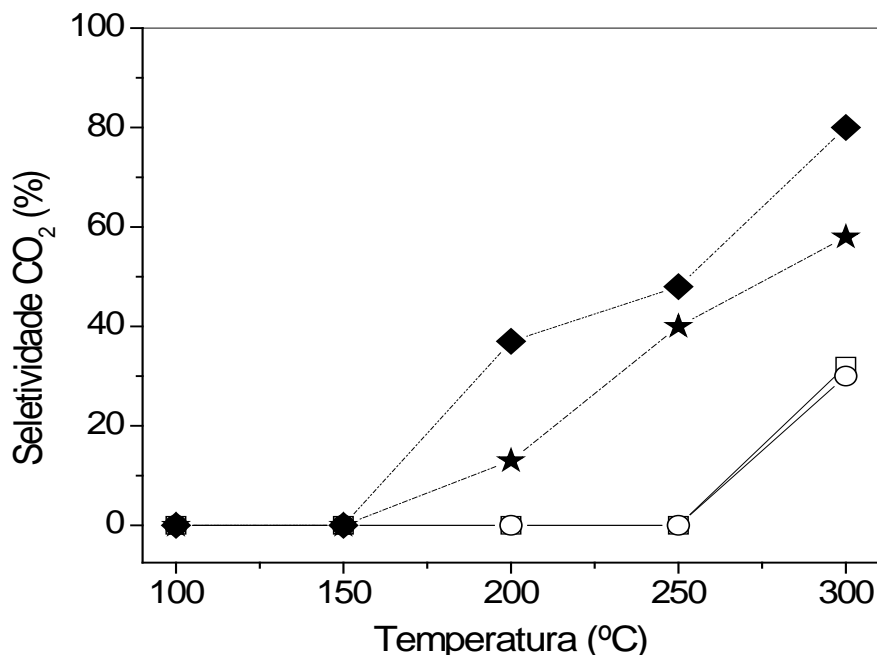


Figura 4.24 Seletividade a dióxido de carbono, durante a reação de PROX, dos suportes dos catalisadores baseados em: (□) céria pura (Amostra C) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$  (Amostra CZ15); (★)  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  (Amostra CZ50); (◆)  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (Amostra CZ85).

As curvas de seletividade dos catalisadores baseados em cobre mostraram um perfil diferente, como mostrado na Figura 4.25. O catalisador baseado em óxido de cério puro (Amostra 2C) apresentou um valor de seletividade de 80 %, sugerindo que a mobilidade do oxigênio na rede da céria favoreceu a formação do dióxido de carbono. Por outro lado, os catalisadores mais ricos em zircônio (Amostras 2Z e 2CZ15) foram pouco seletivos a dióxido de carbono a 100 °C. Entre os catalisadores contendo zircônio, aquele contendo o teor de cério mais alto (Amostra 2CZ85) foi o mais seletivo (60 %) em toda faixa de temperatura estudada, comprovando que o efeito da presença de pequenas quantidades de zircônio favorece a capacidade redox da céria, conforme o mecanismo proposto por Sedemak e colaboradores (2003).

Estes resultados mostraram que os catalisadores obtidos neste trabalho são promissores para a reação de oxidação de monóxido de carbono. Eles têm a vantagem de não serem tóxicos e de possuir elevadas áreas superficiais específicas, que é uma característica importante para promover a dispersão metálica elevada e a alta estabilidade do cobre.

O catalisador mais promissor foi a amostra de cobre suportada em cério contendo pequenas quantidades de zircônio (Amostra 2CZ85), que conduziu a elevados valores de conversão do monóxido (60 %) e de seletividade a dióxido de carbono (60 %) a 100 °C, sendo assim, promissor para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC, operando em baixas temperaturas (100 °C). Além disso, esse catalisador tem a vantagem de consumir menor quantidade de hidrogênio, em toda a faixa de temperatura estudada.

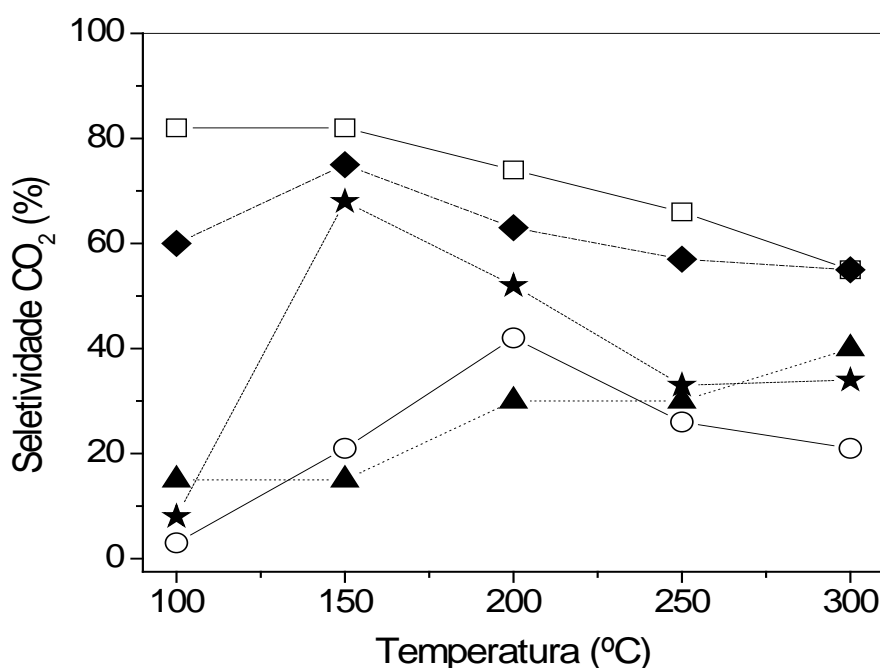


Figura 4.25 Seletividade a dióxido de carbono, durante a reação de PROX, dos catalisadores baseados em cobre (2%) suportado em: (□) céria pura (Amostra 2C); (▲) zircônia pura (Amostra 2Z) e em óxido mistos de cério e zircônio com diferentes composições molares: (○)  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  (Amostra 2CZ15); (★)  $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$  (Amostra 2CZ50); (◆)  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (Amostra 2CZ85).

## 5. CONCLUSÕES

**5.1** Catalisadores de cobre (2%) suportado em óxido de zircônio, óxido de cério e óxidos mistos de zircônio e cério mesoporosos ( $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ ) podem ser obtidos a partir de métodos de precipitação, empregando-se brometo de hexadeciltrimetilamônio, como direcionador de estrutura. Foi obtido o óxido de zircônio mesoporoso na fase tetragonal e o óxido de cério mesoporoso na fase cúbica. Os sólidos baseados em cério e zircônio produziram óxidos mistos de diferentes composições, coexistindo com a céria ou com a zircônia, dependendo da composição do sólido. Com exceção do sólido baseado em céria pura, a introdução do cobre não altera a mesoporosidade dos suportes.

**5.2** As áreas superficiais específicas de sólidos baseados em óxido de zircônio, óxido de cério e óxidos mistos de zircônio e cério ( $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ ), obtidos a partir de métodos de precipitação, empregando-se brometo de hexadeciltrimetilamônio, variaram na faixa de 114 a 181  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , em função da composição das amostras. A deposição de cobre (2%) sobre esses sólidos causa uma diminuição desses valores, no caso dos sólidos baseados em céria ou zircônia puras, mas não altera de modo significativo a área superficial específica dos materiais baseados em óxidos mistos de cério e zircônio.

**5.3** As propriedades redutoras da céria ou zircônia mesoporosas são alteradas pela formação de soluções sólidas entre o cério e o zircônio. Sólidos com composições  $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  são mais redutíveis que os óxidos puros e a redutibilidade aumenta com o teor de zircônio nos sólidos. A deposição de cobre (2%) sobre esses sólidos, não altera essa tendência.

**5.4** Catalisadores de cobre (2%) suportado em óxido de zircônio, óxido de cério e em óxidos mistos de zircônio e cério mesoporosos ( $\text{Ce}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ ) são ativos na oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (PROX, *Preferencial Oxidation*), na faixa de 100 a 300 °C. Esses catalisadores são seletivos na oxidação do monóxido de carbono e pouco seletivos na oxidação do hidrogênio. O sólido mais promissor é a amostra com suporte de composição  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ , que apresenta elevada atividade na conversão do monóxido de carbono, alta seletividade a dióxido de carbono e baixa seletividade à oxidação do hidrogênio, em 100 °C, que é a temperatura típica de operação das células a combustível de membrana protônica (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).



## 6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir a realização dos seguintes trabalhos:

**6.1** Avaliação do efeito do método de preparação de sólidos, baseados em cobre suportado em óxido de zircônio e cério, sobre as características e propriedades mesoporosas na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

**6.2** Estudo do efeito da natureza o agente direcionador de estrutura de catalisadores baseados em cobre suportado em óxido de zircônio e cério mesoporosos, sobre as suas características e propriedades catalítica na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

**6.3** Avaliação do efeito da natureza dos sais precursores na obtenção de catalisadores baseados em cobre suportado em óxido de zircônio e cério mesoporosos, sobre as suas características e propriedades na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

**6.4** Estudo da estabilidade térmica, química e catalítica de catalisadores baseados em cobre suportado em óxido de zircônio e cério, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

**6.5** Estudo da presença da água e do dióxido de carbono no meio reacional, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, conduzida sobre catalisadores baseados em cobre suportado em óxidos mistos de cério e zircônio mesoporosos.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, H. F.; DAUD, W. M. A. W. Hydrogen production by methane decomposition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 1160 - 1190, 2010.

AFANASIEV, P.; THIOILLIER, A.; BREYSSE, M.; DUBOIS, J. L. Control of the textural properties of zirconium oxide. *Topics in Catalysis*, v. 8, p. 147 - 160, 1999.

ÁGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, v. 343, p. 16 - 24, 2008.

ALVES, V. A., SILVA, L. A., BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 23 (5), p. 608 – 613, 2000.

ARAUJO, G. C.; LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> in methane dry reforming. *Catalysis Today*, v. 133 - 135, p. 129 - 135, 2008.

ARENA, F.; FAMULARI, P.; INTERDONATO, N.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; SPADARO, L. Physico-chemical properties and reactivity of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts in total and selective oxidation of CO. *Catalysis Today*, v. 116, p. 384 - 390, 2006.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*, v. 176, p. 159 - 176, 1999.

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, p. 33 - 40, 2001.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; PAPADOPOULOU, C.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S.; MATRALIS, H. K. A comparative study of Pt/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/-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, p. 157 – 167, 2002.

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, p.155 – 167, 2003.

AVGOUROPOULOS, G.; PAPAVALIIOU, J.; TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; IOANNIDES, T. A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction. *Chemical Engineering Journal*, v.124, p. 41 – 45, 2006.

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

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T.; KALLITSIS, J. K.; NEOPHYTIDES, S. Development of an internal reforming alcohol fuel cell: Concept, challenges and opportunities, *Chemical Engineering Journal*, v. 176 - 177, p. 95 - 101, 2011.

AYASTUY, J.L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GIL-RODRÍGUEZ, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Selective CO oxidation over Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-supported Pt catalysts. *Catalysis Today*, v. 116, p. 391 – 39, 2006.

AYASTUY, J. L.; GURBANI, A.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 1232 – 1244, 2010.

AYASTUY, J.L.; GURBANI, A.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 1993 - 2006, 2012

BERNAL, S.; CALVINO, J. J.; CAQUI, M. A.; GATICA, J. M.; LARESE, C.; PEREZ OMIL, J. A., PINTADO, J. M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, v. 50, p.175 - 206, 1999.

BETHKE, G.; KUNG, H. Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 194 - 195, p. 43 - 53, 2000.

BIYIKOGLU, A., Review of proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1181 - 1212, 2005.

BOARO, M.; VICARIO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 407 - 417, 2003.

BULLECKS, B.; RENGASWAMY, R.; BHATTACHARYYA, D.; CAMPBELL, G. Development of a cylindrical PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 713 - 719, 2011.

CAO, L.; NI, C.; YUAN, Z.; WANG, S. Correlation between catalytic selectivity and oxygen storage capacity in autothermal reforming of methane over Rh/Ce<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.45</sub>RE<sub>0.1</sub> catalysts (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1192 - 1195, 2009.

CAPUTO, T.; PIRONE, R.; RUSSO, G. Supported CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. *Kinetics and Catalysis*, v. 47, p. 756 - 764, 2006.

CAPUTO, T.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G. On the role of redox properties of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts in the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> - rich gases. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 42 - 53, 2008.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, Editora Moderna e Edusp, São Paulo, 1981.

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 Power Sources*, v. 147, p. 178 - 183, 2005.

CHEN, Y.; LIAW, B.; CHEN H. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 427 - 435, 2006.

CHEN, Y.-Z.; LIAW, B.-J.; WANG, J.-M.; HUANG, C.-T. Selective removal of CO from hydrogen-rich stream over CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2389 - 2399, 2008.

DALL'AGNOL, C.; GERVASINI, A.; MORAZZONI, F.; PINNA, F.; STRUKUL, G.; ZANDERRIGHI, L. Hydrogenation of carbon monoxide: Evidence of a strong metal-support interaction in Rh/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 96, p. 106 - 114, 1985.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DOMINGUES, S.; PEREIRA, T. J.; FLORENTINO, A.O.; CAVALHEIRO, A. A.; SAEKI, M. J. Caracterização estrutural da cerâmica  $Tix(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-δ}$  pelo método de Rietveld. *Cerâmica*, n. 53, p. 205 - 211, 2007.

DOW, W.; HUANG, T. Effects of Oxygen Vacancy of Yttria-Stabilized Zirconia Support on Carbon Monoxide Oxidation over Copper Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 147, p. 322 - 332, 1994.

DU, X. ; GAO, D.; YUAN, Z. ; LIU, N. ; ZHANG, C. ; WANG, S. Monolithic Pt/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/cordierite catalysts for low temperature water gas shift reaction in the real reformat. *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 33, p. 3710 – 3718, 2008.

DUDFIELD, C. D.; CHEN, R.; ADCOCK, P. L. A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 763 – 775, 2001.

ENGEL, T.; ERTL, G. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. In: ELEY, D. D., *Advances in Catalysis*, Academic Press, Inc. New York, 1979, v. 28, cap. 1, p. 2 - 73.

FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES, N.S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319 - 323, 1997.

FERNANDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; BELVER, C.; HUNGRIA, A. B.; CONESA, J. C.; SORIA, J. Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supports. *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 385 - 392, 2000.

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

FONSECA, J. S. L.; FERREIRA, H S.; BION, N.; PIRAULT-ROY, L.; RANGEL, M. C.; DUPREZ, D.; EPRON, F. Cooperative Effect Between Copper And Gold on Ceria for CO-PROX Reaction, *Catalysis Today*, v. 180, p. 34 - 41, 2012.

FORNASIERO, P.; DIMONTE, R.; RAO, G.R.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of The Reduction and the Oxygen

Storage Capacity on The Structural-Properties. *Journal of Catalysis*, v. 151, p. 168 - 177, 1995.

FORNASIERO, P.; BALDUCCI, G.; DI MONTE, R.; KASPAR, J.; SERGO V.; GUBITOSA, G.; FERRERO, A.; GRAZIANI, M. Modification of the Redox Behaviour of CeO<sub>2</sub> Induced by Structural Doping with ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 164, p.173 - 183, 1996.

FU, Q.; DENG, W.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 56, p. 57 – 68, 2005.

GALLETTI, C.; FIOROT, S.; SPECCHIA, S.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Catalytic performance of Au–TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition–precipitation for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases. *Chemical Engineering Journal*. v.134, p. 45 - 50, 2007.

GALLETTI, C.; SPECCHIA, S.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Catalytic Performance of Rhodium-Based Catalysts for CO Preferential Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gases. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.47, p. 5304 - 5312, 2008.

GAMARRA, D.; BELVER, C.; FERNANDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Selective CO Oxidation in Excess H<sub>2</sub> over Copper–Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. *Journal of the American Chemical Society*, v.129, n. 40, p. 12064 - 12065, 2007.

GARVIE, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *Journal of Physical Chemistry*, v.82. p. 218 - 224, 1978.

GAWADE, P.; BAYRAM, B.; ALEXANDER, A. C.; OZKAN, U. S. Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 128, p. 21 - 30, 2012.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O., Crise financeira, energia e sustentabilidade no Brasil, *Estudos avançados*, v. 23, n. 65, p. 121 - 130, 2009.

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

GÖRKE, O.; PFEIFER, P.; Preferential CO oxidation over a platinum ceria alumina catalyst in a microchannel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4673 - 4681, 2011.

GRISEL, R.; NIEUWENHUYS, B. Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 48 - 59, 2001.

GUO, Y.; LU, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; QI, Y.; LIU, Y. Preparation of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $x = 0.75, 0.62$ ) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts *Catalysis Today*, v. 126, p. 296 - 302, 2007.

GUO, M., SONG, W., BUHAIN, J., Bioenergy and biofuels: history, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 42, p. 712 – 725, 2015.

HA, J. W.; JANG, J. H.; GIL, J. H.; KIM, S.-H. The fabrication and performance of a poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-based microreformer for application to electronics, *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 33, p. 2059 - 2063, 2008.

HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 3, p. 461 – 487, 2000.

HARRISON, P. G.; BALL, I. K.; DANIELL, W.; LUKINSKAS, P.; CÉSPEDES, M.; MIRÓ, E. E.; ULLA, M. A. Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate. *Chemical Engineering Journal*, v. 95, p. 47 - 55, 2003.

HARUTA, M.; TSUBOTA, S.; KOBAYASHI, T.; UEA, A.; SAKURAI H.; ANDO M. Mechanistic studies of CO oxidation on highly dispersed gold catalysts for use in room-temperature air purification, *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary*, Guzzi, L. et al.. (Editors), Elsevier Science Publishers B.V. 1993.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, v. 36, p. 153 - 166, 1997.

HE, J.; ZHOU, L.; ZHANG, J.; HU, Y.; TIAN, H. Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 1714 - 1722, 2011.

HORI, C.E.; PERMANA, H.; NG, K.Y.S.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> system. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p. 105 - 117, 1998.

HORNÉS, A.; BERA, P., CÁMARA, A.L., GAMARRA, D., MUNUERA, G., MARTÍNEZ-ARIAS, A. CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 367 - 375, 2009.

HUDSON, M.J.; KNOWLES, J.A. Preparation and characterisation of mesoporous, high-surface-area zirconium (IV) oxide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 89 - 95, 1996.

IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; SUZUKI, M.; SASAKI, Y.; WATANABE, M. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite. *Applied Catalysis A: General*, v. 159, p. 159 - 169, 1997.

IL'ICHEV, A.N.; FIRSOVA, A. A.; KORCHAK, V. N. Mechanism of CO oxidation in excess H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: ESR and TPD studies. *Kinetics Catalysis*, v. 47, n. 4, p. 585 - 592, 2006.

JIN, H., CHENG, D., LI, J., CAO, X., LI, B., WANG, X., LIU, X., ZHAO, X. Facile synthesis of zirconium trisulfide and hafnium trisulfide nanobelts: Growth mechanism and Raman spectroscopy, *Solid State Sciences*, v.13, p. 1166 – 1171, 2011.

JUNG, C.R.; HAN, J.; NAM, W.S.; LIM, T.H.; HONG, S.A.; LEE, H.I. Selective oxidation of CO over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of calcination temperature. *Catalysis Today*, v. 93 - 95, p. 183 - 190, 2004.

KACIMI, S.; BARBIER JR, J.; TAHA, R.; DUPREZ, D. Oxygen storage capacity of promoted Rh/CeC<sub>2</sub> catalysts. Exceptional behavior of RhCu/CeO<sub>2</sub>. *Catalysis Letters*, v. 22, p. 343 - 350, 1993.

KAHLICH, M.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R. J. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 93 - 105, 1997.

KAHLICH, M.; GASTEIGER, H.; BEHM, R. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-Rich Gas over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 182, p. 430 - 440, 1999.



KARGI, F.; ARGUN, H. Photo-fermentative hydrogen gas production from dark fermentation effluent of ground wheat solution: Effects of light source and light intensity, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 1595 - 1603, 2010.

KASPAR, J., FORNASIERO, P. Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials, in: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, London, p. 217 - 241, 2005.

KIM, Y.H.; PARK, E.D.; LEE, H.C.; LEE, D. Selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream over supported Ru catalysts for the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Applied Catalysis A: General*, v. 366, p. 363 - 369, 2009.

KO, E.-Y.; PARK, E.D.; SEO, K.W.; LEE, H.C.; LEE, D.; KIM, S. A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. *Catalysis Today*, v. 116, p. 377 - 383, 2006.

KOSMAMBETOVA, G.R; GRITSENKO, V.I.; STRIZHAK, P.E.; KORDUBAN, A.M. Effect of the nature of the support for copper-cerium oxide catalysts on selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 42, n. 2, p. 119 - 124, 2006.

KUGAI, J.; MORIYA, T.; SEINO, S.; NAKAGAWA, T.; OHKUBO, Y.; NITANI, H.; MIZUKOSHI, Y.; YAMAMOTO, T. A. Effect of support for Pt Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, p. 306 - 314, 2012.

LAMONIER, C.; PONCHEL, A.; D'HUYSSER, A.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Studies of the cerium-metal-oxygen-hydrogen system (metal = Cu, Ni). *Catalysis Today*, v. 50, p. 247 - 259, 1999.

LANG, S.; TÜRK, M.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. Novel PtCuO/CeO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD). *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 78 - 87, 2012.

LEE, H.C.; KIM, D.H. Kinetics of CO and H<sub>2</sub> oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst in H<sub>2</sub> mixtures with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Catalysis Today*, v. 132, p. 109 - 116, 2008.

LENARDA, M.; MORETTI, E.; RIELLO, P.; STORARO, L.; TALON, A.; FRATTINI, R.; REYES-CARMONA, A.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.

Influence of synthesis parameters on the performance of CeO<sub>2</sub>-CuO and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CuO systems in the catalytic oxidation of CO in excess of hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 556 - 565, 2013.

LIMARGA, A.M.; IVELAND, J.; GENTLEMAN, M.; LIPKIN, D.M.; CLARKE, D.R. The Use of Larson-Miller Parameters to Monitor the Evolution of Raman Lines of Tetragonal zirconia with high temperature aging. *Acta Materialia*, v. 59, p. 1162 - 1167, 2011.

LIN, R.; ZHONG, Y.J.; LUO, M. F.; LIU, W.P. Structure and redox properties of Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides. *Indian Journal of Chemistry Sec A (IJC-A)*, v. 40A, p. 36 - 40, 2001.

LINARDI, M. *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*, Editora Artliber, 1ª edição, 2010.

LIU, W.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal-fluorite oxide composite catalysts. *Journal of Catalysis*, v.153, p. 304 - 316, 1995.

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

LIU, Z.; ZHOU, R.; ZHENG, X. Influence of residual K<sup>+</sup> on the catalytic performance of CuOCeO<sub>2</sub> catalysts in preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 791 - 796, 2008.

LOBO, A. O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98 - 103, 2005.

LÓPEZ, I.; VALDÉS-SOLÍS, T.; MARBÁN, G. An attempt to rank copper-based catalysts used in the CO-PROX reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 197 - 205, 2008.

LÓPEZ-CARTES, C.; PÉREZ-OMIL, J.A.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M.; CALVINO, J.J. Analysis and application of the theories that rationalize the crystalline structures of fluorite-related rare earth oxides, *Catalysis Today*, n. 180, p. 161 - 166, 2012.

MA, X.; FENG, X.; HE, X.; GUO, H.; LV, L.; GUO, J.; CAO, H.; ZHOU, T. Mesoporous CuO/CeO<sub>2</sub> bimetal oxides: One-pot synthesis, characterization and their application in catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 158, p. 214 – 218, 2012.

MARTINS, T. S.; HEWER, T.L.R.; FREIRE, R.S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. *Química Nova*, v. 30, n. 8, 2001 - 2006, 2007.

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.

MACIEL, C. G., SILVA, T. D. F., PROFETI, L. P. R., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. Study of CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). *Applied Catalysis A: General*, v. 431– 432, p. 25– 32, 2012.

MAHAN, B. H. *Química, Um curso universitário*. Editora Edgard Blücher Ltda. 1977.

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

MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 57, p. 43 - 53, 2005.

MARBAN, G.; LOPEZ, I.; VALDES-SOLIS, T. Preferential oxidation of CO by CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocatalysts prepared by SACOP. Mechanisms of deactivation under the reactant stream. *Applied Catalysis A: General*, v. 361, p. 160 - 169, 2009.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, p. 59 - 66, 2004.

MARINO, F.; SCHÖNBROD, B.; MORENO, M.; JOBBAGY, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. CO preferential oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method. *Catalysis Today*, v. 133 - 135, p. 735 – 742, 2008.

MARTINEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; GÁLVEZ, O.; CORONADO, J.; ANDERSON, J.; CONESA, J.; SORIA, J.; MUNUERA, G. Comparative Study on

Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/ZrCeO<sub>4</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 195, p. 207 - 216, 2000.

MARTINEZ-ARIAS, A.; HUNGRIA, A.B.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; IGLESIAS-JUEZ, A.; GÁLVEZ, O.; ANDERSON, J. A.; CONESA, J.C.; SORIA, J.; MUNUERA, G. Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O<sub>x</sub> interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO<sub>4</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 214, p. 261 - 272, 2003.

MARTINEZ-ARIAS, A.; HUNGRIA, A.B.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; CONESA, J.C.; MUNUERA, G. Interfacial Redox Processes under CO/O<sub>2</sub> in a Nanoceria-supported Copper Oxide Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 17983 - 17991, 2004.

MARTINEZ-ARIAS, A.; HUNGRIA, A. B.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; CONESA, J. C.; MUNUERA, G. Preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream over CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/(Ce,M)O<sub>x</sub> (M = Zr, Tb) catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 151, p. 32 - 42, 2005.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; HUNGRÍA, A.B.; MUNUERA, G.; GAMARRA, D. Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, p. 207 - 216, 2006.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quimica Nova*, v. 28, n. 1, p. 111 - 117, 2005.

MERCERA, P.D.L.; VAN OMMEN, J.C.; DOESBURG, E.B.M.; BURGGRAAF, A.J.; ROSS, J.R.H. Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air. *Applied Catalysis*, v. 67, p. 127 - 148, 1990.

MIKULOVA, J.; ROSSIGNOL, S.; GERARDY, F.; MESNARD, D.; KAPPENSTEIN, C.; DUPREZ, D. Properties of cerium–zirconium mixed oxides partially substituted by neodymium: Comparison with Zr–Ce–Pr–O ternary oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 2511 - 2520, 2006

MONYANON, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; PONGSTABODEE, S. Preferential oxidation of carbon monoxide in simulated reformed gas over PtAu/Ce<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> catalysts. *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 3234 - 3242, 2010.

MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; FRATTINI, R.; POLIZZI, S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; JIMENEZ-LOPEZ, A. Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, p. 149 - 156, 2007.

MORETTI, E.; STORARO, L.; TALON, A.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; LENARDA, M. Preferential CO oxidation (CO-PROX) over CuO-ZnO/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 344, p. 165 - 174, 2008.

MOURA, J.S.; FONSECA, J.S.L.; BION, N.; EPRON, F.; SILVA, T.F.; MACIEL, C.G.; ASSAF, J.M.; RANGEL, M.C. Effect of lanthanum on the properties of copper, cerium and zirconium catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Today*, v. 228, p. 40 - 50, 2014.

NEIVA, L.S.; BISPO, A.; SIMÕES, A.N.; ANDRADE, H.M.C.; GAMA, L. Catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO<sub>2</sub> aplicados na reação de oxidação preferencial do CO, *Cerâmica*, n. 58, p. 294 - 300, 2012.

NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMAN, M.M.A.M. Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA, *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 622 - 628, 2005.

NGUYEN, T.B.; DELOUME, J.P.; PERRICHON, V. Study of the redox behaviour of high surface area CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> solid solutions. *Applied Catalysis A: General*, v. 249, p. 273 - 284, 2003.

NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V., Partial oxidation of methane on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: The effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catalysis Today*, v. 101, p. 23 - 30, 2005.

OH, S.H.; SINKEVITCH, R.M. Carbon monoxide removal from hydrogen rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 254 - 262, 1993.

OPEC Organization of the Petroleum Exporting Countries, Long-Term Strategy, Annual Statistical Bulletin, 2015

OLIVEIRA, C. F., GARCIA, F. A. C., ARAÚJO, D. R., MACEDO, J. L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on

diesel soot catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 413 – 414, p. 292 – 300, 2012.

PARK, J.-W.; JEONG, J.-H.; YOON, W.-L.; JUNG, H.; LEE, H.-T.; LEE, D.-K.; PARK, Y.-K.; RHEE, Y.-W. Activity and characterization of the Co-promoted CuO–CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective oxidation of CO in excess hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, v. 274, p. 25 - 32, 2004.

POZDNYAKOVA, O.; TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; KROEHNERT, J.; STEINHAEUER, B.; SAUER, H.; TOTH, L.; JENTOFT, F.C.; KNOP-GERICKE, A.; PAAL, Z.; SCHLOEGL, R. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO<sub>2</sub> under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 237, p.17 - 28, 2006.

QUERINO, P.S.; BISPO, J.R.C.; RANGEL, M.C. The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the WGS. *Catalysis Today*, v. 107 – 108, p. 920 - 925, 2005.

QUINET, E.; MORFIN, F.; DIEHL, F.; AVENIER, P.; CAPS, V.; ROUSSET, J.-L. Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 80, p. 195 - 201, 2008.

RADULESCU, M.; LOTTIN, O.; FEIDT, M.; LOMBARD, C.; NOC, D. L.; DOZE, S.L. Experimental results with a natural gas cogeneration system using a polymer exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 1142 - 1146, 2006.

RAMASWAMY, V.; BHAGWAT, M.; SRINIVAS, D.; RAMASWAMY, A. V. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia, *Catalysis Today*, v. 97, p. 63 - 70, 2004.

RATNASAMY, P.; SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; MANIKANDAN, P.; KUMARAN, R.S.S.; SACHIN, M.; SHETTI, V.N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system. *Journal of Catalysis*, v. 221, p. 455 - 465, 2004.

RICOTE, S.; JACOBS, G.; MILLING, M.; JI, Y.; PATTERSON, P. M.; DAVIS, B. H. Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides

of ceria and zirconia promoted with Pt, Applied Catalysis A: General, v. 303, p. 35 - 47, 2006.

ROSSIGNOL, S.; DESCORME, C.; KAPPENSTEIN, C.; DUPREZ, D. Synthesis, structure and catalytic properties of Zr–Ce–Pr–O mixed oxides. Journal of Materials Chemistry, v.11, p. 2587 - 2592, 2001.

SADYKOV, V.A.; KUZNETSOVA, T.G.; ALIKINA, G.M.; FROLOVA, Y.V.; LUKASHEVICH, A.I.; POTAPOVA, Y.V.; MUZYKANTOV, V.S.; ROGOV, V.A.; KRIVENTSOV, V.V.; KOCHUBEI, D.I.; MOROZ, E.M.; ZYUZIN, D.I.; ZAIKOVSKII, V.I.; KOLOMIICHUK, V.N.; PAUKSHTIS, E.A.; BURGINA, E.B.; ZYRYANOV, V.V.; UVAROV, N.F.; NEOPHYTIDES, S.; KEMNITZ, E. Ceria-based fluorite-like oxide solid solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance Catalysis Today, n. 93 – 95, p. 45 – 53, 2004.

SADYKOV, V.A.; KUZNETSOVA, T.G.; FROLOVA-BORCHERT, Y.V.; ALIKINA, G.M.; LUKASHEVICH, A.I.; ROGOV, V.A.; MUZYKANTOV, V.S.; PINAEVA, L.G.; SADOVSKAYA, E.M.; IVANOVA, Y.A.; PAUKSHTIS, E.A.; MEZENTSEVA, N.V.; BATUEV, L.C.; PARMON, V.N.; NEOPHYTIDES, S.; KEMNITZ, E.; SCHEURELL, K.; MIRODATOS, C.; VEEN, A.C.V. Fuel-rich methane combustion: Role of the Pt dispersion and oxygen mobility in a fluorite-like complex oxide support. Catalysis Today, v. 117, p. 475 - 483, 2006.

SANCHEZ, M.G.; GAZQUEZ, J. L. Oxygen vacancy model in strong metal-support interaction. Journal of Catalysis, v. 104, p. 120 - 135, 1987.

SAQER, S. M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Catalysis B: Environmental, v. 103, p. 275 – 286, 2011.

SATO, A.G.; VOLANTI, D.P.; MEIRA, D.M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E.; BUENO, J.M.C. Effect of the ZrO<sub>2</sub> phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, Journal of Catalysis, v. 307, p. 1 – 17, 2013.

SCHUBERT, M.; GASTEIGER, H.; BEHM, J. Surface Formates as Side Products in the Selective CO Oxidation on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Catalysis, v. 172, p. 256 - 258, 1997.

SCHUBERT, M.; KAHLICH, M.J.; GASTEIGER, H.; BEHM, J. Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over

Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in-situ DRIFTS study. *Journal of Power Sources*, v. 84, p. 175 - 182, 1999.

SCHUBERT, M. M.; HACKENBERG, S.; VAN VEEN, A.; MUHLER, M.; PLZAK, V.; BEHM, R.J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts-“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, v. 197, p. 113 - 122, 2001 A.

SCHUBERT, M.M.; PLZAK, V.; GARCHE, J.; BEHM, R. J. Activity, Selectivity, and Long-Term Stability of Different Metal Oxide Supported Gold Catalysts for the Preferential CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas. *Catalysis Letters*, v. 76, n. 3 - 4, p. 143 - 150, 2001 B.

SCHUBERT, M., VENUGOPAL, A., KAHLICH, M., PLZAK, V., BEHM, R. Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases over Au/ $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. v. 222, p. 32 - 40, 2004.

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, p. 135 - 150, 2003.

SEDMAK, G.; HOCEVAR, S.; LEVEC, J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-y</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 222, p. 87 - 99, 2004.

SHOU, M.; TANAKA, K.; YOSHIOKA, K.; MORO-OKA, Y.; NAGANO, S. New catalyst for selective oxidation of CO in excess H<sub>2</sub> designing of the active catalyst having different optimum temperature, *Catalysis Today*, v. 90, p. 255 - 261, 2004.

SKARMAN, B.; GRANDJEAN, D.; BENFIELD, R.E.; HINZ, A.; ANDERSSON, A.; WALLENBERG, L.R. Carbon Monoxide Oxidation on Nanostructured CuOx/CeO<sub>2</sub> Composite Particles Characterized by HREM, XPS, XAS, and High-Energy Diffraction. *Journal of Catalysis*, v. 211, p. 119 - 133, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. G.C.; MORRILL, T.C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7<sup>a</sup> ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SIRICHAIPRASERT, K.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; PONGSTABODEE, S. Selective oxidation of CO to image over Cu–Ce–Fe–O composite-oxide catalyst in



hydrogen feed stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p. 915 - 926, 2007.

SIRICHAIPRASERT, K., PONGSTABODEE, S., LUENGNARUEMITCHAI, A. Single- and double-stage catalytic preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream over an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-promoted CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 39, p. 597 - 607, 2008.

SOLER-ILLIA, G.J.A.A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 4093 - 4138, 2002.

SRINIVAS, S.; GULARI, E. Preferential CO oxidation in a two-stage packed-bed reactor: Optimization of oxygen split ratio and evaluation of system robustness. *Catalysis Communications*, v. 7, p. 819 - 826, 2006.

SRINIVASAN, C.R.; HUBBARD, B.; CAVIN, H.; DAVIS, B.H. Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook. *Chemistry of Materials*, v. 5, p. 27 - 31, 1993.

STASHANS, A. DFT study of iron impurity in ZrSiO<sub>4</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n. 344, p. 217 – 219, 2013.

SUBBARAO, E. C.; MAITI, H. S.; SRIVASTAVA, K.K. Martensitic Transformation in Zirconia. *Physica Status Solidi A*, v. 21, p. 9 - 40, 1974.

TANAKA, Y.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; EGUCHI, K. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 238, p. 11 - 18, 2003.

TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Applied Catalysis A: General*, v. 288, p. 116 - 125, 2005.

TIAN, B.; YANG, H.; LIU, X.; XIE, S.; YU, C.; FAN, J.; TU, B.; ZHAO, D. Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors. *Chemical Communications*. p. 1824 - 1825, 2002.

TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catalysis Reviews- Science and Engineering*, v. 38, p. 439 - 520, 1996

TURNER, J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science*, v. 305, p. 972 - 974, 2004.

TWIGG, V.; LOYD, M.V.; RIDLER, D. E. *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda: London, p. 283, 1996.

UYSAL, G.; AKIN, A.N.; ONSAN, Z.I.; YILDIRIM, R. Hydrogen clean-up by preferential CO oxidation over Pt-Co-Ce/MgO. *Catalysis Letters*, v. 108, p. 193 - 196, 2006.

VOHS, J.M.; PARK, S.; GORTE, R.J. Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Applied Catalysis A: General*, n. 200, p. 55 – 61, 2000.

VIGNESH, K., SUGANTHI, A., MIN, B., KANG, M. Fabrication of meso-porous BiOI sensitized zirconia nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 652 – 661, 2015.

WANG, J.; LIN, S.; HUANG, T. Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samarium-doped ceria. *Applied Catalysis A: General*, v. 232, p. 107 - 120, 2002.

WANG, J.A.; VALENZUELA, M.A.; SALMONES, J.; VÁSQUEZ, A.; RUIZ, A.G.; BOKHIMI, X. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. *Catalysis Today*, n. 68, p. 21 - 30, 2001.

WANG, Y., YUE, P., LI, Z., WANG, S. MnO<sub>2</sub> nanorod catalysts for magnesium air fuel cells: Influence of different supports, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 6809 – 6817, 2015.

WANG, S., MAO, D., GUO, X., WU, G., LU, G. Dimethyl ether synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1367 – 1370, 2009.

WENG, D.; FAN, J.; WU, X.; RAN, R. Influence of the oxidative/reductive treatments on the activity of Pt/Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> catalyst. *Applied Surface Science*, n. 245, p. 162 - 171, 2005.

WU, X.; WU, X.; LIANG, Q.; FAN, J.; WENG, D.; XIE, Z.; WEI, S. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *Solid State Sciences*, v. 9, p. 636 - 643, 2007.

XIAOYUAN, J.; GUANGLIE, L.; RENXIAN, Z.; JIANXIN, M.; YU, C.; XIAOMING, Z. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Surface Science*, v. 173, p. 208 - 220, 2001.

YI, G.; YANG, H.; LI, B.; LIN, H.; TANAKA, K.-I.; YUAN, Y. Preferential CO oxidation in a H<sub>2</sub>-rich gas by Au/CeO<sub>2</sub> catalysis: Nanoscale CeO<sub>2</sub> shape effect and mechanism aspect. *Catalysis today*, v. 157, p. 83 - 88, 2010.

YUAN, Z.; IDAKIEV, V.; VANTOMME, A.; TABAKOVA, T.; REN, T.; SU, B. Mesoporous and nanostructured CeO<sub>2</sub> as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Catalysis Today*, v. 131, p. 203 - 210, 2008.

YANG, S., BESSON, M., DESCORME, C. Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on CexZr1-xO<sub>2</sub> mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 1 - 9, 2015.

YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 28 - 45, 2011.

ZHANG, Q.; SHORE, L.; FARRAUTO, R. J. Selective CO oxidation over a commercial PROX monolith catalyst for hydrogen fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10874 - 10880, 2012.

ZHAO, Z.; LIN, X.; JIN, R.; DAI, Y.; WANG, G. High catalytic activity in CO PROX reaction of low cobalt-oxide loading catalysts supported on nano-particulate CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides. *Catalysis Communications*, n. 12, p. 1448 - 1451, 2011.

ZHOU, R.; JIANG, X.; MAO, J.; ZHENG, X. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 162, p. 213 - 222, 1997.

ZHOU, S.; YUAN, Z.; WANG, S. Selective CO oxidation with real methanol reformat over monolithic Pt group catalysts: PEMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 31, p. 924 - 933, 2006.

ZHU, K., YUE, B., ZHOU, W., HE, H. Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15. *Chemical Communications*, p. 98 - 99, 2003.