



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

**LUIZ HENRIQUE DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE COBRE E  
CÉRIO MODIFICADOS COM SAMÁRIO PARA A REAÇÃO DE CO-  
PROX**

**Salvador  
2015**

**LUIZ HENRIQUE DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE COBRE E  
CÉRIO MODIFICADOS COM SAMÁRIO PARA A REAÇÃO DE CO-  
PROX**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

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

**Salvador  
2015**

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Silva, Luiz Henrique da

Desenvolvimento de catalisadores de óxido de cobre e cério modificados com samário para a reação de CO-PROX. / Luiz Henrique da Silva. - 2015.  
105 f. : Il.

Inclui anexo

Orientadora: Profª. Drª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.  
Dissertação(mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,  
Salvador, 2015

1. Catalisadores. 2. Óxido de cobre. 3. Óxidos de cério. 4. Samário. 5. Hidrogênio.  
6.Células a combustível. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade  
Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395


CDU – 544.47

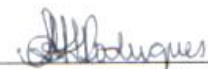
TERMO DE APROVAÇÃO


LUIZ HENRIQUE DA SILVA

“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE COBRE E CÉRIO  
MODIFICADOS COM SAMÁRIO PARA A REAÇÃO DE CO-PROX”

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

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel Santos Varela   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lilian Maria Tosta Simplicio   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Daniela Zanchet   
Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual de Campinas

Salvador, 29 de junho de 2015.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Professora Maria do Carmo Rangel, pela orientação e pela oportunidade de crescimento profissional.

A meus pais, Hélio e Rosângela, pela educação e apoio que me deram ao longo dessa jornada.

A meu irmão, Paulo, pelo companheirismo e momentos de diversão.

À minha namorada, Sarah, pelo amor e carinho dedicado e por ter me dado força nos momentos em que mais precisei.

À Professora Daniela Zanchet e o estudante Diego Carvalho, da Universidade de Campinas, pelos experimentos de avaliação catalítica.

Ao Professor Marcio Nascimento e o técnico Valdinei Martins, da Escola Politécnica - UFBA, pelos experimentos de difração de raios X.

A todos do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT), da Universidade Federal da Bahia.

A todos os amigos do Instituto de Química, em especial à Analouise, Gilvan e Renato, que estão comigo desde o início da graduação.

A todos os amigos do Diretório Acadêmico de Química, em especial a Fabiano, que acabou assumindo diversas tarefas com o meu afastamento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos concedida.

Muito obrigado a todos que contribuíram.

## RESUMO

Nos últimos anos, as células a combustível têm atraído cada vez mais atenção, em todo o mundo, por causa da sua habilidade de produzir energia de forma limpa e eficiente. Quando alimentados com hidrogênio, esses dispositivos produzem apenas água e não emitem nenhum poluente. Entre os diversos tipos de células a combustível, as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) são as mais adequadas para aplicações móveis. Entretanto, o hidrogênio é obtido principalmente através da reforma a vapor do gás natural e, então, contém quantidades baixas de monóxido de carbono (0,5-2,0%), que são suficientes para envenenar os eletrodos de platina das células do tipo PEMFC. Visando a obter catalisadores mais eficientes para essa reação, neste trabalho, foi estudado o efeito do samário nas propriedades de catalisadores baseados em óxidos de cobre e de cério. Os catalisadores baseados em cobre, cério e samário ( $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ), com composições diferentes ( $x = 0,0; 0,10; 0,20$  e  $0,50$ ), 25 % em mol de Cu, foram preparados através de precipitação simultânea, utilizando hidróxido de sódio como agente precipitante. As amostras foram caracterizadas por análise química elementar, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medidas de área superficial específica e de porosidade, espectroscopia Raman e redução à temperatura programada. Os catalisadores foram avaliados na oxidação preferencial do monóxido de carbono na faixa de temperatura entre 50 e 250 °C. Observou-se que o samário foi incorporado na rede da céria e que a sua adição não causou variação na área superficial específica dos catalisadores, exceto na amostra contendo o teor mais alto de samário. Além disso, o samário não melhorou a atividade catalítica, um fato que foi associado com a diminuição do teor de cério nos catalisadores, diminuindo a interface entre as partículas de óxido de cobre e óxido de cério, onde ocorre a reação. A adição de dióxido de carbono (10 % mol) ao meio reacional causou uma diminuição da conversão do monóxido de carbono, provavelmente devido ao bloqueio dos sítios; entretanto, a seletividade, não variou. O catalisador mais promissor foi aquele com 20% mol de samário, que mostrou a seletividade a dióxido de carbono mais elevada.

Palavras chave: células a combustível, CO-PROX, cobre, cério e samário, hidrogênio.

## ABSTRACT

In last years, fuel cells have attracted increasing attention worldwide because of their ability in producing efficient and clean energy. When fed with hydrogen, these devices produce only water and emit no pollutant. Among the several kinds of fuel cells, the proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are especially suitable for mobile applications. However, hydrogen is mainly obtained by steam reforming of natural gas and then contains low amounts of carbon monoxide (0.5-2.0%), which are enough to poison the platinum electrodes of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In order to overcome this drawback, the preferential oxidation of carbon monoxide (CO-PROX) in the presence of an excess of hydrogen is an effective way for removing carbon monoxide up to amounts lower than 1 ppm. Aiming to find efficient catalysts for this reaction, the effect of samarium on the properties of catalysts based on copper oxides and cerium was studied in this work. Catalysts based on copper, cerium and samarium ( $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) with different compositions ( $x = 0.0, 0.10, 0.20$  and  $0.50$ ) and 25 mol% Cu were prepared, by simultaneous precipitation using sodium hydroxide as the precipitant. The samples were characterized by elemental chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area and porosity measurements, Raman spectroscopy and temperature programmed reduction. The catalysts were evaluated in the preferential oxidation of carbon monoxide in the temperature range of 50 to 250 °C. It was observed that samarium was incorporated into ceria lattice and that its addition caused no change in the specific surface area, except for the samarium-richest sample. In addition, samarium did not improve the catalytic activity, a fact that was associated with the decrease of cerium content, decreasing the interface between copper oxide and cerium oxide, where the reaction occurs. The selectivity to carbon dioxide changed due to samarium depending on its amount. The addition of carbon dioxide (10% mole) to the reaction medium caused a decrease in carbon monoxide conversion, probably due to the sites blockage; however, the selectivity did not change. The most promising catalyst was that with 20% mole of samarium, which showed the highest selectivity to carbon dioxide.

Keywords: Fuel cells, CO-PROX, copper, cerium and samarium, hydrogen.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Dados mundiais da (a) oferta de energia primária, (b) da geração de eletricidade e (c) das emissões de CO<sub>2</sub> por fonte de energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2012)..... 18
- Figura 2.2. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WANG *et al.*, 2011). .....21
- Figura 2.3. a) Conversão do monóxido de carbono e b) seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de óxidos mistos de cobre, cério e zircônio (MORETTI *et al.*, 2015).....26
- Figura 2.4. Conversão do monóxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de ouro suportado em óxido de cério dopado com praseodímio. Amostras: AuCe (\*), Au5PrCeIM (■), Au10PrCeIM (●), Au5PrCeME (▲) e Au10PrCeME (▼) (ILIEVA *et al.*, 2014).....26
- Figura 2.5. Seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de ouro suportado em óxido de cério dopado com praseodímio. Amostras: AuCe (\*), Au5PrCeIM (■), Au10PrCeIM (●), Au5PrCeME (▲) e Au10PrCeME (▼) (ILIEVA *et al.*, 2014).....27
- Figura 2.6. Efeito do parâmetro  $\lambda$  na (a) conversão do monóxido de carbono sobre o catalisador Au/CeCu/Al e na (b) seletividade do catalisador a dióxido de carbono durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono (REINA *et al.*, 2015).....29
- Figura 2.7. Efeito do parâmetro  $\lambda$  sobre no catalisador AlCe<sub>s</sub>Cu<sub>s</sub>: a) Conversão do CO, b) Seletividade ao CO<sub>2</sub> (MORETTI *et al.*, 2009).....30



Figura 2.8. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/CeO <sub>2</sub> , durante a reação de CO-PROX (JARDIM <i>et al.</i> , 2014).....	31
Figura 2.9. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador Au/CeO <sub>2</sub> , durante a reação de CO-PROX (JARDIM <i>et al.</i> , 2014).....	32
Figura 2.10. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/0,7CeO <sub>2</sub> -0,3Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , durante a reação de CO-PROX (JARDIM <i>et al.</i> , 2014).....	32
Figura 2.11. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador Au/0,7CeO <sub>2</sub> -0,3Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , durante a reação de CO-PROX (JARDIM <i>et al.</i> , 2014).....	33
Figura 2.12. Efeito da velocidade espacial sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/CeCu/Al (REINA <i>et al.</i> , 2015).....	34
Figura 2.13. Efeito da velocidade espacial sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador Au/CeCu/Al (REINA <i>et al.</i> , 2015).....	35
Figura 2.14. Conversão do monóxido de carbono versus velocidade espacial em diferentes temperaturas sobre: (a) catalisador 0,01 Pt/ 2,03 CuO/ 97,96 CeO <sub>2</sub> ; (b) catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO <sub>2</sub> e (c) catalisador 0,03 Pt/ 5,83 CuO/ 94,14CeO <sub>2</sub> em % m/m. Composição da corrente: 0.5% CO, 0.5% O <sub>2</sub> , 41% H <sub>2</sub> , 58% N <sub>2</sub> (LANG <i>et al.</i> , 2012).....	36
Figura 2.15. Seletividade a dióxido de carbono e a oxigênio versus velocidade espacial em diferentes temperaturas sobre o catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO <sub>2</sub> em % m/m (LANG <i>et al.</i> , 2012).....	37

Figura 2.16. Modelo reacional da oxidação do monóxido de carbono e do hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> em misturas ricas em hidrogênio (LEE e KIM, 2008)... 52

Figura 4.1. Espectros FTIR das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm. na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. ..... 66

Figura 4.2. Estruturas de ancoramento de diferentes espécies de carbonato sobre o óxido de cério (BINET *et al.*, 1999). ..... 67

Figura 4.3. Difractogramas de raios X das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm. .... 68

Figura 4.4. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm. 73

Figura 4.5. Curvas de distribuição de diâmetro de poro das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm. .... 75

Figura 4.6. Espectros Raman na região de 350 a 700 cm<sup>-1</sup> das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) excitadas por laser em 532 nm: a) Ce; b) CuCe, c) CuCeSm10; d) CuCeSm20, e) CuCeSm50 e f) Sm. .... 78

Figura 4.7. Perfis de TPR das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50): a) Ce; b) CuCe, c) CuCeSm10; d) CuCeSm20, e) CuCeSm50 e f) Sm.....80

Figura 4.8. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade ao dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores baseados em óxido de cobre (CuCe) e óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50): (■) CuCe; (●) CuCeSm10; (▲) CuCeSm20 e (▼) CuCeSm50. ....84

Figura 4.9. Curvas de a) conversão do monóxido de carbono e b) seletividade ao CO<sub>2</sub> em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre o catalisador CuCeSm10. ....86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Tipos de células a combustível (WENDT et al., 2000) .....	20
Tabela 2.2. Desempenho de catalisadores de platina empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{C_{Omax}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono; $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.....	40
Tabela 2.3. Catalisadores de ouro empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{C_{Omax}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono; $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.....	42
Tabela 2.4. Catalisadores baseados em cobre e cério empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{C_{Omax}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono; $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.....	46
Tabela 3.1. Características e procedências dos reagentes empregados na preparação e caracterização dos catalisadores. ....	53
Tabela 3.2. Características e procedência dos gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores. ....	54
Tabela 3.3. Nomenclatura e grau de substituição pelo samário das amostras preparadas. ....	55
Tabela 3.4. Valores calculados de massa e quantidade de matéria dos sais precursores, empregados no preparo das amostras.....	56
Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar dos catalisadores contendo cobre e cério ou cobre, cério e samário. ....	64

Tabela 4.2. Distâncias interplanares calculadas das Amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e distância interplanar do óxido de cério (ICSD *collection code* 72155) e óxido de samário (ICSD *collection code* 40475)..... 69

Tabela 4.3. Parâmetro de rede (a) e tamanho médio do cristal (t) da fase fluorita obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm)..... 72

Tabela 4.4. Propriedades texturais das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm), calculadas através das isotermas de adsorção de nitrogênio. .... 76

Tabela 4.5. Faixa de temperatura de redução, consumo de hidrogênio e grau de redução referentes a redução do óxido de cobre. .... 83

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	15
1.2 OBJETIVOS .....	17
<b>1.2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
2.1 O HIDROGÊNIO E AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	18
<b>2.1.1 Purificação do hidrogênio para uso em PEMFC.....</b>	<b>22</b>
2.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO (CO-PROX) .....	24
<b>2.2.1 Efeito da temperatura sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 Efeito da composição da carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX.....</b>	<b>28</b>
2.2.2.1 Efeito da razão CO/O <sub>2</sub> da carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX.....	28
2.2.2.2 Efeito da presença de H <sub>2</sub> O e/ou CO <sub>2</sub> na carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX.....	31

<b>2.2.3 Efeito da velocidade espacial sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA REAÇÃO DE CO-PROX EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.1 Catalisadores baseados em metais nobres empregados na reação de CO-PROX .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.2 Catalisadores baseados em cobre e cério empregados na reação de CO-PROX .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4 MECANISMOS DA REAÇÃO DE CO-PROX EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO SOBRE CATALISADORES DE COBRE E CÉRIO .....</b>	<b>49</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 REAGENTES UTILIZADOS .....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>54</b>
<b>3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>56</b>
<b>3.3.1 Fluorescência de raios X .....</b>	<b>56</b>
<b>3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....</b>	<b>57</b>
<b>3.3.3 Difração de raios X.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3.4 Análise textural por fisissorção de nitrogênio .....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.5 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>59</b>

<b>3.3.6 Redução à temperatura programada</b> .....	<b>59</b>
3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO .....	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	63
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	65
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	67
4.4 ANÁLISE TEXTURAL POR FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	72
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	77
4.6 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA .....	79
4.7 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO .....	82
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>87</b>
<b>6 PERSPECTIVAS</b> .....	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>90</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>102</b>



# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia, resultante de atividades humanas, tem provocado o esgotamento de combustíveis fósseis, além de diversos problemas ambientais, tais como o aquecimento global. Diante disto, tem-se buscado fontes de energia limpas e sustentáveis. Entre as varias alternativas, o hidrogênio tem-se mostrado como um combustível promissor para substituir aqueles de origem fóssil, pois é fonte de energia limpa que não provoca danos ao meio ambiente (AUTHAYANUN *et al.*, 2011).

O hidrogênio é um combustível especialmente adequado às células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que produzem eletricidade a partir de hidrogênio e oxigênio. Uma vez que não existe infraestrutura bem estabelecida referente ao emprego de hidrogênio, como combustível, os atuais esforços estão se concentrando em extrair hidrogênio a partir de combustíveis fósseis no ponto de uso, empregando reações químicas em série em um processador de combustível (FP, *Fuel Processor*) (WANG *et al.*, 2011; GÖKALILER *et al.*, 2013).

Entre os diversos tipos de células a combustível, aquelas de membrana de troca protônica (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) são consideradas como o tipo mais promissor, em aplicações em que se requerem pequenos geradores de energia. Entretanto, esses dispositivos empregam catalisadores de platina que são facilmente envenenados por pequenas quantidades ( $\geq 10$  ppm) de monóxido de carbono, o que constitui uma barreira na sua comercialização, uma vez que as reações de reforma de hidrocarbonetos (a via mais empregada para obter hidrogênio) produzem quantidades consideráveis de monóxido de carbono. Vários processos podem ser utilizados para superar esse problema, mas a oxidação preferencial de monóxido de carbono (CO-PROX, *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide*) em presença de excesso de hidrogênio é uma via eficaz na remoção de monóxido de carbono em células a combustível, tanto em aplicações estáticas como móveis, podendo reduzir a concentração de monóxido de carbono a valores

inferiores a 1 ppm (WANG *et al.*, 2011; ARAUJO *et al.*, 2012). Por outro lado, o projeto e desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação de CO-PROX, para aplicações em PEMFC, ainda é um desafio, uma vez que eles devem ser altamente seletivos e estáveis numa ampla faixa de temperaturas e tolerantes a dióxido de carbono e água (ARANGO-DÍAZ *et al.*, 2014).

Vários sistemas catalíticos baseados em metais nobres (ouro, platina, rutênio) tem sido propostos para a reação de CO-PROX, conduzida em células do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*). Entre eles, aqueles baseados em óxidos de cobre e cério (CuO-CeO<sub>2</sub>) tornaram-se os catalisadores alternativos mais atrativos, devido às suas altas atividades e seletividades, comparáveis aos catalisadores de metais nobres, à sua alta estabilidade térmica e ao seu baixo custo (REYES-CARMONA *et al.*, 2011). O elevado desempenho do sistema CuO-CeO<sub>2</sub> tem sido atribuído à sua atividade oxidativa devido às propriedades redox do suporte (óxido de cério ou céria, CeO<sub>2</sub>). Além disso, as propriedades redox da céria podem ser ainda mais melhoradas pela dopagem com cátions com os quais ela forma soluções sólidas do tipo Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (M = Zr, Ti, Sn e outros), que aumentam as vacâncias de oxigênio na rede do suporte, devido à alta mobilidade de oxigênio na solução sólida formada (IGLESIAS-GONZÁLEZ *et al.*, 2014).

Considerando esses aspectos, este trabalho visa a desenvolver catalisadores mais eficientes, baseados em óxidos de cobre e cério, para a oxidação preferencial do monóxido de carbono. Neste caso, foi estudado o efeito da adição do íon samário (Sm<sup>3+</sup>) nas propriedades de catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério (CuO-CeO<sub>2</sub>).

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério, modificados com samário ( $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ), que sejam ativos e seletivos na purificação de hidrogênio para células a combustível através da reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em presença de hidrogênio (CO-PROX).

### 1.2.2 Objetivos Específicos

1.2.2.1 Avaliar o efeito da presença e do teor de samário nas propriedades dos catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, destinados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em presença de hidrogênio (CO-PROX).

1.2.2.2 Avaliar o efeito da variação da temperatura de reação na atividade e na seletividade dos catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (CO-PROX).

1.2.2.3 Avaliar o efeito da presença de dióxido de carbono na atividade e na seletividade dos catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de hidrogênio (CO-PROX).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O HIDROGÊNIO E AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Durante o século XX e início do século XXI, o consumo de energia no mundo aumentou continuamente, devido ao crescimento global da população e dos padrões de vida. A Figura 2.1 apresenta dados mundiais da oferta de energia primária, geração de eletricidade e as emissões de dióxido de carbono por fonte de energia. Pode-se observar que cerca de 80% da oferta mundial de energia primária são provenientes de combustíveis fósseis. Nota-se, também, que cerca de 70% da energia elétrica gerada em todo mundo são decorrentes da utilização de combustíveis fósseis. Dessa forma, as emissões de dióxido de carbono têm sido principalmente, resultantes do uso de combustíveis fósseis (ACAR E DINCER, 2014).

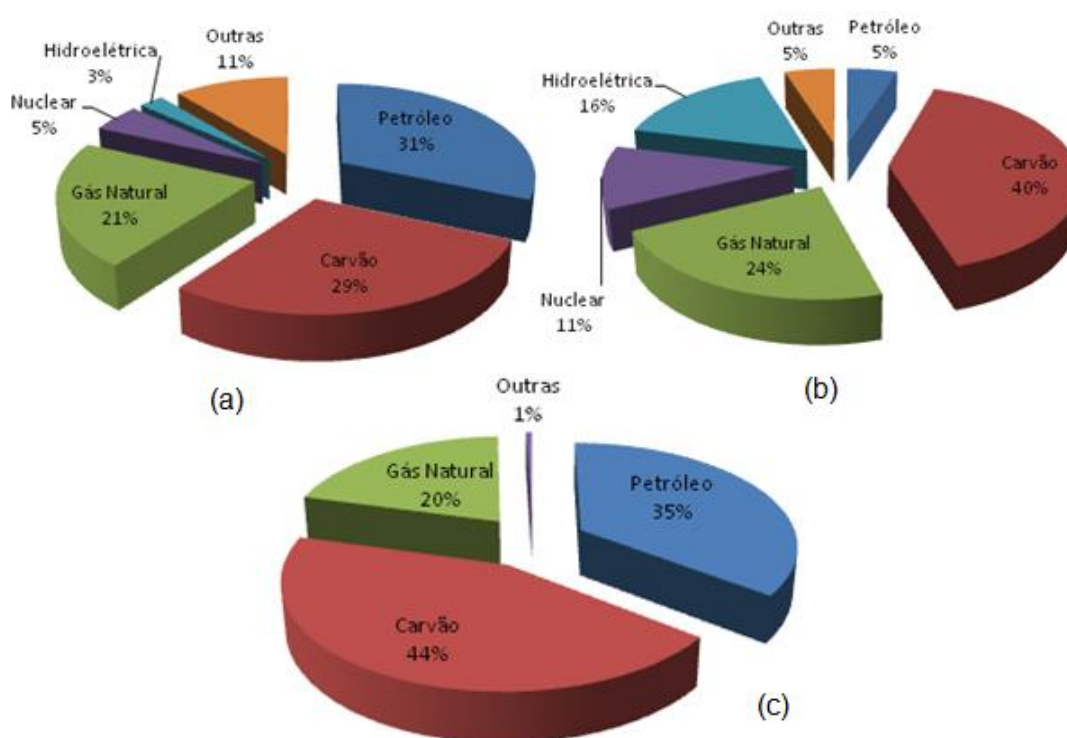


Figura 2.1. Dados mundiais da (a) oferta de energia primária, (b) da geração de eletricidade e (c) das emissões de CO<sub>2</sub> por fonte de energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2012).

Ao longo dos anos, o aumento do consumo de energia, resultante de atividades humanas, tem provocado o esgotamento de combustíveis fósseis e vários problemas ambientais, como o aquecimento global. Diante disto, tem-se buscado fontes de energia limpas e sustentáveis que possam suprir a demanda e, ao mesmo tempo, garantir a preservação do meio ambiente. Entre elas, o hidrogênio destaca-se como um combustível alternativo promissor, sendo considerado o substituto dos combustíveis fósseis, pois é fonte de energia limpa que não provoca danos ao meio ambiente (AUTHAYANUN *et al.*, 2011).

O hidrogênio é o mais leve, mais simples e mais abundante de todos os elementos químicos no universo. No entanto, encontra-se apenas em combinação com outros elementos, principalmente com oxigênio em água e com carbono, nitrogênio e oxigênio em materiais vivos e combustíveis fósseis (DE-LEÓN ALMARAZ *et al.*, 2013). Uma vez que ainda não se dispõe de uma infraestrutura de hidrogênio bem estabelecida, os atuais esforços estão se concentrando em extrair hidrogênio a partir de hidrocarbonetos no ponto de uso, empregando reações químicas em série em um processador de combustível (FP, *Fuel Processor*). Nas células a combustível, o hidrogênio assim formado é, então, combinado com oxigênio sem gerar dióxido de carbono, sendo a água o único subproduto (GÖKALILER *et al.*, 2013; DE-LEÓN ALMARAZ *et al.*, 2013).

As células a combustível são dispositivos de conversão de energia química em energia elétrica por meio da geração de uma corrente. A energia gerada pode ser utilizada tanto em aplicações móveis (automóveis) como estacionárias (baterias recarregáveis). As células a combustível apresentam eficiências mais elevadas (geralmente 40 - 60%) em relação àquela dos motores à combustão (20 - 35%) (KRUMPELT *et al.*, 2002; SONG, 2002). As células a combustível que operam com hidrogênio puro produzem apenas água eliminando, assim, todas as emissões de poluentes. Por outro lado, as emissões provenientes de um sistema de célula de combustível que opera com hidrocarbonetos, oriundos de fonte renováveis, serão determinadas pelo tratamento dos gases de escape, que podem ainda ser queimados, reduzindo as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, em níveis de traços (KRUMPELT *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2011).

A célula a combustível foi inventada por sir William Grove no século XIX. Na época, as fontes primárias de energia eram abundantes, irrestritas e de baixo custo; portanto, não havia motivação para um desenvolvimento significativo desses dispositivos. No entanto, a crescente preocupação em relação ao impacto negativo da emissão de poluentes no meio ambiente, resultante da utilização de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade e para a propulsão de veículos, tem sido o principal fator que vem impulsionando o desenvolvimento das células a combustível (WENDT *et al.*, 2000). A tecnologia das células a combustível tem evoluído significativamente no cenário científico mundial, nos últimos anos (FIALA *et al.*, 2015), resultando no desenvolvimento de vários tipos desses dispositivos, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tipos de células a combustível (WENDT *et al.*, 2000).

	Tipos de células a combustível	Eletrólito (espécie transportadora)	Temperatura de operação	Aplicações
Células de baixa temperatura	Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60-80 °C	- Espaçonaves - Aplicações Militares
	Membrana (PEMFC)	Polímero: Náfion (H <sup>+</sup> )	80-90 °C	- Automóveis - Espaçonaves
	Ácido Fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sup>+</sup> )	160-200 °C	- Unidades estacionárias
Células de alta temperatura	Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato Fundido (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650-700 °C	- Unidades estacionárias
	Cerâmica (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sup>2-</sup> )	800-900 °C	- Unidades estacionárias

As células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) são consideradas como o tipo mais promissor quando as aplicações exigem geradores de energia de pequeno porte, usualmente móveis (WANG *et al.*, 2011). Estes dispositivos são, em geral, alimentados com

hidrogênio, operam em baixa temperatura e produzem água como único subproduto de operação. A Figura 2.2 mostra um esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons. O hidrogênio penetra através dos poros do ânodo, permeia pelo eletrólito e reage nos sítios ativos da superfície do eletrodo, liberando elétrons e formando prótons  $H^+$  (Equação 2.1). Os elétrons, liberados na oxidação do hidrogênio, circulam por meio do circuito externo até o cátodo e, ali, participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no ânodo atravessam o eletrólito chegando ao cátodo, onde reagem formando água e liberando calor por se tratar de uma reação exotérmica (Equação 2.2). A reação global, representada na Equação 2.3, é acompanhada de liberação de calor (VILLULLAS *et al.*, 2002).

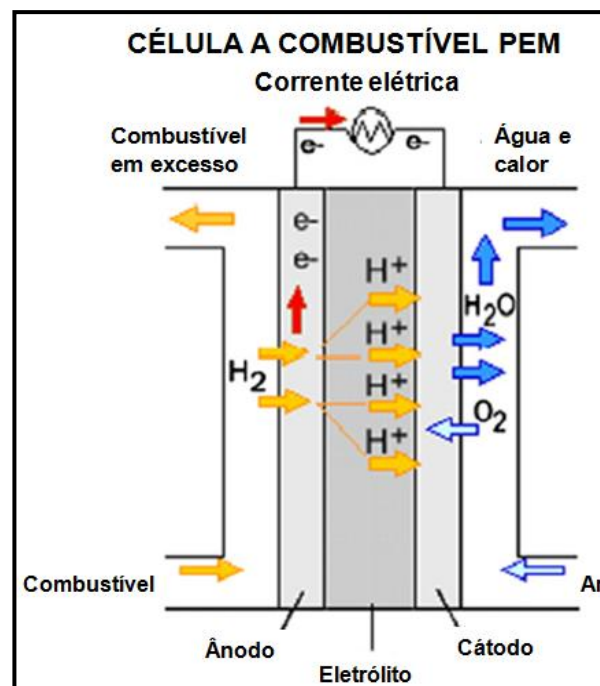
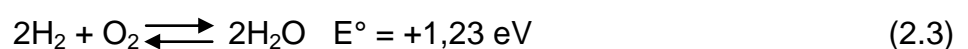
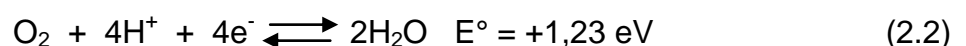


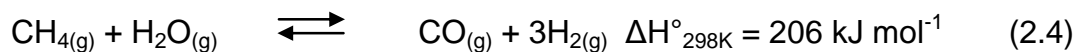
Figura 2.2. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WANG *et al.*, 2011).



Apesar de promissora como geradores de energia em aplicações de pequeno porte, esses dispositivos possuem catalisadores de platina que são facilmente envenenados por pequenas quantidades de monóxido de carbono (superiores a 10 ppm), o que constitui uma barreira na comercialização destes dispositivos. De modo geral, o hidrogênio é obtido a partir da reforma de hidrocarbonetos, que também produz quantidades consideráveis de monóxido de carbono (LAGUNA *et al.*, 2014). Diante deste problema, a obtenção de misturas ricas em hidrogênio, com quantidades inferiores a 10 ppm de monóxido de carbono, tem se tornado o foco de diversos estudos em todo o mundo, a fim de viabilizar o emprego da célula a combustível de membrana trocadoras de prótons (PARK *et al.*, 2009).

### 2.1.1 Purificação do hidrogênio para uso em PEMFC

A reforma a vapor de hidrocarbonetos (Equação 2.4), representada pela reforma a vapor do metano, tem sido amplamente utilizada na produção de hidrogênio (AUTHAYANUN *et al.*, 2014). Este processo envolve diversas etapas, incluindo a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*) (Equação 2.5), cuja finalidade é diminuir a quantidade de monóxido de carbono residual, proveniente da reação de reforma, na corrente gasosa e enriquecê-la com hidrogênio. Esta reação é uma tecnologia bem estabelecida em escala industrial e normalmente combina duas etapas em diferentes temperaturas. A primeira é conduzida em altas temperaturas, na faixa 300-400 °C (HTS, *High Temperature Shift*), favorecida pela cinética da reação enquanto a segunda ocorre em baixas temperaturas, na faixa 150-260 °C (LTS, *Low Temperatura Shift*), favorecida termodinamicamente pelo aumento da conversão, com a diminuição da temperatura (ARAÚJO *et al.*, 2000). Entretanto, a corrente gasosa produzida possui uma quantidade significativa de monóxido de carbono (0.5 - 2,0 %), que não é tolerável para aplicações na célula a combustível PEMFC (ARAÚJO *et al.*, 2012).

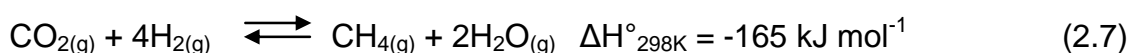
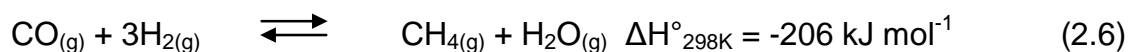




Diferentes processos podem ser empregados para remover o monóxido de carbono da corrente de hidrogênio que alimentará a célula a combustível. Dentre eles, pode-se destacar a utilização de membranas permeáveis seletivas ao hidrogênio, a metanação do monóxido de carbono e a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PARK *et al.*, 2009).

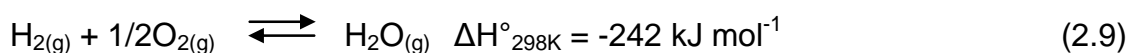
As membranas seletivas para a separação do hidrogênio mais estudadas são aquelas baseadas em paládio ou as membranas de ligas contendo paládio (PARK, 2009). O paládio possui características adequadas para a separação do hidrogênio, devido à elevada permeabilidade seletiva, propriedades mecânicas adequadas e uma elevada área superficial específica. Entretanto, embora o uso de membranas de paládio possa fornecer um suprimento de hidrogênio ultrapuro para as células a combustível, essa tecnologia envolve custos muito elevados, devido, especialmente, ao alto custo desse metal nobre (PARK *et al.*, 2009; BRUNETTI *et al.*, 2011).

O processo de metanação do monóxido de carbono se baseia na ocorrência da reação química representada pela Equação 2.6. Entretanto, a reação de metanação do dióxido de carbono (Equação 2.7) também pode ocorrer, sobretudo em temperaturas superiores a 170 °C (LEE *et al.*, 2014).



Considerando-se as vantagens e desvantagens, recentemente o processo metanação do monóxido de carbono tem sido proposto como um método alternativo atrativo para uso em células a combustível PEMFC em aplicações móveis e de pequeno porte, devido ao seu baixo custo, economia de espaço, segurança, simplicidade, fácil controle e ampla faixa de temperatura de operação. Deve-se destacar que, embora o processo de metanação não exija o uso de outro gás no sistema para reagir com o monóxido de carbono, como é o caso de outros métodos de purificação do hidrogênio, o consumo de hidrogênio através das reações de metanação reduz a eficiência do processo (DUDFIELD *et al.*, 2001; ALIHOSSEINZADEH *et al.*, 2015).

Por outro lado, a oxidação preferencial do monóxido de carbono (CO-PROX), pelo oxigênio molecular, que ocorre em presença de hidrogênio em excesso adicionado ao sistema, parece ser o método mais simples e de custo mais baixo para esta finalidade. Essa reação (Equação 2.8) deve ocorrer de forma preferencial, pois o hidrogênio também pode ser oxidado pelo oxigênio (Equação 2.9). A oxidação preferencial do monóxido de carbono ocorre sobre catalisadores seletivos na oxidação do monóxido de carbono e em condições reacionais que favoreçam apenas essa reação (MORETTI *et al.*, 2007, IGLESIAS-GONZÁLEZ *et al.*, 2014).



## 2.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO (CO-PROX)

A oxidação preferencial de monóxido de carbono em presença de excesso de hidrogênio é um método simples, que tem se mostrado cada vez mais eficiente na remoção de monóxido de carbono tanto em aplicações móveis como estacionárias, podendo reduzir a concentração de monóxido de carbono a valores inferiores a 1 ppm (WANG *et al.*, 2011; ARAUJO *et al.*, 2012). As principais reações que ocorrem no sistema são a oxidação do monóxido de carbono (Equação 2.8) e a oxidação do hidrogênio (Equação 2.9) (MORETTI *et al.*, 2007).

Outras reações também podem ocorrer na unidade de processamento da oxidação preferencial do monóxido de carbono, tais como o deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2.5) e as reações de metanação do monóxido de carbono (Equação 2.6) e do dióxido de carbono (Equação 2.7), dependendo das condições de reação empregadas e da natureza do catalisador utilizado (AYASTUY *et al.*, 2007).

Diversos parâmetros influenciam a oxidação preferencial do monóxido de carbono. Entre eles, se pode destacar a temperatura do reator, a razão CO/O<sub>2</sub>

empregada, a velocidade espacial e a presença de água e/ou dióxido de carbono no sistema (MORETTI *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2010; JARDIM *et al.*, 2014).

### **2.2.1 Efeito da temperatura sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX**

A faixa de temperatura empregada na CO-PROX varia entre 25 e 200 °C, embora a temperatura ótima de operação esteja entre 25 e 120 °C, ou seja, na temperatura de funcionamento das células a combustível do tipo PEM (WÖRNER *et al.*, 2003). De modo geral, quando são empregadas baixas temperaturas, a oxidação do monóxido de carbono ocorre preferencialmente em relação à oxidação do hidrogênio (LAGUNA *et al.*, 2013). O aumento de temperatura ocasiona um aumento da velocidade da reação de oxidação do hidrogênio, levando a uma diminuição na seletividade a dióxido de carbono. Isto indica um valor mais elevado da energia de ativação da oxidação do hidrogênio quando comparado com aquele da oxidação do monóxido de carbono (LEE e KIM, 2008). Essa observação foi confirmada pelos cálculos dos valores das energias de ativação a partir dos dados obtidos empregando um catalisador de platina suportada em céria (Pt/CeO<sub>2</sub>), obtendo-se o valor de  $103 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  na oxidação do monóxido de carbono e  $159 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$  na oxidação do hidrogênio (AYASTUY *et al.*, 2006).

A faixa de temperatura em que a oxidação do monóxido de carbono é preferencial, em relação à oxidação do hidrogênio, depende da composição do catalisador utilizado. Empregando catalisadores de óxidos mistos de cobre, cério e zircônio, MORETTI e colaboradores (2015), por exemplo, observaram (Figura 2.3) que a conversão de monóxido de carbono aumentava com a temperatura, até 190 °C, enquanto a seletividade ao dióxido de carbono diminuía a partir de 120 °C. Por outro lado, empregando catalisadores de ouro suportado em óxido de cério dopado com praseodímio, ILIEVA e colaboradores (2014) observaram (Figura 2.4 e 2.5) diferentes comportamentos nas conversões do monóxido de carbono. Quando se utilizou catalisadores preparados por microemulsão, houve um aumento da conversão até 180 °C, enquanto a seletividade ao dióxido de carbono decresceu

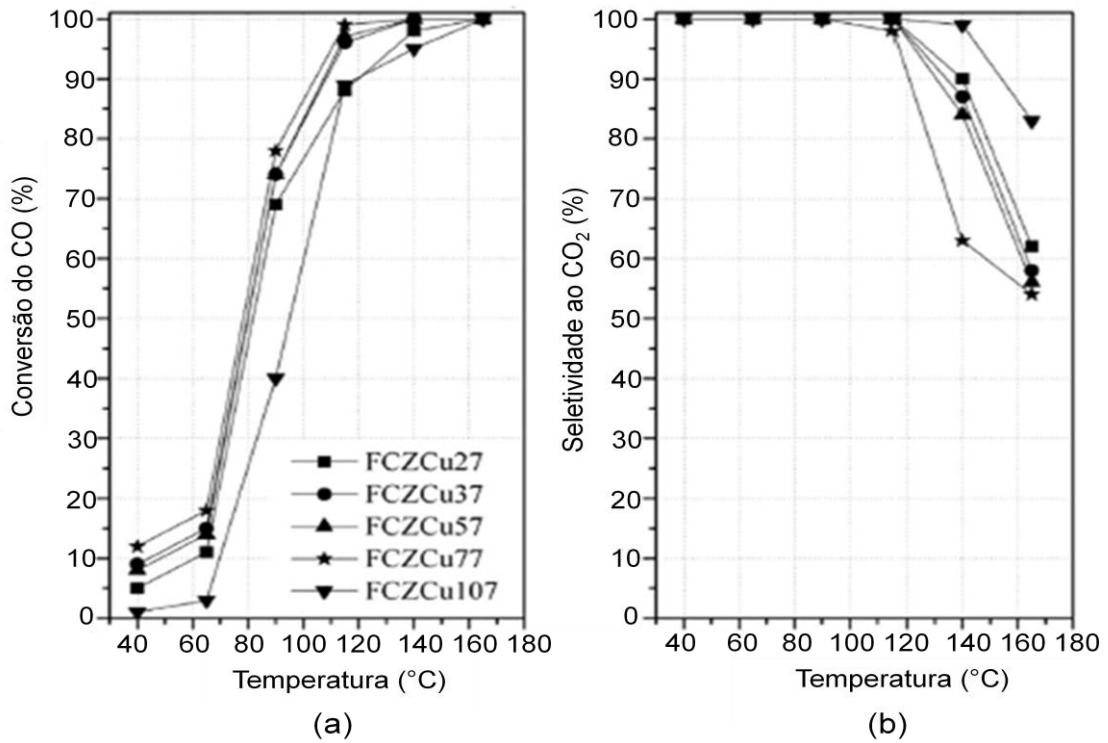


Figura 2.3. (a) Conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de óxidos mistos de cobre, cério e zircônio (MORETTI *et al.*, 2015).

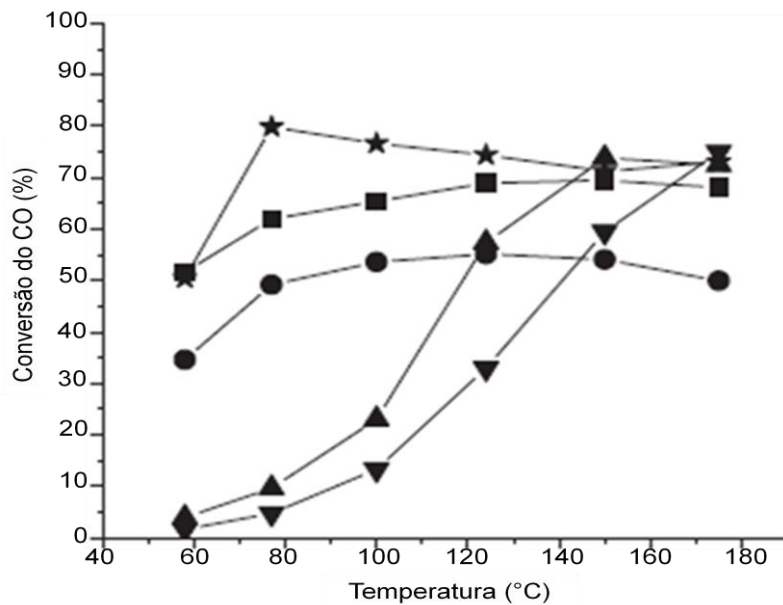


Figura 2.4. Conversão do monóxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de ouro suportado em óxido de cério dopado com praseodímio. Amostras: AuCe (\*), Au5PrCeIM (■), Au10PrCeIM (●), Au5PrCeME (▲) e Au10PrCeME (▼) (ILIEVA *et al.*, 2014).

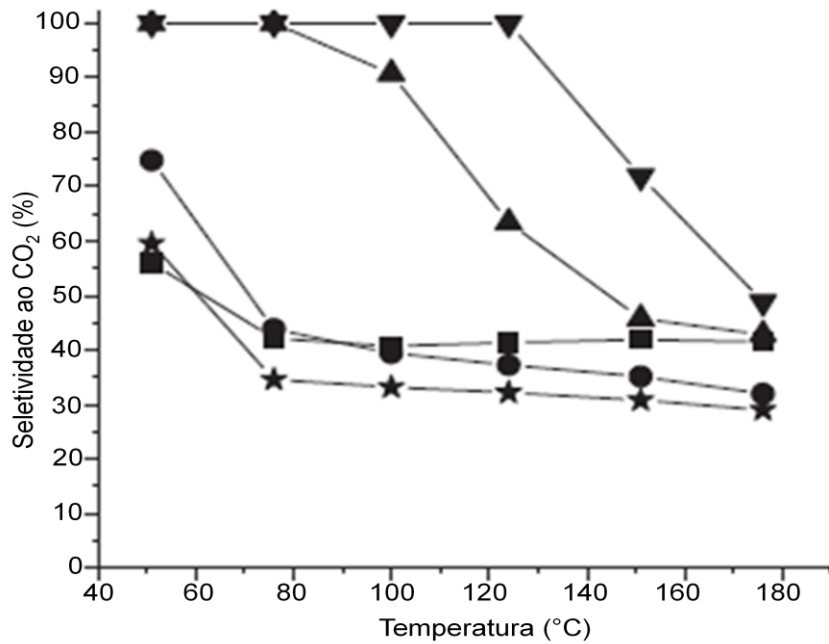


Figura 2.5. Seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de ouro suportado em óxido de cério dopado com praseodímio. Amostras: AuCe (\*), Au5PrCeIM (■), Au10PrCeIM (●), Au5PrCeME (▲) e Au10PrCeME (▼) (ILIEVA *et al.*, 2014).

com o aumento da temperatura a partir de 80 °C. Por outro lado, empregando catalisadores preparados por impregnação, notou-se um aumento na conversão de monóxido de carbono até 120 °C, que diminuiu com o aumento adicional de temperatura, enquanto que a seletividade ao dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura, a partir de 60 °C.

## 2.2.2 Efeito da composição da carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX

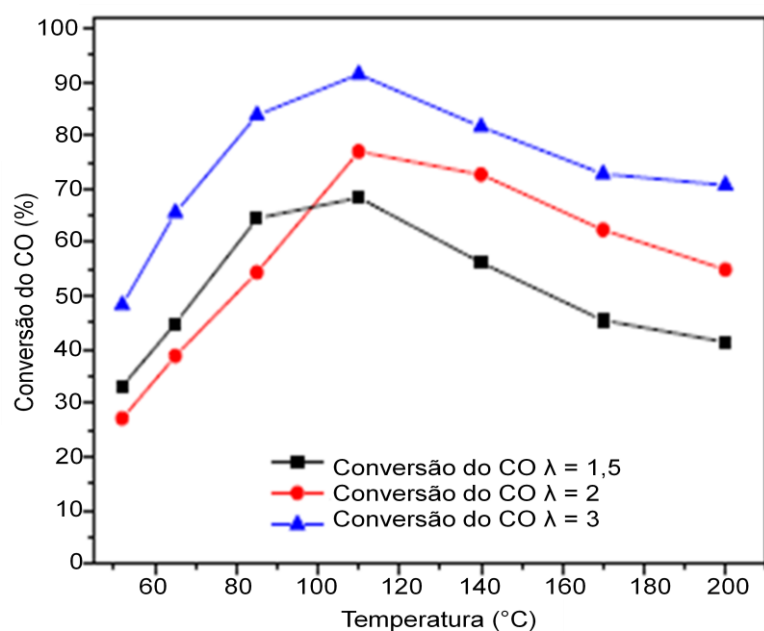
### 2.2.2.1 Efeito da razão CO/O<sub>2</sub> da carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX

Conforme observado na equação da reação de oxidação (Equação 2.8), a razão estequiométrica entre o monóxido de carbono e oxigênio é CO/O<sub>2</sub> = 2. Entretanto, a atividade dos catalisadores pode ser aumentada, variando-se os parâmetros da reação, como por exemplo, a razão CO/O<sub>2</sub>. Está bem estabelecido (MORETTI *et al.*, 2009; AYASTUY *et al.*, 2006) que a conversão de monóxido de carbono diminui com a diminuição do parâmetro  $\lambda$ , denominado “fator de excesso de oxigênio”. Este fator relaciona as quantidades de oxigênio e monóxido de carbono no sistema através da Equação 2.10, em que  $n_{O_2}^{in}$  e  $n_{CO}^{in}$  são as quantidades molares de oxigênio e de monóxido de carbono na alimentação, respectivamente. Se  $\lambda = 1$ , as concentrações de oxigênio e monóxido de carbono obedecem à razão estequiométrica CO/O<sub>2</sub>= 2, referente à oxidação do monóxido de carbono (Equação 2.8); se  $\lambda > 1$ , há um excesso de oxigênio e, se  $\lambda < 1$ , há um déficit de oxigênio.

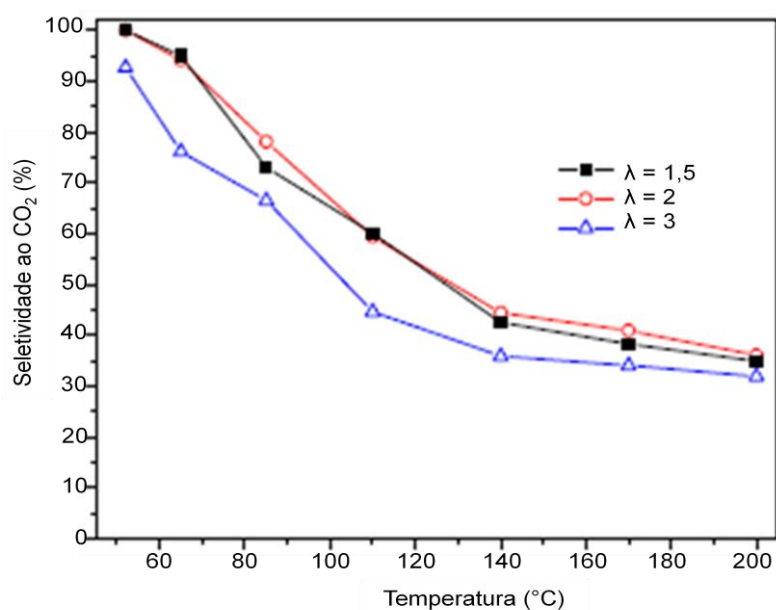
$$\lambda = 2 \times \frac{n_{O_2}^{in}}{n_{CO}^{in}} \quad (2.10)$$

O excesso de oxigênio no sistema, entretanto, não afeta apenas a conversão do monóxido de carbono, mas também a seletividade a dióxido de carbono. Isto foi ilustrado por Reina e colaboradores (2015), em seu estudo utilizando catalisadores baseados em ouro, cobre, cério e alumínio, em que foi investigada a influência do parâmetro  $\lambda$  na conversão do monóxido de carbono e seletividade ao dióxido de carbono (Figura 2.6). Foi observado que a conversão do monóxido de carbono aumentava com o excesso de oxigênio, enquanto havia uma diminuição na seletividade a dióxido de carbono. Além disso, foi observada uma diminuição da conversão de monóxido de carbono com o aumento da temperatura acima de 110

°C. Em alguns casos, esses fatos foram atribuídos ao favorecimento da oxidação do hidrogênio devido ao excesso de oxigênio (MARIÑO *et al.*, 2005).



(a)



(b)

Figura 2.6. Efeito do parâmetro  $\lambda$  na (a) conversão do monóxido de carbono sobre o catalisador Au/CeCu/Al e na (b) seletividade do catalisador a dióxido de carbono durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono (REINA *et al.*, 2015).

Em outros trabalhos, também foram realizados estudos utilizando excesso de oxigênio. Moretti e colaboradores (2009), por exemplo, em seu estudo utilizando

catalisadores de óxidos mesoporosos baseados em alumínio, cobre e cério, investigaram a influência do excesso de oxigênio (Figura 2.7). Eles observaram que, ao se utilizar oxigênio em excesso, foram obtidas conversões superiores de monóxido de carbono em temperaturas abaixo de 100 °C, enquanto a seletividade não sofreu influência do excesso de oxigênio.

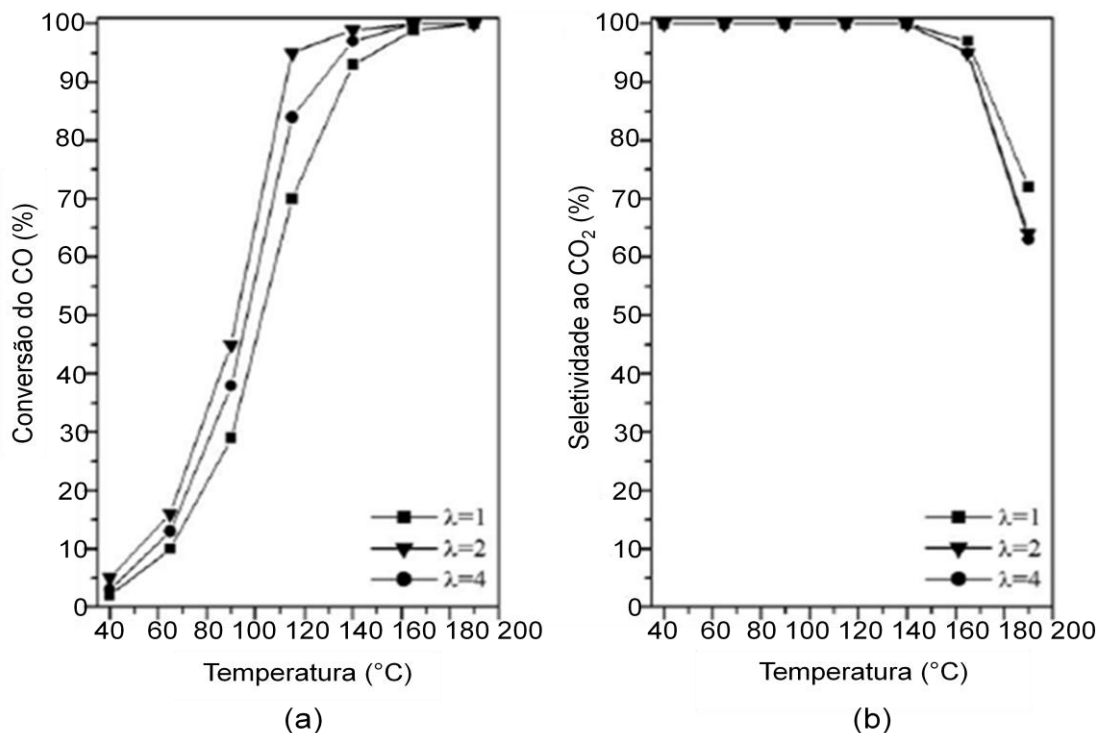


Figura 2.7. Efeito do parâmetro  $\lambda$  sobre no catalisador  $\text{AlCe}_s\text{Cu}_s$ : (a) Conversão do CO, (b) Seletividade ao  $\text{CO}_2$  (MORETTI *et al.*, 2009).

Dessa forma, a razão  $\text{CO}/\text{O}_2$  é outro parâmetro que influencia a atividade e a seletividade do catalisador na oxidação preferencial do monóxido de carbono. O uso de um excesso de oxigênio favorece a oxidação do monóxido de carbono, elevando a conversão dessa substância; entretanto, a oxidação do hidrogênio pode ser também favorecida, o que leva a diminuição da seletividade ao dióxido de carbono.



### 2.2.2.2 Efeito da presença de H<sub>2</sub>O e/ou CO<sub>2</sub> na carga reacional sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX

Na maioria dos estudos realizados sobre a reação de CO-PROX, foi utilizada uma mistura gasosa contendo monóxido de carbono, oxigênio, hidrogênio e um gás inerte. No entanto, este gás não representa a mistura reacional real de um reformador, em que existe, também, certa quantidade de dióxido de carbono e água, na corrente de alimentação. Dessa forma, diversos estudos têm considerado o efeito desses gases sobre o desempenho dos catalisadores, na reação de CO-PROX. Jardim e colaboradores (2014), por exemplo, estudaram catalisadores de ouro suportado em céria ou em céria dopada com nióbia e avaliaram a influência da presença de dióxido de carbono e/ou água, sobre a conversão do monóxido de carbono, como mostrado nas Figuras 2.8 a 2.11. Observou-se uma diminuição da conversão com a adição de dióxido de carbono e/ou água na corrente de alimentação, sobre ambos os catalisadores, sendo este efeito mais pronunciado no caso do sólido baseado em óxido de cério puro. Este efeito negativo pode ser devido a uma adsorção competitiva dos sítios ativos e/ou à formação de grupos carbonato na superfície do catalisador. Além disso, pode-se notar que a presença de água, em temperaturas elevadas (> 83 °C), não afetou a atividade de ambos os catalisadores.

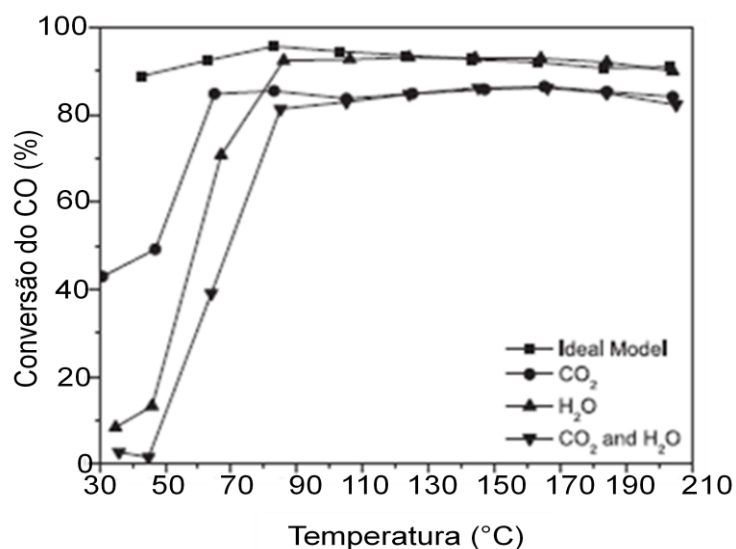


Figura 2.8. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/CeO<sub>2</sub>, durante a reação de CO-PROX (JARDIM *et al.*, 2014).

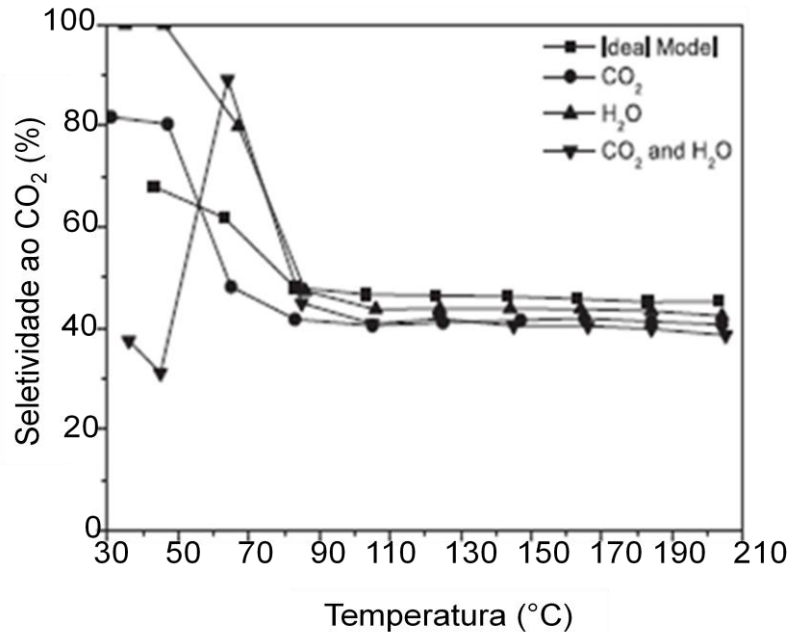


Figura 2.9. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador Au/CeO<sub>2</sub>, durante a reação de CO-PROX (JARDIM *et al.*, 2014).

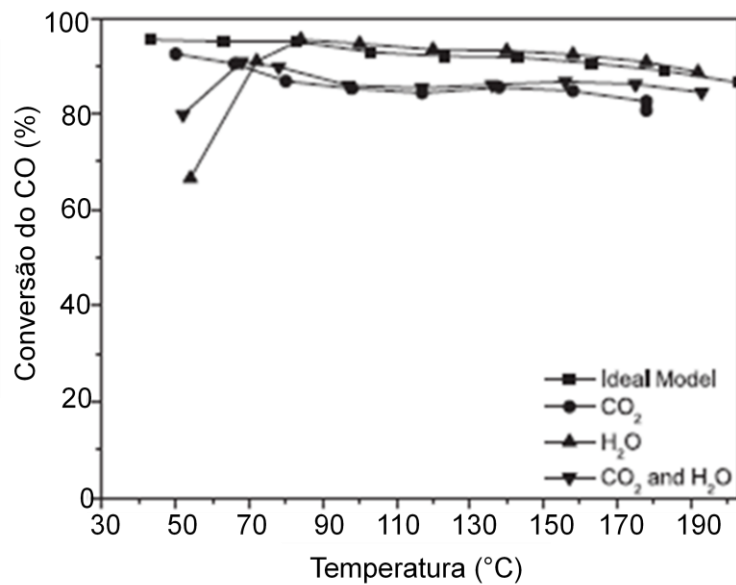


Figura 2.10. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/0,7CeO<sub>2</sub>-0,3Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durante a reação de CO-PROX (JARDIM *et al.*, 2014).

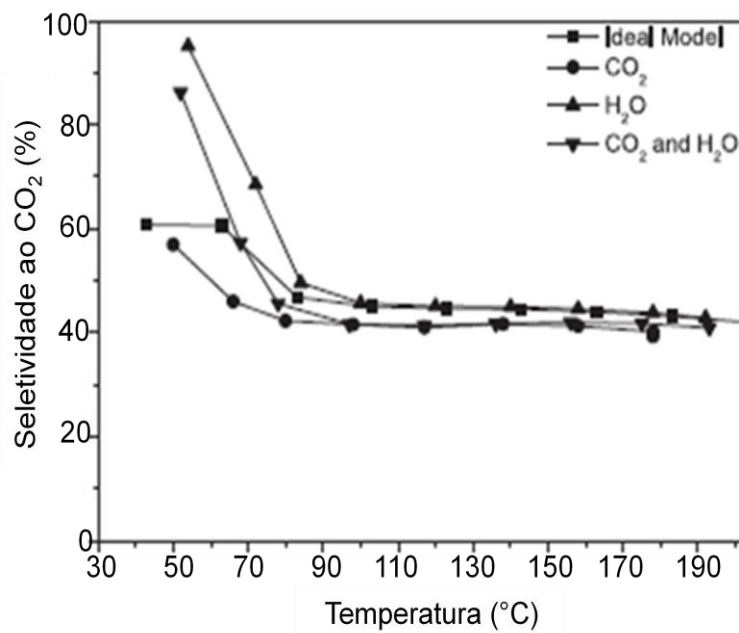


Figura 2.11. Efeito da presença de dióxido de carbono e/ou água sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador  $Au/0,7CeO_2-0,3Nb_2O_3$ , durante a reação de CO-PROX (JARDIM *et al.*, 2014).

Em outros estudos realizados, Fonseca e colaboradores (2012) utilizando catalisadores de ouro suportado em céria, e Moura e colaboradores (2014) utilizando catalisadores de cobre suportado óxidos baseados em cério, zircônio e lantânio, observaram-se que a presença de dióxido de carbono e água provocou uma diminuição na atividade catalítica, que foi atribuído também à competição dessas espécies com o monóxido de carbono, pelos sítios ativos do catalisador. Notou-se, ainda, que o dióxido de carbono produz um efeito inibidor mais forte, provavelmente devido à formação de espécies carbonáceas sobre a superfície catalítica, especialmente carbonatos metálicos que estariam bloqueando os sítios ativos.

### 2.2.3 Efeito da velocidade espacial sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de CO-PROX

Diversos estudos em que avaliou-se a influência da velocidade espacial na conversão de monóxido de carbono e seletividade ao dióxido de carbono, durante a reação de CO-PROX, são relatados na literatura. Reina e colaboradores (2015), por exemplo, utilizaram catalisadores baseados em ouro, cobre, cério e alumínio para avaliar a influência da velocidade espacial ( $12000$ ,  $30000$  e  $60000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) sobre o desempenho desses sistemas. Observou-se (Figura 2.12 e 2.13) que, ao se utilizar uma velocidade espacial de  $60000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , houve uma diminuição na conversão de monóxido de carbono bem como na seletividade a dióxido de carbono. Entretanto, em temperaturas acima de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , não houve efeito da velocidade espacial, sobre o desempenho dos catalisadores, quando se empregou os valores mais baixos.

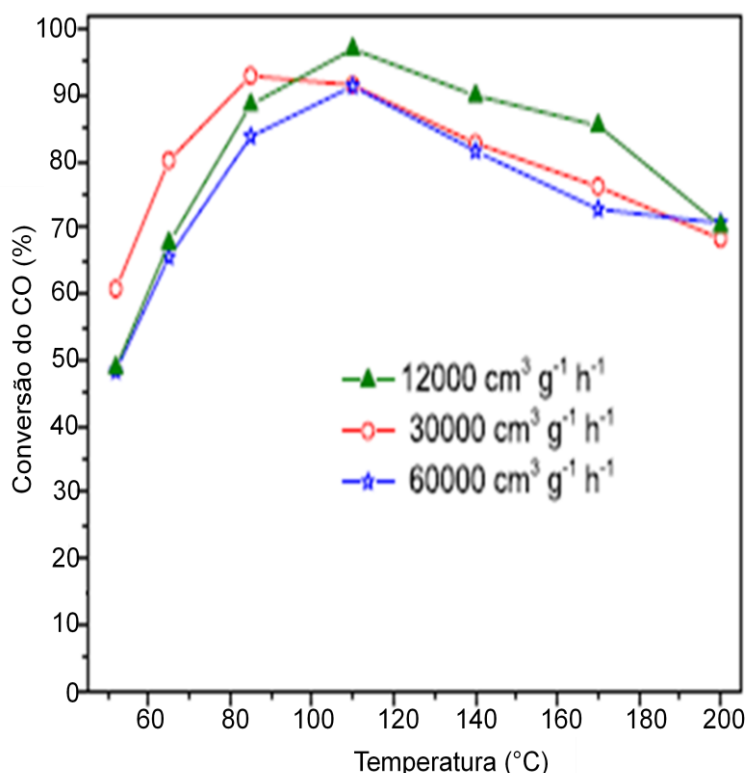


Figura 2.12. Efeito da velocidade espacial sobre a conversão do monóxido de carbono do catalisador Au/CeCu/Al (REINA *et al.*, 2015).

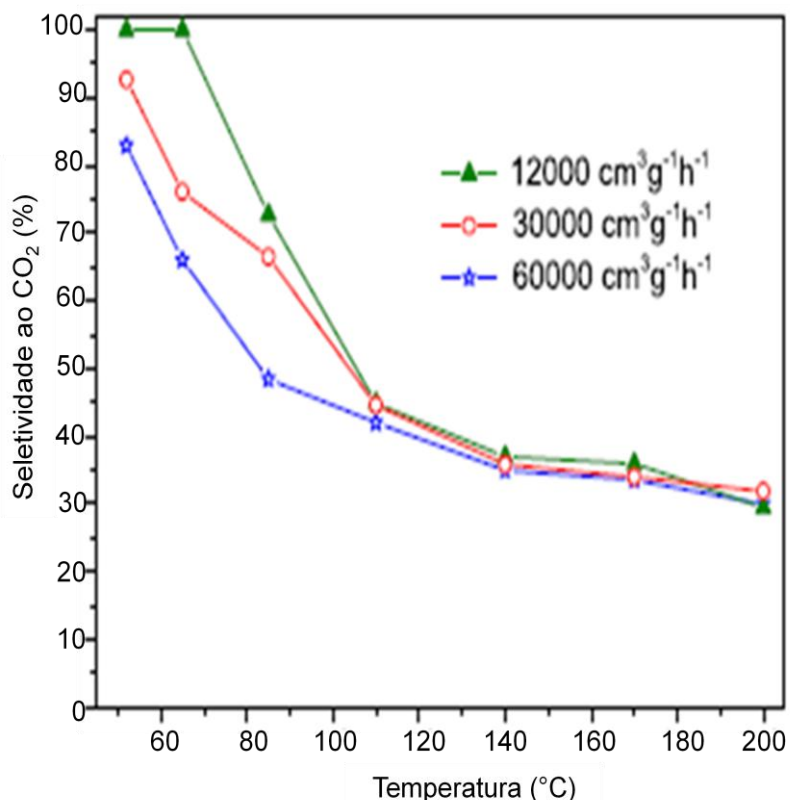
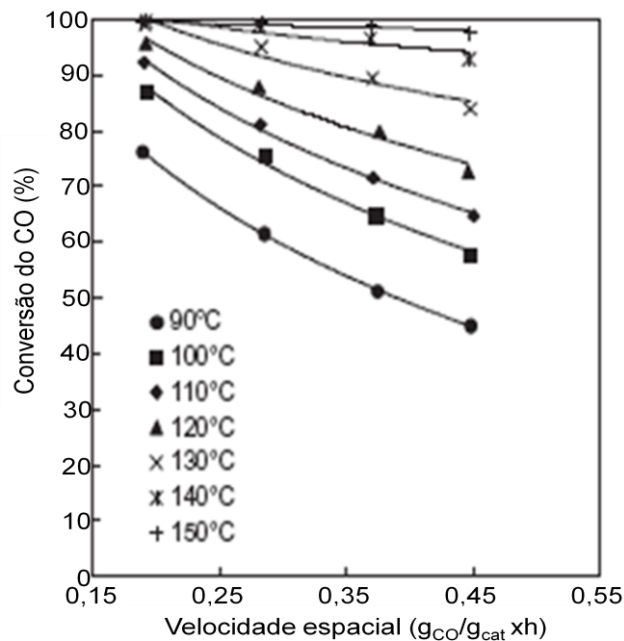


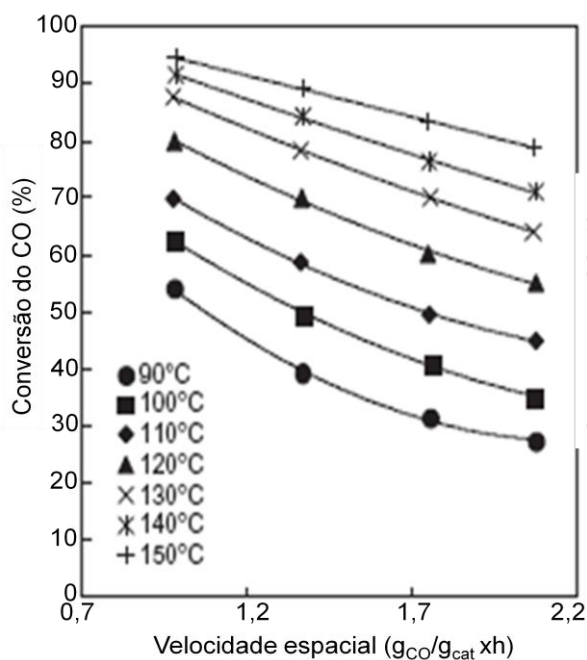
Figura 2.13. Efeito da velocidade espacial sobre a seletividade a dióxido de carbono do catalisador Au/CeCu/Al (REINA *et al.*, 2015).

A variação na atividade e na seletividade do catalisador com a modificação da velocidade espacial depende, entretanto, da natureza do catalisador utilizado. Lang e colaboradores (2012), estudando catalisadores baseados em cobre, platina e cério suportados em  $\alpha$ -alumina, notaram essa influência em temperaturas entre 90 e 150 °C. Foi observado (Figura 2.14) que a conversão de monóxido de carbono aumentou com a temperatura e com a diminuição da velocidade espacial. Em baixas velocidades espaciais, foram obtidas altas conversões de monóxido de carbono sobre o catalisador 0,01Pt/2,03CuO/97,96CeO<sub>2</sub> (Figura 2.14 a); a concentração de monóxido de carbono pode ser reduzida a 12 ppm em 140 °C. Considerando as altas velocidades espaciais, o catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO<sub>2</sub> (Figura 2.14 b) foi o catalisador mais ativo. O aumento da atividade em comparação com o catalisador 0,01Pt/2,03CuO/97,96CeO<sub>2</sub> foi atribuído ao teor mais alto de cobre. No entanto, as cargas de cobre muito elevadas podem resultar numa perda de dispersão e, conseqüentemente, a uma diminuição da atividade catalítica. Dessa forma, nesses catalisadores, o catalisador 0,03 Pt/ 5,83 CuO/ 94,14CeO<sub>2</sub>, com o

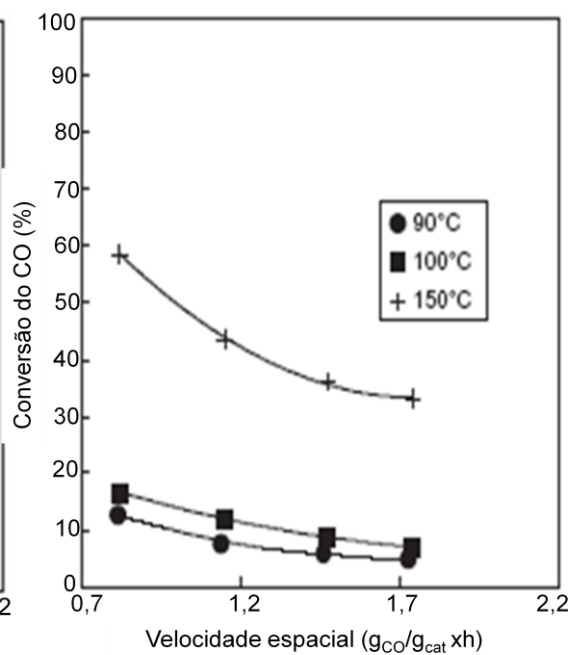
teor mais elevado de cobre, apresentou o pior desempenho, como observado na Figura 2.14 c.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.14. Conversão do monóxido de carbono versus velocidade espacial em diferentes temperaturas sobre: (a) catalisador 0,01 Pt/ 2,03 CuO/ 97,96 CeO<sub>2</sub>; (b) catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO<sub>2</sub> e (c) catalisador 0,03 Pt/ 5,83 CuO/ 94,14 CeO<sub>2</sub> em % m/m. Composição da corrente: 0,5% CO, 0,5% O<sub>2</sub>, 41% H<sub>2</sub>, 58% N<sub>2</sub> (LANG *et al.*, 2012).

A comparação destes catalisadores indica que atividades e seletividade elevadas são obtidas com uma composição ótima da fase ativa de 4,5 % em massa  $m_{\text{CuO}}/(m_{\text{CuO}} + m_{\text{Pt}} + m_{\text{CeO}_2})$ . A Figura 2.15 apresenta a seletividade a dióxido de carbono em função da velocidade espacial utilizando o catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO<sub>2</sub>. A seletividade diminuiu com o aumento da temperatura; essa diminuição foi significativa entre 120 e 130 °C. De 90 a 120 °C, a seletividade não foi afetada pela velocidade espacial. Entre 130 e 150 °C, no entanto, a seletividade aumentou com a velocidade espacial, isto é, com a diminuição do tempo de residência.

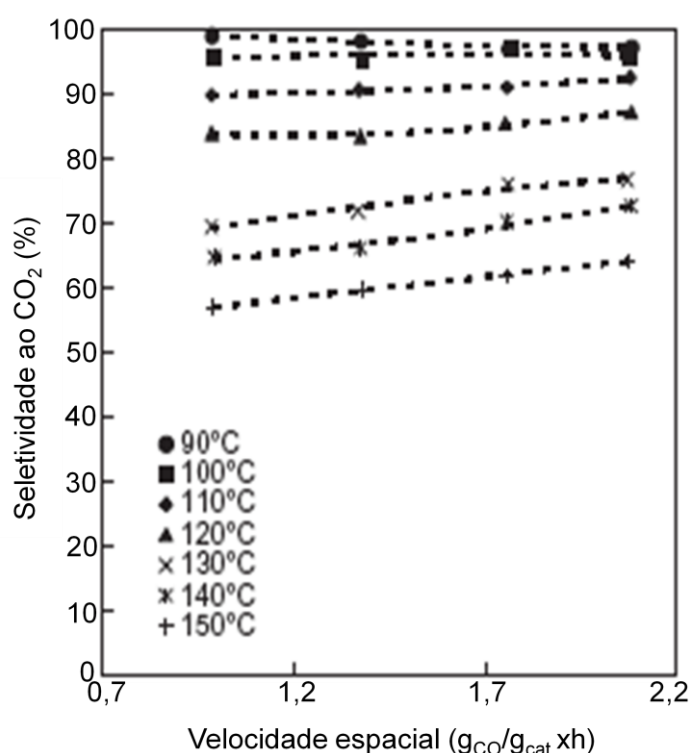


Figura 2.15. Seletividade a dióxido de carbono e a oxigênio versus velocidade espacial em diferentes temperaturas sobre o catalisador 0,02 Pt/ 4,49 CuO/ 95,49 CeO<sub>2</sub> em % m/m (LANG *et al.*, 2012).

### 2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA REAÇÃO DE CO-PROX EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO

Diversos estudos (LEE e KIM, 2008; FONSECA *et al.*, 2012, ILIEVA *et al.*, 2014) têm sido realizados visando a desenvolver catalisadores eficientes para a oxidação preferencial do monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio. Neste contexto, as propriedades desejáveis de um catalisador de CO-PROX eficiente estão relacionadas com as seguintes características: (i) atividade mais elevada na oxidação do monóxido de carbono em relação à oxidação do hidrogênio; (ii) capacidade de atuar em uma faixa de temperatura de operação compatível com aquela das células a combustível do tipo PEM (25 – 120 °C) e (iii) possuir resistência à desativação pelo dióxido de carbono e pela água, presentes na mistura reacional.

Foram propostos vários catalisadores para a reação de CO-PROX. Os catalisadores de metais nobres (platina, rutênio, ouro e outros) suportados conduziram a elevadas atividades e seletividades, quando se utilizou uma mistura contendo entre 0,3 e 0,5 % de monóxido de carbono. No entanto, na modelagem da reação de CO-PROX em que se utilizou um metal nobre como catalisador, foi verificado que é muito difícil remover o monóxido de carbono a níveis abaixo de 10 ppm, em um único reator, quando se utiliza baixas concentrações de monóxido de carbono, devido à baixa seletividade do catalisador (LEE e KIM, 2008).

Além desses catalisadores, os sistemas baseados em óxido de cobre e cério também se mostraram catalisadores alternativos promissores, devido às suas atividades e seletividades comparáveis aos catalisadores de metais nobres, sua estabilidade térmica e seu baixo custo (REYES-CARMONA *et al.*, 2011). Contudo, esses sistemas apresentam, comumente, inibição da atividade ou da seletividade em presença de água e/ou dióxido de carbono, o que tem motivado novos estudos em busca de catalisadores mais resistentes à desativação.



### 2.3.1 Catalisadores baseados em metais nobres empregados na reação de CO-PROX

A reação de CO-PROX tem sido amplamente estudada empregando catalisadores baseados em metais nobres (platina, rutênio, ouro e outros). Esses estudos mostraram que a atividade e seletividade dependem da natureza do metal (LIU *et al.*, 2012). A elevada atividade desses catalisadores foi atribuída à ligação preferencial dos metais com o monóxido de carbono, em relação à ligação com o hidrogênio (OH e SINKEVITCH, 1993). Entretanto, a atividade e a seletividade desses sólidos também são influenciadas pelo tipo de suporte empregado. Os óxidos redutíveis (tipicamente óxido de cério,  $\text{CeO}_2$ ), são conhecidos por atuarem como promotores dos metais nobres, podendo fornecer oxigênio para a reação e influenciando na atividade e seletividade dos catalisadores. Além dos óxidos redutíveis, é também relatado o uso de óxidos irredutíveis (tipicamente alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que resultam em catalisadores menos ativos. No entanto, é possível obter elevadas atividades, desde que os metais estejam altamente dispersos, mostrando uma dependência com o tamanho de partícula (SCHUBERT *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2012).

Dentre os metais nobres, a platina é um dos mais empregados nos catalisadores destinados à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Alguns dos catalisadores de platina estão listados na Tabela 2.2, onde também são mostrados os valores mais altos de conversão do monóxido de carbono e a respectiva seletividade ao dióxido de carbono, bem como as temperaturas de reação. Pode-se observar o emprego de catalisadores com diferentes composições, envolvendo vários suportes e promotores. Nota-se, também, que foram estudados o efeito das variáveis descritas e de outras variáveis no desempenho dos catalisadores na reação de CO-PROX. O efeito do teor de platina, por exemplo, foi estudado por Pozdnyakova e colaboradores (2006), utilizando catalisadores com diferentes teores de platina (1 – 5 %) suportada em céria, observou um máximo de conversão do monóxido de carbono sobre o catalisador contendo 1 % de platina em torno de 90 % em temperaturas entre 350 e 383 K, havendo um decréscimo nessa conversão com o aumento da temperatura acima de 383 K. Por outro lado,

observou-se uma seletividade ao dióxido de carbono de 40 %, havendo um decréscimo em temperaturas superiores a 383 K.

Tabela 2.2. Desempenho de catalisadores de platina empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono.  $X_{CO_{max}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono;  $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.

Catalisador	$X_{CO_{max}}$ (%)	$SCO_2$ (%)	Tr (°C)	Referências
0,43%Pt/CeO <sub>2</sub>	20	40	110	POLSTER <i>et al.</i> , 2010
1,0%Pt/CeO <sub>2</sub>	83	42	110	POZDNYAKOVA <i>et al.</i> , 2006
5,0% Pt/CeO <sub>2</sub>	84	43	110	
0,35%Pt/CeO <sub>2</sub>	95	45	75	AYASTUY <i>et al.</i> , 2006
0,35%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	40	175	
0,35%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	43	180	AYASTUY <i>et al.</i> , 2007
0,35%Pt/2,0%MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	30	160	
0,35%Pt/8,0%MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	38	140	
0,35%Pt/15,0%MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	45	140	
1%Pt/CeO <sub>2</sub> (N)	80	35	122	JARDIM <i>et al.</i> , 2015*
1%Pt/CeO <sub>2</sub> (Cl)	85	40	102	
1,0%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	45	200	MOZER e FABIO 2011
1,0%Pt-1,0%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	20	250	
1,0%Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	10	200	
1,0%Pt-1,0%Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	70	100	
1,0%(1:1)Pt-Pd/CeO <sub>2</sub> **	40	15	130	PARINYASWAN <i>et al.</i> , 2006**
1,0%(1:3)Pt-Pd/CeO <sub>2</sub>	55	45	110	
1,0%(1:5)Pt-Pd/CeO <sub>2</sub>	60	40	110	
1,0%(1:7)Pt-Pd/CeO <sub>2</sub>	75	55	110	
1,0%(1:9)Pt-Pd/CeO <sub>2</sub>	68	40	110	

\*Utilizando diferentes precursores de platina: N = (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Cl = H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

\*\*Utilizando diferentes razões Pt:Pd (1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9).

Em condições similares ao estudo anterior, Polster e colaboradores (2010) avaliaram catalisadores com diferentes teores de platina (0,41-2,78 %) suportada em

céria, observando que o sólido contendo 0,43 % de platina mostrou uma seletividade a monóxido de carbono em torno de 100 %, em temperaturas abaixo de 333 K. No entanto, em temperaturas mais elevadas (343-383 K) o catalisador não atingiu altas conversões de monóxido de carbono sem uma perda significativa da seletividade a dióxido de carbono, ao contrário de outros catalisadores. Dessa forma, concluiu-se que esse catalisador não era adequado para utilização em células a combustível; neste caso, a seletividade caiu para cerca de 20 % para que se obtivesse níveis de monóxido de carbono inferiores a 100 ppm.

O ouro é outro metal nobre que vem sendo bastante estudado como fase ativa de catalisadores na reação oxidação preferencial do monóxido de carbono. A Tabela 2.3 apresenta alguns catalisadores baseados em ouro empregados nesse processo. Deve-se destacar, entretanto, que a atividade desses catalisadores depende de uma elevada dispersão metálica de partículas nanométricas. Laguna e colaboradores (2011), por exemplo, compararam o desempenho catalítico de ouro suportado em óxido de cério e óxido cério modificado com zinco. Ambos os catalisadores apresentaram atividade mais elevada do que os suportes correspondentes, alcançando 100 % de conversão em temperaturas inferiores a 150 °C, sendo o catalisador modificado com zinco o mais ativo. A elevada atividade desse sistema foi relacionada com o pequeno tamanho de partícula do ouro (4-19 nm), favorecendo uma dispersão mais elevada das nanopartículas de ouro sobre a superfície do suporte. Além disso, o aumento da conversão de monóxido de carbono pode ser explicado pelo aumento da redutibilidade da superfície deste catalisador. A interação Au-Ce-Zn promove a redutibilidade do sistema e, conseqüentemente, a sua capacidade de troca de oxigênio, necessária para a reação de oxidação do monóxido de carbono.

Tabela 2.3. Catalisadores de ouro empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono.  $X_{CO_{max}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono;  $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.

Catalisador	$X_{CO_{max}}$ (%)	$SCO_2$ (%)	Tr (°C)	Referências
5,0%Au/CeO <sub>2</sub>	88	40	92	AVGOUROPOULOS <i>et al.</i> , 2008
5,0%Au/La-CeO <sub>2</sub>	86	40	102	
5,0%Au/Sm-CeO <sub>2</sub>	92	40	82	
5,0%Au/Zn-CeO <sub>2</sub>	98	48	65	
1,0%Au/CeO <sub>2</sub>	97	48	100	FONSECA <i>et al.</i> , 2012
1,0%Au-CuO <sub>x</sub> /CeO <sub>2</sub>	100	48	100	
3,0%Au/CeO <sub>2</sub>	80	35	76	ILIEVA <i>et al.</i> , 2014*
3,0%Au-5,0%Pr/CeO <sub>2</sub> (IM)	70	40	150	
3,0%Au-10,0%Pr/CeO <sub>2</sub> (IM)	53	35	125	
3,0%Au-5,0%Pr/CeO <sub>2</sub> (ME)	73	45	150	
3,0%Au-10,0%Pr/CeO <sub>2</sub> (ME)	75	45	175	
1,0%Au/CeO <sub>2</sub>	95	46	82	JARDIM <i>et al.</i> , 2014
1,0%Au/0,7CeO <sub>2</sub> 0,3Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	60	41	
1,0%Au/0,7CeO <sub>2</sub> 0,3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84	48	77	
2,5%Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	50	45	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2008
2,5%Au/ZrO <sub>2</sub>	95	48	45	
2,5%Au/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	40	58	
1,5%Au/TiO <sub>2</sub>	52	48	50	LIOTA <i>et al.</i> , 2010
1,5%Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	78	50	100	
1,5%Au/CeO <sub>2</sub>	75	40	100	
1,5%Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	42	20	100	
1,5%Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	25	80	

\*Utilizando diferentes métodos de preparação IM = impregnação; ME =microemulsão.

Catalisadores baseados em outros metais nobres como rutênio, ródio e paládio também foram empregados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Os catalisadores de rutênio suportados apresentaram sensibilidade a parâmetros de preparação, tais como precursores de rutênio, agentes redutores e as

condições de pré-tratamento, o que afetou significativamente a atividade e seletividade para a reação oxidação preferencial do monóxido de carbono. Chin e colaboradores (2005), por exemplo, prepararam catalisadores de rutênio suportado em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pelo método de impregnação de umidade incipiente e observaram que a utilização de nitrato de rutênio e de redução com hidrogênio resultou em catalisadores com o rutênio finamente disperso, capazes de eliminar completamente o monóxido de carbono na faixa de 120-150 °C no caso do catalisador de rutênio suportado em sílica ( $\text{Ru/SiO}_2$ ) e de 160-180 °C no caso do catalisador de rutênio suportado em alumina ( $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ). Por outro lado, os catalisadores de rutênio preparados a partir de cloreto de rutênio conduziram a conversões de monóxido de carbono comparativamente mais baixas, o que foi atribuído ao bloqueio seletivo dos sítios ativos pelo íon cloreto ou rearranjos estruturais induzidos também pelo íon cloreto.

Galletti e colaboradores (2007, 2008) também observaram esse efeito. Eles prepararam catalisadores de ródio suportado em zeólitas do tipo A (3A, 4A, e 5A), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e céria ( $\text{CeO}_2$ ), pelo método de impregnação de umidade incipiente. Os resultados mostraram que os catalisadores de ródio sobre os suportes redutíveis, tais como céria ( $\text{Rh/CeO}_2$ ) e titânia ( $\text{Rh/TiO}_2$ ), foram comparativamente menos ativos entre 80 e 120 °C do que aqueles contendo os suportes inertes. O catalisador mais adequado para operar em uma temperatura compatível com as PEMFC foi aquele do tipo Rh-zeólita 3A. Em contraste com o tamanho dos poros das zeólitas 4A e 5A (4 e 5 Å, respectivamente), o tamanho de poros da zeólita 3A (3 Å) é comparável ao diâmetro das moléculas de dióxido de carbono, o que torna difícil a entrada dessas moléculas nos seus poros e diminui a concentração de dióxido de carbono nos sítios ativos. Utilizando um catalisador 0,5% de ródio suportado na zeólita 3A pode-se chegar a 100% de conversão de monóxido de carbono no intervalo de temperatura entre 80 e 120 °C, sem a ocorrência de reações secundárias indesejáveis. Além disso, o catalisador de ródio suportado em uma mistura de alumina e zeólita 3A foi, também, considerado um candidato promissor para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

Um comportamento similar foi observado com os catalisadores de platina e irídio suportados suportado em óxido de cério modificado com zircônio (Mariño *et al.*,

2004). Ambos os catalisadores apresentaram a mesma tendência, sendo observado um máximo de conversão de monóxido de carbono em 100 °C. A conversão completa de oxigênio foi alcançada em 100 e 130 °C sobre a platina e o irídio, respectivamente, sendo que acima dessas temperaturas a seletividade ao dióxido de carbono diminuiu consideravelmente à medida que a temperatura foi aumentada. Como os suportes de óxidos redutíveis de cério e zircônio são bem conhecidos pela sua capacidade de estocar oxigênio, esta poderia explicar a alta atividade e seletividade desses catalisadores, especialmente em temperaturas mais baixas. Em temperaturas mais altas do que 175 °C, a conversão de monóxido de carbono aumentou ainda mais, devido à ocorrência da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Este efeito foi mais perceptível no catalisador de irídio. Por outro lado, o catalisador de paládio, sobre o mesmo suporte, apresentou baixa atividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Entretanto, a conversão de oxigênio foi ainda mais elevada em baixa temperatura, em comparação com os correspondentes catalisadores de platina e irídio. De fato, neste caso, a oxidação de hidrogênio parece ser mais favorecida, diminuindo a seletividade ao dióxido de carbono.

### **2.3.2 Catalisadores baseados em cobre e cério empregados na reação de CO-PROX**

Como uma alternativa aos catalisadores contendo metais nobres, surgiu o sistema de óxido de cobre e de cério (CuO-CeO<sub>2</sub>), que se tornou um candidato promissor para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, devido ao seu baixo custo e à sua elevada atividade e seletividade, quando comparado a alguns catalisadores de metais nobres. Diversos estudos abordando a influência do método de preparação, da presença de promotores e das condições de pré-tratamento sobre o desempenho desses catalisadores foram estudados por diferentes pesquisadores (AVGOROPOULOS *et al.*, 2001; ÁGUILA *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2009). Esses estudos mostraram que o elevado desempenho catalítico dos óxidos binários CuO-CeO<sub>2</sub> pode ser atribuído, principalmente, à elevada

capacidade da céria de armazenar e liberar oxigênio, através dos pares redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  e da forte interação entre o óxido de cobre e o óxido de cério. É conhecido (MENG *et al.*, 2012) que a interação Cu-Ce é determinada pela dispersão dos componentes: uma alta dispersão ou pequenos cristais de óxido de cobre e de céria podem aumentar a interação através da formação de ligações de Cu-O-Ce na interface dos dois tipos de óxidos. Dessa forma, a elevada atividade desses sistemas pode ser correlacionada com o sinergismo das interações de cobre-céria, que facilita as trocas de elétrons entre os pares  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  e  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , que são mais facilmente reduzidos ou oxidados, quando comparados aos óxidos independentes correspondentes. Os ciclos redox entre  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$  (e concomitantemente  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ ) são muitas vezes considerados como as principais etapas do mecanismo de reação da oxidação do monóxido de carbono e, conseqüentemente, do comportamento catalítico (SEDMAK *et al.*, 2004). Desse modo, as espécies  $\text{Cu}^+$  presentes nos catalisadores CuO-CeO<sub>2</sub>, são capazes de adsorver o monóxido de carbono, contribuindo para promover a atividade na oxidação do monóxido de carbono (ZOU *et al.*, 2006).

A influência do método de preparação sobre as propriedades do sistema CuO-CeO<sub>2</sub>, bem como na sua performance na oxidação preferencial do monóxido de carbono, foi estudada por Meng e colaboradores (2012), empregando os métodos de quimissorção por hidrólise, impregnação, coprecipitação e deposição por precipitação. Através desse estudo, foi evidenciado que a quimissorção por hidrólise era o melhor método na síntese do sistema CuO-CeO<sub>2</sub> utilizado na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, pois o catalisador obtido por este método apresentou o melhor desempenho na reação, na faixa mais ampla de temperatura (120-170 °C) e mostrou a seletividade a dióxido de carbono mais elevada (99,9 %, 120 °C). No entanto, em outros trabalhos, foram obtidas elevadas conversões de monóxido de carbono e seletividade ao dióxido de carbono na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, quando se utilizou os métodos de impregnação e coprecipitação (AYASTUY *et al.*, 2011; MORETTI *et al.*, 2011). Os desempenhos de alguns catalisadores baseados em cobre e cério são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Catalisadores baseados em cobre e cério empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono.  $X_{CO_{max}}$ : conversão máxima do monóxido de carbono;  $SCO_2$ : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.

Catalisador	$X_{CO_{max}}$ (%)	$SCO_2$ (%)	Tr (°C)	Referências
15%CuO-CeO <sub>2</sub> (IM)	100	60	150	MENG <i>et al.</i> , 2012*
15%CuO-CeO <sub>2</sub> (CH)	100	100	118	
15%CuO-CeO <sub>2</sub> (CP)	100	85	158	
15%CuO-CeO <sub>2</sub> (DP)	100	76	120	
7%CuO-CeO <sub>2</sub>	100	100	118	AYASTUY <i>et al.</i> , 2011
9%CuO-CeO <sub>2</sub>	100	100	122	
7%CuO-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (350)	100	80	140	MORETTI <i>et al.</i> , 2011**
7%CuO-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (450)	100	90	140	
7%CuO-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (550)	100	75	140	
7%CuO-CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (650)	100	100	110	
1,0%CuO-CeO <sub>2</sub> -NR	85	40	212	MONTE <i>et al.</i> , 2014***
1,0%CuO-CeO <sub>2</sub> -NC	82	65	250	
0,59%CuO-CeO <sub>2</sub> -NR	82	35	250	
0,16%CuO-CeO <sub>2</sub> -NC	75	75	250	
CuO-CeO <sub>2</sub>	85	65	300	MOURA <i>et al.</i> , 2014
CuO-Ce <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	80	65	250	
CuO-Ce <sub>0,90</sub> La <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	65	55	300	
CuO-Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub>	90	70	150	
CuO-Ce <sub>0,475</sub> Zr <sub>0,475</sub> La <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	70	60	150	
CuO-Ce <sub>0,45</sub> Zr <sub>0,45</sub> La <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	68	58	150	
CuO-ZrO <sub>2</sub>	40	40	200	
CuO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	300	

\*Utilizando diferentes métodos de preparação IM = impregnação; CH = quimissorção por hidrólise; CP = co-precipitação e DP = deposição por precipitação.

\*\*Utilizando diferentes temperaturas de calcinação: 350, 450, 550 e 650 °C.

\*\*\*Utilizando diferentes morfologias de CeO<sub>2</sub>: NR = nanobarras; NC = nanocubos.



Com relação à influência do teor de cobre sobre a atividade catalítica, Di Benedetto e colaboradores (2013) observaram um aumento na conversão do monóxido de carbono com o teor de cobre (0,5 a 4,0 % em massa), estudando catalisadores baseados em cobre e cério. Este resultado está de acordo com o trabalho desenvolvido por Caputo e colaboradores (2008), que relataram que a atividade dos catalisadores aumentava até o teor de 4% de cobre, nos sólidos. Além disso, foi observado que um aumento do teor de cobre (4 a 8 % em massa) não alterou a atividade catalítica, indicando que um adicional de cobre aparenta ser inativo na oxidação preferencial do monóxido de carbono (CAPUTO *et al.*, 2008). Por outro lado, em estudos em que se utilizou um teor de cobre mais elevado (5 – 25 % em massa), foram obtidos valores elevados de conversão de monóxido de carbono e de seletividade a dióxido de carbono na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Dessa forma, pode-se concluir que o desempenho dos catalisadores nesta reação está relacionado a uma combinação de parâmetros e não só um parâmetro apenas (DONG *et al.*, 2006; MENG *et al.*, 2012).

Diversos estudos foram realizados a fim de melhorar as propriedades dos catalisadores baseados em cobre e cério, visando a um aumento na atividade catalítica. Diversos estudos mostraram que a céria é um componente chave do sistema catalítico (CuO-CeO<sub>2</sub>), devido à sua alta capacidade de armazenar e liberar oxigênio (ÁGUILA *et al.*, 2008; AYASTUY *et al.*, 2011). A céria exibe dois tipos de espécies de oxigênio que atuam na sua capacidade de estocagem de oxigênio (OSC, *Oxygen Storage Capacity*), sendo um deles o oxigênio superficial e o outro o oxigênio do volume do sólido. Entretanto, a redutibilidade do volume da céria pura é limitada e outras desvantagens, como sinterização térmica e desativação do par redox Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> a altas temperaturas, resultam no declínio da capacidade de estocagem de oxigênio e atividade catalítica. Para superar essas dificuldades, tem se adotado o procedimento de dopar a céria com outros cátions, o que leva a um aumento da capacidade de estocagem de oxigênio. Neste caso, a redutibilidade do volume do sólido a temperaturas mais baixas é aumentada e a estrutura se torna mais resistente à sinterização (REDDY *et al.*, 2009).

A adição de cátions (Zr<sup>4+</sup>) à estrutura da céria aumenta a capacidade de estocagem de oxigênio pela formação de vacâncias de oxigênio intrínsecas que

aumentam a mobilidade de oxigênio, facilitando o processo redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . Entretanto, a mobilidade de oxigênio no volume do sólido permanece muito menor do que a mobilidade de oxigênio na superfície (REDDY *et al.*, 2010). Por outro lado, a dopagem da céria com cátions não redutíveis, tais como o lantânio ( $La^{3+}$ ), aumenta a capacidade de estocagem de oxigênio através das vacâncias de oxigênio extrínsecas (MOURA *et al.*, 2014). Além disso, a adição de cátions de valência variável, como térbio (Tb) e praseodímio (Pr) na estrutura da céria, onde coexistem estados de oxidação  $M^{3+}$  e  $M^{4+}$ , induz à formação ordenada de vacâncias de oxigênio intrínsecas e extrínsecas, assim, aumentam a capacidade de estocagem de oxigênio (REDDY *et al.*, 2008).

Diversos autores estudaram os efeitos causados pela dopagem da céria, com diversos metais, na sua capacidade de estocar oxigênio. Moura e colaboradores (2014), por exemplo, estudaram catalisadores baseados em cobre, cério e zircônio dopados com lantânio, observando que a presença do lantânio elevou a capacidade de estocagem de oxigênio tanto dos catalisadores baseados em cobre e cério, como daqueles contendo cobre, cério e zircônio. Este efeito pode ser associado a um aumento no número de vacâncias de oxigênio nos sólidos, devido à adição de lantânio. De fato, para cada dois íons terras raras (3+) que substituem os íons cério (4+) no óxido de cério, é necessária uma vacância de oxigênio (2-) para equilibrar a carga eletrônica do sólido. Estas vacâncias aumentam a taxa de difusão da espécie  $O^{2-}$ , elevando a capacidade de estocagem de oxigênio do sólido.

Nesse mesmo estudo, foi observado que os catalisadores baseados em cobre, cério e lantânio, conduziram a conversões de monóxido de carbono superiores a 50%, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. O catalisador que não continha lantânio, e aquele com o teor mais baixo de lantânio, conduziram aos valores de conversão e de seletividade a dióxido de carbono mais elevados. Neste caso, a atividade e a seletividade dos catalisadores variaram em função do teor de cério dos sólidos, sendo as amostras com os teores mais elevados de cério as mais ativas. Foi observado, também, que a presença do lantânio não aumentou a atividade e a seletividade dos catalisadores baseados em cobre, cério e zircônio. Além disso, assim como foi observado com os catalisadores contendo cobre, cério e lantânio, os sólidos com os teores mais elevados de lantânio apresentaram as

atividades e seletividades mais baixas. Esse comportamento foi atribuído à diminuição da interação entre o óxido de cobre e o cério, diminuindo a região de interface entre esses dois componentes, onde ocorre a oxidação do monóxido de carbono.

Em um estudo realizado por Reddy e colaboradores (2012), foi sugerido que com a adição de samário na estrutura do óxido de cério pode ser obtida uma solução sólida do tipo  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ . Dessa forma, os sólidos obtidos pela adição do íon samário ( $Sm^{3+}$ ), na estrutura do óxido de cério, possuem maior quantidade de vacâncias de oxigênio, em comparação àqueles contendo outros cátions. No caso do material contendo samário, o espectro Raman apresentou uma banda em  $579\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação de vacâncias de oxigênio devido ao mecanismo de compensação de cargas. Além disso, nesse mesmo estudo foi verificada que a adição de samário resultou na redução do óxido de cério, em temperaturas próximas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Isto sugere, também, a geração de maior quantidade de vacâncias de oxigênio nos sólidos contendo samário, em relação àqueles contendo outros dopantes. Desta forma, a adição do samário, na estrutura do óxido de cério, pode ser considerada um procedimento promissor para obter catalisadores mais eficientes destinados à reação de CO-PROX.

## 2.4 MECANISMOS DA REAÇÃO DE CO-PROX EM PRESENÇA DE HIDROGÊNIO SOBRE CATALISADORES DE COBRE E CÉRIO

Diversos mecanismos foram propostos para descrever e explicar a atuação catalítica do sistema  $CuO-CeO_2$  na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Essas propostas foram baseadas na comparação de diversos estudos, conduzidos com o fim de investigar o comportamento de cada espécie presente no sistema.

Dentre os estudos realizados, uma das primeiras propostas de mecanismo da oxidação do monóxido de carbono sobre os catalisadores foi sugerida por Martinez-Arias e colaboradores (2000). De acordo com esse mecanismo, considera-se que os íons cobre e cério, no catalisador, variam entre as formas oxidada e reduzida,

durante a reação. Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  são reduzidos pelo monóxido de carbono a  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ce}^{3+}$ , respectivamente, com formação de uma vacância de oxigênio no catalisador. As espécies reduzidas são, então, reoxidadas aos seus estados de oxidação inicial pelo oxigênio presente na mistura reacional.

Sedmak e colaboradores (2003) estenderam o estudo do mecanismo da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, considerando a oxidação de monóxido de carbono e do hidrogênio sobre catalisador de cobre e cério ( $\text{CeO-CeO}_2$ ). Dessa forma, foi possível concluir que o monóxido de carbono é capaz de remover oxigênio do óxido de cobre e cério mais facilmente do que o hidrogênio, revelando que o monóxido de carbono é um redutor mais poderoso do que o hidrogênio, no caso de existir interação entre o cobre e a céria. Neste caso, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi considerado como o sítio de adsorção do monóxido de carbono ou do hidrogênio. De acordo com esse mecanismo, quando uma dessas moléculas é adsorvida sobre o óxido de cobre (II), uma espécie de oxigênio é removida da superfície para oxidar a molécula adsorvida e o íon  $\text{Cu}^{2+}$  é reduzido a  $\text{Cu}^+$ . Em seguida, o óxido de cério (IV), presente na vizinhança do cobre, supre o oxigênio removido, fornecendo oxigênio reticular. Deste modo, o íon  $\text{Ce}^{4+}$  é reduzido a  $\text{Ce}^{3+}$  e o íon  $\text{Cu}^+$  é reoxidado a  $\text{Cu}^{2+}$ . O óxido de cério (IV) é, então, restaurado pelo oxigênio oriundo da fase gasosa. De acordo com este mecanismo, o óxido de cério age como um supridor de oxigênio para a reação.

Através de experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*), realizados com os catalisadores usados na reação de CO-PROX, Zou e colaboradores (2006) verificaram que as espécies de cobre reduzidas ( $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$ ) estavam presentes em um estado estável no sistema  $\text{CuO-CeO}_2$ . Se a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , durante a reação, for muito pequena para ser detectado por XPS após a reação, então, o mecanismo deve atribuir um aumento significativo na atividade catalítica às espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  para explicar o alto desempenho do catalisador na reação de CO-PROX. Com base nas condições da reação, isto é altamente improvável de ocorrer. Além disso, é difícil de explicar a independência das taxas de oxidação do monóxido de carbono e hidrogênio, observado sob uma variedade de condições experimentais, se o monóxido de carbono e hidrogênio competirem entre si na adsorção em  $\text{Cu}^{2+}$ . Anteriormente a

esse trabalho, Liu e Flytzani-Stephanopoulos (1995) haviam comparado os espectros de XPS de um catalisador de CuO-CeO<sub>2</sub>, antes e depois de um tratamento com ácido nítrico. O tratamento foi empregado para remover o óxido de cobre (CuO) em excesso da solução sólida formada entre o cobre e céria no catalisador. Eles observaram, por XPS, as espécies Cu<sup>2+</sup> no catalisador, mas o sinal desapareceu após o tratamento, identificando apenas espécies Cu<sup>+</sup> no sólido. No entanto, na oxidação do monóxido de carbono, o catalisador tratado era tão ativo quanto aqueles não tratados. Com base nesses resultados, eles propuseram o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e um modelo de reação sinérgica para o monóxido de carbono sobre catalisadores Cu-Ce-O. Neste modelo, as espécies Cu<sup>+</sup> dos aglomerados de cobre proporcionavam sítios de adsorção de monóxido de carbono, enquanto o óxido de cério fornecia oxigênio, de modo que a reação prosseguia na interface dos sólidos.

Comparando-se os estudos realizados por Martinez-Arias e colaboradores (2000) e Sedmak e colaboradores (2003), em relação ao tratamento oxidante através da calcinação dos catalisadores, foi observado que as espécies Cu<sup>2+</sup> estavam ausentes no catalisador com o teor mais baixo de cobre, embora as espécies Cu<sup>+</sup> tenham sido identificadas no sólido, antes e depois da calcinação. No entanto, o catalisador com o teor mais baixo de cobre foi tão ativo quanto os outros catalisadores na oxidação do monóxido de carbono. Isto mostra que a estabilidade das espécies Cu<sup>+</sup> foram responsáveis pela atividade e que elas não foram oxidadas a espécies Cu<sup>2+</sup>, pelo tratamento oxidante.

Com base na discussão anterior e no fato de que o hidrogênio quimissorve dissociativamente sobre espécies metálicas, Lee e Kim (2008) propuseram um mecanismo para a reação CO-PROX sobre o catalisador de CuO-CeO<sub>2</sub>, como mostrado esquematicamente na Figura 2.16. No mecanismo proposto, o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos nos sítios de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup> respectivamente, e não sobre o íon Cu<sup>2+</sup>. As espécies adsorvidas migram para a interface entre o óxido de cobre e a céria, onde reagem com o oxigênio proveniente da céria. Neste processo, o cátion Ce<sup>4+</sup> é reduzido para Ce<sup>3+</sup> e uma vacância de oxigênio é gerada. O oxigênio molecular na mistura reacional supre a vacância e reestabelece o estado de oxidação do cátion da céria a Ce<sup>4+</sup>.

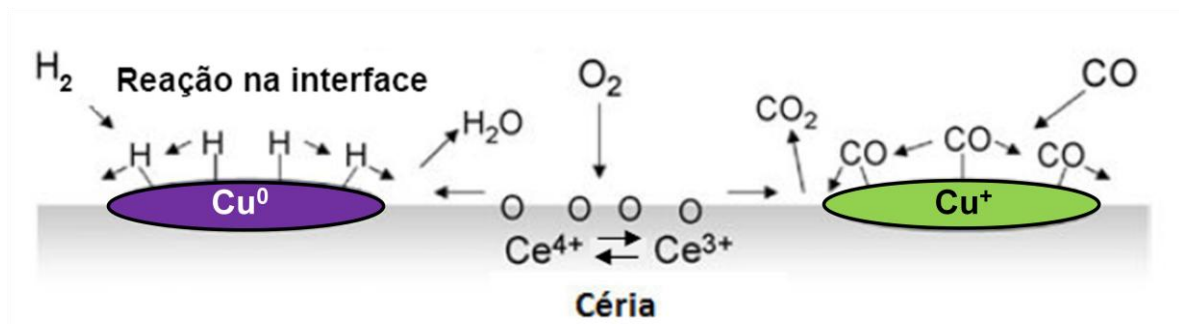


Figura 2.16. Modelo reacional da oxidação do monóxido de carbono e do hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> em misturas ricas em hidrogênio (LEE e KIM, 2008).

Dentre os mecanismos apresentados para descrever a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre catalisadores baseados em cobre e cério, aquele em que o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos em sítios diferentes proposto por Lee e Kim (2008) tem sido o mais aceito.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

As características e procedências dos reagentes empregados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores baseados em cobre e cério modificados com samário, bem como dos gases utilizados, estão descritas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1. Características e procedências dos reagentes empregados na preparação e caracterização dos catalisadores.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Procedência
Brometo de cetiltrimetilamônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	≥99	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério (III) hexaidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de samário (III) hexaidratado	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobre (II) triidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99-104	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	≥98	Sigma-Aldrich
Brometo de potássio	KBr	≥99	Sigma-Aldrich
Ácido hidrocloreídrico	HCl	-	Sigma-Aldrich
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	-	Merck

Tabela 3.2. Características e procedência dos gases utilizados na preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores.

Gás	Pureza (%)	Procedência
20 % O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	-	Linde
30 % N <sub>2</sub> /He	-	Linde
5% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	-	Linde
He	99,999	White Martins
10%CO/He	-	White Martins
H <sub>2</sub>	99,999	White Martins
CO <sub>2</sub>	99,99	White Martins
Ar sintético	99,999	White Martins

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pela modificação dos óxidos de cobre e cério (CuO-CeO<sub>2</sub>), a partir da adição de quantidades crescentes de samário durante a síntese dos sólidos. Foram preparadas amostras do tipo CuO-Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x = 0,0; 0,10; 0,20; 0,50), contendo 25 % de cobre em mol. As amostras foram identificadas através dos nomes apresentados na Tabela 3.3.

Os catalisadores foram preparados utilizando nitrato de cobre trihidratado, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, nitrato de cério hexahidratado, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e nitrato de samário hexahidratado, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Os reagentes foram dissolvidos em 100 mL de uma solução 0,03 mol L<sup>-1</sup> de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Partindo-se de 50 mmol do precursor de cério (21,7110 g), calcularam-se as massas dos precursores de cobre e cério, sendo que a quantidade do precursor de cobre foi obtida pela relação (nCu:(nCe+nSm) = 1:4). A Tabela 3.4 apresenta as quantidades de cada precursor utilizado. Em seguida foi adicionada, a esta solução, através de uma bomba peristáltica (5 mL min<sup>-1</sup>), uma solução 6,0 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, de



modo a obter uma solução com pH igual a 11. Posteriormente, a suspensão foi agitada por 18 h e, então, foi envelhecida em autoclave a 90 °C, durante 5 h. A suspensão foi centrifugada (10 min a 2500 rpm) e, depois, lavada com 100 mL de água deionizada e novamente centrifugada, até completar um total de três lavagens. Após cada centrifugação, descartou-se o sobrenadante. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 110 °C, durante 24 h e triturados em almofariz. Em seguida, as amostras foram aquecidas (2 °C min<sup>-1</sup>), sob fluxo de ar (10 mL min<sup>-1</sup>), até 400 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 h (MA *et al.*, 2012).

Tabela 3.3. Nomenclatura e grau de substituição pelo samário das amostras preparadas.

	Amostras	Teor nominal de samário		Nome da amostra
		(% mol)	(% g)	
Amostras do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$	$\text{Cu-CeO}_2$	0,00	0,00	CuCe
	$\text{Cu-Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	10,00	7,81	CuCeSm10
	$\text{Cu-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,90}$	20,00	15,60	CuCeSm20
	$\text{Cu-Ce}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{O}_{1,75}$	50,00	38,88	CuCeSm50
Amostras de Referência	$\text{CeO}_2$	-		Ce
	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	-		Sm

Tabela 3.4. Valores calculados de massa e quantidade de matéria dos sais precursores, empregados no preparo das amostras.

Nome da amostra	Volume de solução (L)	Nitrato de cobre (II) trihidratado		Nitrato de cério (III) hexahidratado		Nitrato de samário (III) hexahidratado	
		massa (g)	mol	massa (g)	mol	massa (g)	mol
Ce	0,100	-	-	21,7110	0,050	-	-
CuCe	0,100	3,020	0,0125	21,7110	0,050	-	-
CuCeSm10	0,100	3,020	0,0125	19,5400	0,045	2,2223	0,005
CuCeSm20	0,100	3,020	0,0125	17,3688	0,040	4,4447	0,010
CuCeSm50	0,100	3,020	0,0125	10,8555	0,025	11,1117	0,025
Sm	0,100	-	-	-	-	22,2235	0,050

- Os valores de massa molar, utilizados nos cálculos, foram os encontrados nos rótulos dos frascos comerciais de cada precursor (nitrato de cobre (II) trihidratado:  $241,60 \text{ g mol}^{-1}$ ; nitrato de cério (III) hexahidratado:  $434,22 \text{ g mol}^{-1}$ ; nitrato de samário (III) hexahidratado:  $444,47 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, análise textural por adsorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e redução à temperatura programada.

#### 3.3.1 Fluorescência de raios X

A análise química elementar das amostras foi conduzida por meio de uma análise multielementar rápida em fase líquida pela técnica de reflexão total de espectroscopia de fluorescência de raios X. Essa técnica se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos por cada elemento individualmente que constituem a amostra, quando excitados por um feixe de raios X de um tubo de raios X. O feixe de radiação atinge a amostra com um ângulo de incidência muito

pequeno, minimizando a sua interação com o substrato; desse modo, a radiação emitida é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector. Ao utilizar um padrão interno, a análise conduzida em fase líquida tem como objetivo obter um alto nível de exatidão nas análises. Esse artifício se baseia na introdução de uma concentração fixa e definida de um elemento que não deve fazer parte da composição da amostra original. A razão das intensidades entre o elemento que está sendo determinado e o padrão interno é a variável analítica (SKOOG *et al.*, 2009).

A digestão dos sólidos foi conduzida através da adição de 10 mL de uma mistura de ácido clorídrico:ácido nítrico (3:1 v/v) concentrado, com alto grau de pureza, em uma massa de 0,01 g de amostra e aquecimento a 80 °C por 30 min em banho-maria. A solução obtida foi resfriada à temperatura ambiente e foi avolumada para 50 mL em balão volumétrico.

Na preparação do analito, foi coletado 500 µL da amostra e adicionado 490 µL de água e 10 µL do padrão interno (uma solução contendo o elemento selênio com concentração de 1000 ppm), obtendo um fator de diluição igual a 2. O analito foi, então, colocado sobre um suporte de quartzo limpo e opticamente plano na forma de um filme depositado. A análise química dos catalisadores foi realizada em um equipamento de fluorescência de raios X Bruker modelo S2 Picofox, utilizando radiação MoK $\alpha$ , filtro de molibdênio, corrente de 600 mA e potência de 40 kV.

### **3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a presença de íons nitrato não decompostos durante a etapa de calcinação e a formação de grupos carbonato na superfície dos sólidos. Além disso, pode-se acompanhar a remoção do direcionador de estrutura (CTAB) através desse experimento.

Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro IRAffinity-1 shimadzu. Em cada espectro obtido, foram realizadas 32 varreduras, na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>. As amostras (cerca de 50 mg)

foram dispersas em 200 mg de brometo de potássio, acondicionadas em um porta amostra de metal e submetidas à análise, em temperatura ambiente.

### 3.3.3 Difração de raios X

Esta técnica foi utilizada com os objetivos de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras e estimar o tamanho médio do cristal.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000, usando radiação de CuK $\alpha$  gerada a 40 kV e 30 mA e filtro de níquel. O equipamento foi operado na faixa de varredura 2 $\theta$  de 10 a 90° e com velocidade do goniômetro de 2,0 ° min<sup>-1</sup>.

As fases cristalinas foram identificadas comparando os dados obtidos com aqueles do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O tamanho médio do cristal foi determinado a partir da equação de Scherrer (BURTON *et al.*, 2009)) mostrada na Equação 3.1. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido em relação à largura instrumental, utilizando a Equação 3.2, na qual  $\beta_{exp}$  é a largura experimental e  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental (ZAK *et al.*, 2012), obtida empregando uma amostra padrão de silício.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

em que:

t é o tamanho médio do cristal;

k é a constante de proporcionalidade com valor igual a 0,9;

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å)

$\beta$  é a largura a meia altura do pico referente ao plano (111) do óxido de cério (rad) e

$\theta$  é o ângulo do pico característico do óxido de cério (rad).

$$\beta^2 = (\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2) \quad (3.2)$$

### **3.3.4 Análise textural por fisissorção de nitrogênio**

As medidas de área superficial específica e de porosidade foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, utilizando aproximadamente 0,20 g da amostra que foi previamente aquecida ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) sob vácuo ( $10\text{ }\mu\text{mHg}$ ) até  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 4 h. As análises foram realizadas por fisissorção de nitrogênio, utilizando uma mistura de 30 % de nitrogênio em hélio, na temperatura do nitrogênio líquido ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg. As áreas superficiais específicas foram calculadas empregando-se o modelo BET (BRUNAUER *et al.*, 1938).

### **3.3.5 Espectroscopia Raman**

Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro Jasco NRS-5100 - *Laser Raman Spectrometer*. Empregou-se um comprimento de onda de 532,13 nm, e objetivas 20x, sendo a varredura do espectro realizada de 100-2000 nm. A potência do laser utilizado foi de 6,0 mW e a resolução do espectro foi de  $14\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram expostas ao laser cinco vezes, por 5s cada vez (numero de acumulações e o tempo de exposição, respectivamente). O espectrofotômetro é equipado com um detector CCD e é resfriado a  $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.3.6 Redução à temperatura programada**

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados com o objetivo de determinar a temperatura de redução dos catalisadores, assim como avaliar o seu grau de redução.

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo 2900 Analyser. Em cada experimento, a amostra (cerca de 50 mg ) foi acondicionada em uma cela de quartzo e submetida a um aquecimento ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), sob fluxo de nitrogênio ( $60\text{ mL min}^{-1}$ ) até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 min, com o objetivo de eliminar água e/ou impurezas da superfície da amostra. Após esse pré-tratamento, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), utilizando uma mistura de 5 % v/v de hidrogênio em nitrogênio ( $60\text{ mL min}^{-1}$ ). Durante o experimento, a concentração de hidrogênio foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD).

Na determinação do consumo de hidrogênio de cada amostra, nas curvas de redução à temperatura programada, foi utilizado o próprio *software* do equipamento, que integra os picos de redução das amostras em cada etapa e calcula a quantidade total de hidrogênio consumido. Para constatar se o catalisador analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial, quantificou-se o número teórico de mols de hidrogênio necessário para a redução completa. O cálculo foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido em estudo, mostrada na Equação 3.3.



Desta forma, o consumo teórico de hidrogênio pelos óxidos pode ser descrito pela Equação 3.4, na qual  $n_T$  é o número de mols teóricos consumidos na reação,  $n_{\text{óxido}}$  é a massa de óxido utilizada no experimento dividida pela massa molar do mesmo e  $n_{\text{H}_2\text{-reação}}$  é o número de mols de hidrogênio estequiométricos na reação.

$$n_T = n_{\text{óxido}} \times n_{\text{H}_2\text{-reação}} \quad (3.4)$$

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

A avaliação dos catalisadores foi realizada em três etapas. Primeiramente, os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de oxidação preferencial do

monóxido de carbono em um reator tubular de quartzo, de leito fixo, contendo 50 mg de catalisador. Os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (50, 100, 150, 200 e 250 °C). Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 300 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h, sob fluxo de hidrogênio (30 mL min<sup>-1</sup>). Durante os experimentos, foi utilizada uma mistura gasosa contendo 2,0 % de monóxido de carbono, 2,0 % de oxigênio e 70 % de hidrogênio, em balanço de nitrogênio. O fluxo de entrada da mistura foi ajustado em 100 mL min<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma relação massa de catalisador/fluxo da mistura reacional (W/F, *weight/flow*) de aproximadamente 0,0005 g min mL<sup>-1</sup>. Foram realizadas quatro medidas cromatográficas em cada patamar de temperatura e, a partir destas medidas, foram calculadas as conversões (X) de monóxido de carbono e oxigênio e a seletividade (S) a dióxido de carbono, através das Equações 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$X_{CO} = \frac{CO_{entrada} - CO_{saida}}{CO_{entrada}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

$$X_{O_2} = \frac{O_2_{entrada} - O_2_{saida}}{O_2_{entrada}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$S_{CO_2} = 0,5 \cdot \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Na segunda etapa, somente o catalisador CuCeSm10 foi avaliado na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, em um reator tubular de quartzo, de leito fixo, contendo 50 mg de catalisador. A reação foi conduzida a 150 °C, sob pressão atmosférica. Antes da reação, o catalisador foi reduzido *in situ* a 300 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h, sob fluxo de hidrogênio (30 mL min<sup>-1</sup>). Durante os experimentos, foi inicialmente utilizada uma mistura gasosa contendo 2,0 % de monóxido de carbono, 2,0 % de oxigênio e 60 % de hidrogênio, em balanço de nitrogênio. O fluxo de entrada da mistura foi ajustado em 100 mL min<sup>-1</sup> (W/F = 0,0005 g min mL<sup>-1</sup>). O catalisador foi, primeiramente, submetido a esta mistura reacional por 5 h. Após este tempo, a composição da mistura foi alterada pela adição de 10 % de dióxido de carbono, conduzindo-se a reação por 1 h. Em seguida, a mistura inicial foi retomada e mantida por 30 min. As conversões (X) de monóxido de carbono e oxigênio e a

seletividade (S) a dióxido de carbono também foram calculadas através das Equações 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente.

Os produtos de reação e os reagentes não convertidos foram quantificados através de um cromatógrafo em fase gasosa (GC Agilent 7890A), equipado com duas colunas capilares, uma coluna *HP-Plot Q*, que é responsável por separar o dióxido de carbono da mistura gasosa e outra coluna *HP-Plot MoleSieve*, que é responsável por separar oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio. O cromatógrafo também era equipado com um detector TCD (*thermal conductivity detector*) e utilizou-se hélio como gás de arraste. Foram ajustadas as variáveis operacionais do cromatógrafo para que houvesse uma separação adequada dos componentes gasosos em um espaço de tempo curto. A pressão nas colunas do cromatógrafo foi ajustada para 19 psi, a temperatura do forno para 60 °C e a diluição na válvula injetora de 10:1. Com estas variáveis ajustadas, a corrida cromatográfica foi conduzida por 7,5 min, observando-se uma separação adequada entre os componentes gasosos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

De acordo com os resultados de análise química elementar, obtidos por fluorescência de raios X (Tabela 4.1), os teores de cobre, cério e samário nos catalisadores foram mais baixos que os valores esperados. As condições de síntese empregadas neste trabalho estão bem relatadas na literatura, na descrição da síntese de catalisadores baseados nesses metais (MA *et al.*, 2012; QI *et al.*, 2012, MOURA *et al.*, 2014). De acordo com diversos trabalhos, alguns fatores podem ter contribuído para os desvios obtidos na composição química dos materiais neste trabalho. Um fator a ser considerado está relacionado a possíveis perdas de material durante a etapa de preparação. Neste caso, algumas partículas de massa muito pequenas podem ter permanecido no sobrenadante após a etapa de centrifugação do material. Além disso, pode ter ocorrido a peptização da suspensão coloidal, durante as etapas de lavagem, com a consequente remoção de íons do meio. Durante a precipitação, parte dos íons presentes no sistema formam camadas elétricas ao redor das partículas do precipitado, o que mantém a coesão dessas partículas. A peptização é o processo pelo qual uma suspensão coloidal é revertida ao seu estado disperso original. Quando uma suspensão coloidal é lavada, parte do eletrólito responsável pela coesão das partículas é lixiviado a partir do líquido interno que se encontra em contato com as partículas sólidas. A remoção desse eletrólito tem o efeito de aumentar o volume da camada do contra-íon. As forças de repulsão responsáveis pelo estado original da suspensão coloidal são restabelecidas e as partículas se desprendem umas das outras a partir da massa coesa (SKOOG *et al.*, 2006). Isto resulta na formação de partículas menores, que não sedimentam, durante a centrifugação.

Outro fator, que pode ter contribuído para se obter os desvios observados, refere-se ao fato dos sólidos obtidos possivelmente possuir propriedades básicas devido à presença do cério e do samário, cujos óxidos podem quimissorver o dióxido de carbono atmosférico, formando espécies carbonato superficiais.

Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar dos catalisadores contendo cobre e cério ou cobre, cério e samário.

Amostras	CuCe	CuCeSm10	CuCeSm20	CuCeSm50
Cu nominal (% m)	8,28	8,28	8,26	8,23
Cu experimental (% m)	7,02±0,0057	7,28±0,0015	7,40±0,0032	7,13±0,0017
Erro (%)	15,22	12,08	10,41	13,37
Ce nominal (% m)	72,96	65,60	58,25	36,29
Ce experimental (% m)	66,90±0,1044	60,58±0,0509	54,85±0,0380	31,78±0,0046
Erro (%)	8,30	7,65	5,54	12,43
Sm nominal (% m)	-	7,81	15,60	38,88
Sm experimental (% m)	-	6,63±0,0245	13,50±0,0276	30,90±0,0092
Erro (%)	-	15,11	13,46	20,52

## 4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As características vibracionais das amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros FTIR das amostras são apresentados na Figura 4.1. Em todos os espectros das amostras, foram observadas bandas em 3430, 1640, 1541, 1379, 1044 e 858  $\text{cm}^{-1}$ . A banda larga observada em 3430  $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de grupos hidroxila, provavelmente de moléculas de água adsorvidas nos sólidos ou de grupos hidroxila superficiais e a banda em 1640  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do tipo tesoura da ligação H-O-H. Com exceção das bandas em 3430 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , todas as outras podem ser atribuídas à presença de diferentes espécies carbonato (Figura 4.2), oriundas da adsorção do dióxido de carbono pelos sólidos, que apresentam propriedades superficiais básicas (DI COSIMO *et al.*, 1998; REDDY *et al.*, 2012). Dessa forma, o dióxido de carbono age como um contaminante, atuando como ácido de Lewis frente aos íons  $\text{O}^{2-}$  superficiais, formando espécies carbonato. As bandas em 1541 e 1379  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico de espécies carbonato, respectivamente. Esta separação das bandas indica a formação de espécies de carbonato monodentado, provenientes da interação entre o dióxido de carbono e os íons básicos presentes na superfície do óxido (NAJJAR e BATTIS, 2010).

As bandas em 1044 e 858  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento do carbonato e a vibração do átomo de carbono para fora do plano do grupo, respectivamente (NAJJAR e BATTIS, 2010; REDDY *et al.*, 2012). Não foi detectada a presença de bandas características de outras espécies carbonato, como aquelas associadas às absorções em 1615 e 1350  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à estrutura do carbonato bidentado ou em ponte. Também não foi observada a presença de uma banda em 1385  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à presença de íons nitrato. Isto indica que os íons nitrato provenientes dos precursores foram completamente removidos na etapa de calcinação (NAJJAR e BATTIS, 2010; MOURA *et al.*, 2014).

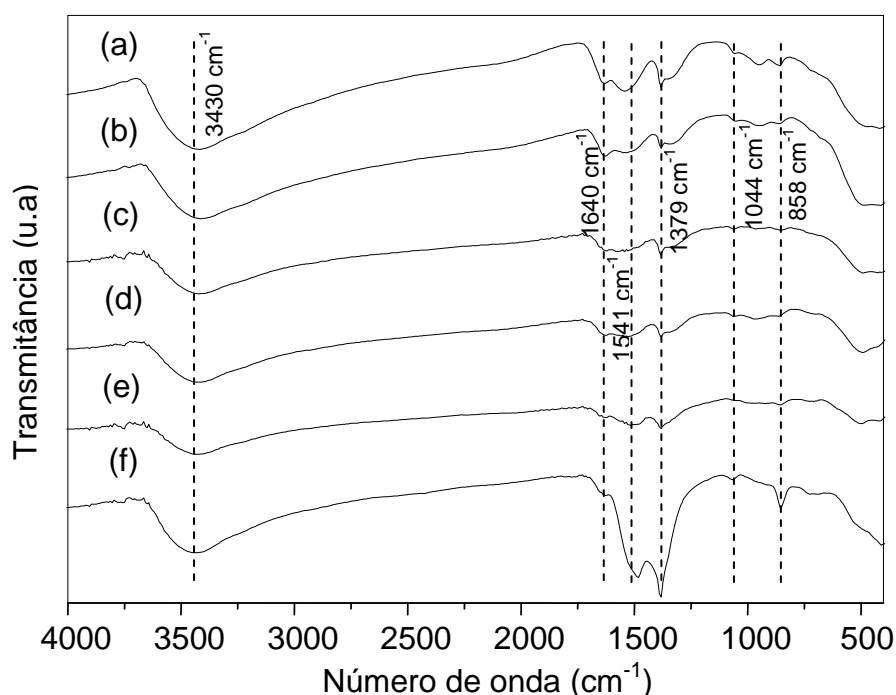


Figura 4.1. Espectros FTIR das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm. na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Não foi possível observar também, as bandas em 2918 e 2846  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-CH<sub>2</sub> nas cadeias de metileno. Também não foi detectada a presença das bandas entre 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$ , associadas com a deformação de -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>3</sub> e da banda fraca em 3011  $\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-CH<sub>3</sub> e vibrações de estiramento simétrico da ligação N-CH<sub>3</sub> do CTAB no sólido (YAYAPAO *et al.*, 2011). A ausência dessas bandas, no espectro da amostra, indica que o agente direcionador CTAB foi completamente removido da estrutura do sólido, durante a etapa de calcinação, sob fluxo de ar, a 400 °C. Este resultado está de acordo com aquele obtido por Cao e colaboradores (2008), no qual mostrou-se que a decomposição térmica do CTAB poderia ser alcançada a 400 °C durante 4 h sob fluxo de ar, uma vez que a decomposição do agente direcionador de estrutura CTAB e a combustão das espécies de carbono, presentes em sua estrutura, ocorria entre 180 e 400 °C.

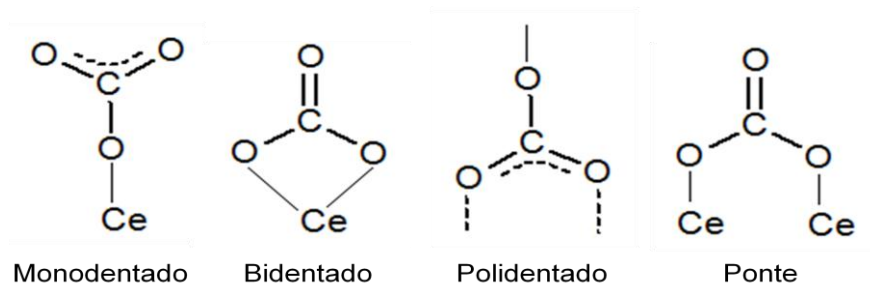


Figura 4.2. Estruturas de ancoramento de diferentes espécies de carbonato sobre o óxido de cério (BINET *et al.*, 1999).

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas são apresentados na Figura 4.3 e as distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, são mostradas na Tabela 4.2, juntamente com os valores da ficha (ICSD *collection code* 72155). Pode-se observar que o perfil de raios X da Amostra CuCe apresentou as reflexões em  $2\theta$  semelhantes àsquelas do óxido de cério. Isto indica a formação da estrutura do óxido de cério na forma cúbica de face centrada, com uma estrutura do tipo fluorita. Além disso, não foi possível observar reflexões em  $2\theta$  referentes à presença de óxido de cobre. Isto sugere a formação de uma solução sólida entre o óxido de cobre e de cério e/ou a formação de óxido de cobre altamente disperso, como observado em outros trabalhos (AYASTUY *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2014).

As Amostras CuCeSm10 e CuCeSm20 também apresentaram perfis de raios X com reflexões em  $2\theta$  semelhantes àsquelas do óxido de cério, comprovando a formação da sua estrutura cúbica de face centrada (tipo fluorita). No entanto, à medida que se incorporou o samário e se aumentou a sua quantidade na estrutura do óxido de cobre e cério, foram observados deslocamentos nas reflexões em  $2\theta$ , que podem ser atribuídos à incorporação e estabilização do samário na rede da céria. No perfil de raios X da Amostra CuCeSm10, também não foram detectadas as reflexões em  $2\theta$  referentes à presença de óxido de cobre e/ou de outras fases contendo samário. Porém, no perfil de raios X da Amostra CuCeSm20, foram observadas reflexões em  $2\theta$  igual a  $35,56^\circ$  e  $38,75^\circ$  (baixa intensidade),

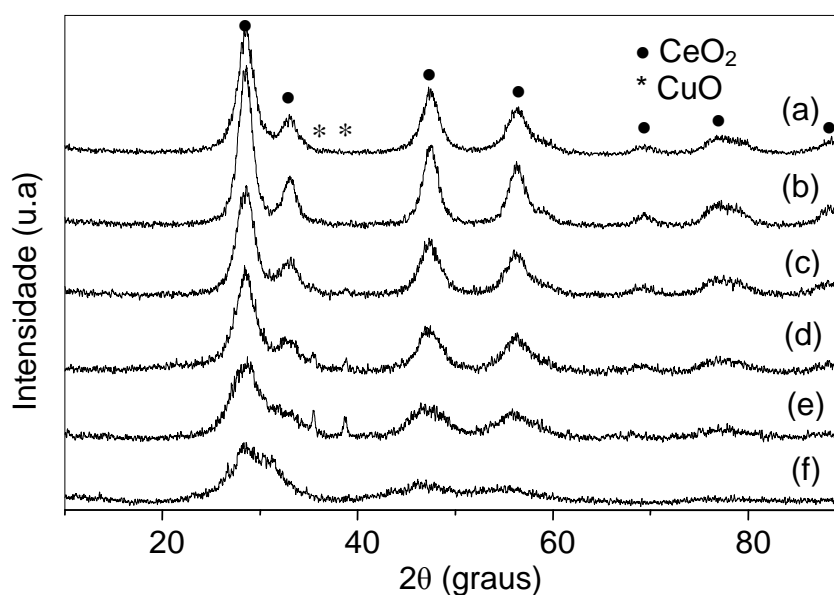


Figura 4.3. Difratogramas de raios X das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm.

características da estrutura da tenorita monoclinica do óxido de cobre (ICSD *collection code* 16025), ou seja, o aumento da quantidade de samário na estrutura da céria provocou uma diminuição da dispersão do óxido de cobre (CuO) na superfície do suporte, sugerindo a formação de aglomerados de cobre (ARANGO-DÍAZ *et al.*, 2014).

A Amostra CuCeSm50 também apresentou um perfil de raios X com as reflexões em  $2\theta$  semelhantes àquelas do óxido de cério, porém com deslocamentos ainda mais significativos do que aqueles observados com as Amostras CuCeSm10 e CuCeSm20. Esses deslocamentos podem ser atribuídos ao fato de o óxido de samário apresentar as reflexões em  $2\theta$  na mesma região que aquelas do óxido de cério (ICSD *collection code* 40475). Como foram utilizadas quantidades de samário e cério utilizadas na mesma proporção e, levando-se em consideração o fato de ambos apresentarem as reflexões em  $2\theta$  na mesma região, pode-se sugerir a formação de fases segregadas de samário, que não puderam ser detectadas por difração de raios X. Além disso, também foi possível observar reflexões em  $2\theta$  igual a  $35,56$  e  $38,75^\circ$ , características da estrutura da tenorita monoclinica do óxido de

Tabela 4.2. Distâncias interplanares calculadas das Amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e distância interplanar do óxido de cério (ICSD *collection code* 72155) e óxido de samário (ICSD *collection code* 40475).

ISCD CeO <sub>2</sub> d (Å) <sub>(hkl)</sub>	ISCD Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d (Å) <sub>(hkl)</sub>	Sm d (Å)	Ce d (Å)	CuCe d (Å)	CuCeSm10 d (Å)	CuCeSm20 d (Å)	CuCeSm50 d (Å)
-	3,1523 <sub>(222)</sub>	3,1819	-	-	-	-	3,1908
3,1249 <sub>(111)</sub>	-	-	3,1229	3,1201	3,1293	3,1320	-
-	2,7300 <sub>(400)</sub>	2,7744	-	-	-	2,7577	2,8100
2,7062 <sub>(200)</sub>	-	-	2,7098	2,7088	2,7114	-	-
-	1,9304 <sub>(440)</sub>	1,9407	-	-	-	-	1,9482
1,9136 <sub>(220)</sub>	-	-	1,9149	1,9140	1,9187	1,9179	-
-	1,6463 <sub>(622)</sub>	1,6579	-	-	-	-	1,6473
1,6319 <sub>(311)</sub>	-	-	1,6325	1,6319	1,6354	1,6381	-
1,3531 <sub>(400)</sub>	-	-	1,3541	1,3537	1,3555	1,3699	1,3772
1,2417 <sub>(331)</sub>	-	-	1,2427	1,2412	1,2440	1,2521	1,2654
1,1048 <sub>(422)</sub>	-	-	1,1039	1,1027	1,1078	1,1079	1,1087

(hkl): índices de Miller

cobre; isto sugere a formação de aglomerados de cobre de pequeno tamanho ou em baixos teores, dificultando a sua detecção.

O fato de não ter sido observada reflexões em  $2\theta$ , que comprovassem a presença de óxido de cobre nas Amostras CuCe e CuCeSm10, sugere que o cobre tenha sido incorporado a rede da céria, também no caso dessas amostras. Além disso, pode-se sugerir que o cobre esteja disperso na superfície do suporte na forma de íons isolados ou de partículas muito pequenas, não detectáveis por difração de raios X. Por outro lado, a não detecção de fases contendo samário pode estar relacionada à baixa quantidade utilizada (0; 10 e 20 % em mol), sugerindo que o samário tenha sido introduzido na rede da céria formando uma solução sólida  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  mantendo a estrutura da fluorita, em concordância com trabalhos anteriores (AYASTUY *et al.*, 2012). Observou-se, também, um deslocamento das reflexões para ângulos inferiores, como resultado de uma perturbação na estrutura da fluorita, provocada pela incorporação e estabilização do samário na rede da céria. Esse fato indica que o samário esteja disperso na estrutura cristalina da céria, e assim, formando vacâncias de oxigênio, devido à substituição de um átomo de cério por um átomo de samário. Isso ocorre porque os cátions tetravalentes, como o  $Ce^{4+}$ , coordenado a íons oxigênio, podem ser facilmente substituídos por cátions trivalentes ( $Sm^{3+}$ ) ou cátions divalentes, seguido por geração de vacâncias de oxigênio, que são desejáveis em reações redox (DUARTE *et al.*, 2011; AYASTUY *et al.*, 2012). Neste caso, também não pode ser descartada a possibilidade de o samário ter formado outras fases amorfas ou partículas muito pequenas, não detectáveis por difração de raios X.

Os parâmetros de rede das amostras baseadas em óxido de cobre e cério modificados com samário foram calculados pela lei de Bragg utilizando a reflexão em  $2\theta$  da fase fluorita do óxido de cério (Equação 4.1, Tabela 4.3). Os resultados obtidos das Amostras CuCe, CuCeSm10 e CuCeSm20 foram semelhantes àqueles do óxido de cério (0,5412 nm), sendo observado uma leve diminuição, à medida que se incorporou o cobre, seguido de um leve aumento à medida que se incorporou o samário; conseqüentemente, o parâmetro de rede aumentou com a quantidade de samário, ou seja, a incorporação do cobre provocou uma contração da célula unitária devido à formação de uma solução sólida Cu-Ce-O. Por outro lado, a incorporação



do samário, na rede da céria, levou a uma expansão da célula unitária devido à formação da solução sólida  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ , conduzindo à formação de maiores quantidades de vacâncias de oxigênio na céria e, assim, melhorando as propriedades redox. Esse fato pode ser explicado, considerando o tamanho dos raios dos íons  $Cu^{2+}$  (0,072 nm),  $Ce^{4+}$  (0,097 nm) e  $Sm^{3+}$  (0,109 nm), uma vez que o íon cobre possui um raio iônico menor que o raio iônico do cério, o que provoca a contração da célula unitária. Por outro lado, o íon samário possui um raio maior que aquele do íon cério, conduzindo a uma expansão da célula unitária (REDDY *et al.*, 2012).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

O parâmetro de rede calculado da Amostra CuCeSm50 apresentou o mesmo comportamento, ou seja, uma maior quantidade de samário resultou em um aumento no parâmetro de rede provocando a expansão da célula unitária devido à formação da solução sólida  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ . No entanto, de acordo com o perfil de raios X, a formação de fases segregadas de óxido de samário não pode ser descartada, pois as reflexões em  $2\theta$  dos óxidos de cério e samário encontram-se na mesma região.

A Tabela 4.3 também mostra os valores de tamanho do cristal da fase fluorita, calculados pela equação de Scherrer. Observou-se que à medida que se incorporou o samário nos sólidos, e se aumentou a sua concentração, houve uma diminuição do tamanho médio do cristal. Com base nos perfis de raios X, esse resultado era esperado, uma vez que o difratograma da Amostra Sm apresentou picos alargados, indicando ser mal cristalizada e/ou formada por pequenos cristais (tamanho médio de 1,5 nm), apresentando um perfil de raios X contendo halos amorfos (Figura 4.3).

Tabela 4.3. Parâmetro de rede (a) referente à reflexão em  $2\theta$  do plano (111) e tamanho médio do cristal (t) da fase fluorita obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm).

Amostra	a (nm) <sup>a</sup>	t (nm) <sup>b</sup>
Ce	0,5409	3,8
CuCe	0,5404	4,6
CuCeSm10	0,5420	3,6
CuCeSm20	0,5425	2,8
CuCeSm50	0,5527	1,9
Sm	-	1,5

<sup>a</sup> parâmetro de rede calculado pela lei de Bragg;

<sup>b</sup> tamanho médio do cristal determinado pela equação de Scherrer.

#### 4.4 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras são apresentadas na Figura 4.4. Pode-se observar que todas as amostras baseadas em óxido de cobre e cério modificados com samário apresentaram isotermas do tipo IV, que são características de materiais mesoporosos (2-50 nm), de acordo com a classificação da IUPAC. Essas curvas apresentaram laços de histerese do tipo H2, que são típicos de materiais mesoporosos, de acordo com IUPAC (DUARTE *et al.*, 2011). Observou-se, também, que o laço de histerese, que é indicativo da ocorrência do processo de condensação capilar, foi deslocado para pressões relativas inferiores mais baixas, devido à presença do samário. Este comportamento foi observado em muitos óxidos (KRUK e JARONIEC, 2001), sendo atribuído aos efeitos de conectividade dos poros e tendo sido, muitas vezes, considerado como uma consequência da presença de mesoporos com orifícios estreitos e um interior mais

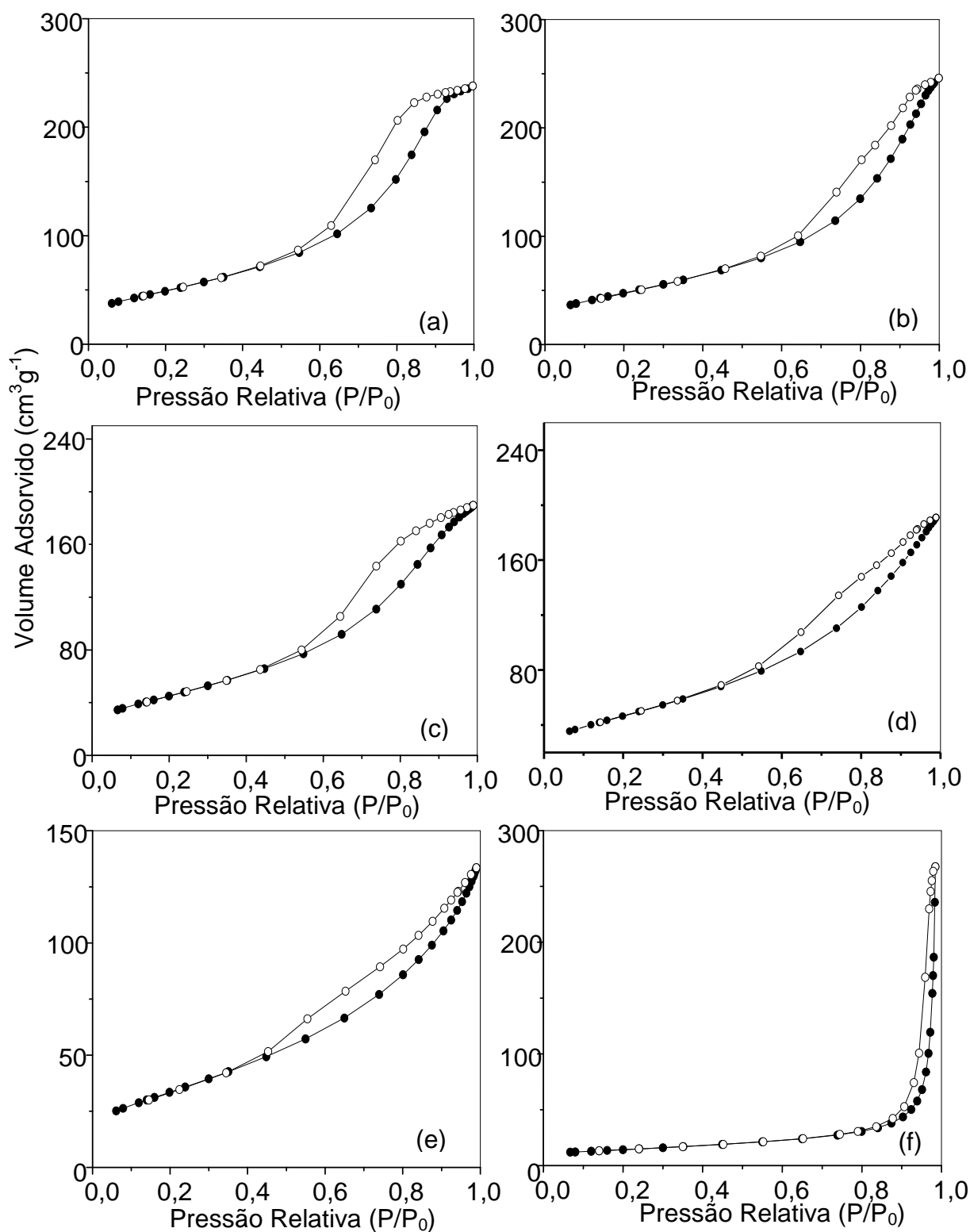


Figura 4.4. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm.

largo (tipo tinteiro). No entanto, o aparecimento de uma malha de histerese H2 na proximidade do limite inferior da pressão de adsorção e dessorção da histerese não devem ser considerados como evidência de má conectividade dos poros ou forma dos poros tinteiro. Na verdade, novos materiais com poros uniformes exibiram isotermas com largas malhas de histerese, mas sem quaisquer diferenças nas inclinações (KRUK e JARONIEC, 2001).

Observou-se, também, que à medida que se incorporou e aumentou à quantidade de samário, o volume de nitrogênio adsorvido pelas amostras diminuiu. Além disso, nenhuma das amostras baseadas em óxido de cobre e cério modificadas com samário apresentaram isotermas semelhantes àquela da Amostra Sm. Neste caso, foi obtida uma isoterma do tipo III, em que as curvas de adsorção e dessorção praticamente coincidem, sendo que a quantidade adsorvida aumenta gradualmente à medida que aumenta a pressão relativa. Essas isotermas são características de materiais macroporosos (50-200 nm) (KRUK e JARONIEC, 2001). Este resultado sugere que as condições de síntese empregadas não foram adequadas para obter óxido de samário com estrutura mesoporosa, diferentemente do óxido de cério. Essa dificuldade possivelmente influenciou na obtenção da estrutura dos óxidos de cobre e de cério modificados com samário, sendo isto mais evidente no caso da Amostra CuCeSm50.

A distribuição de diâmetro dos poros (Figura 4.5) foi obtida a partir da curva de adsorção das isotermas usando o algoritmo BJH. Pode-se observar que o pico de distribuição de diâmetro de poro das amostras contendo samário foi ligeiramente mais estreito e foi deslocado para a direita em relação à amostra de óxido de cobre e cério, indicando um aumento do diâmetro de poro. Quando a quantidade de samário foi elevada, como no caso da Amostra CuCeSm50, o pico foi estreito e pequeno, com diâmetro de poro entre 5 e 6 nm. Esses resultados também não foram semelhantes àqueles da Amostra Sm, indicando que o samário entra na rede da céria e se estabiliza mantendo a estrutura da fluorita cúbica, causando pequenas perturbações.

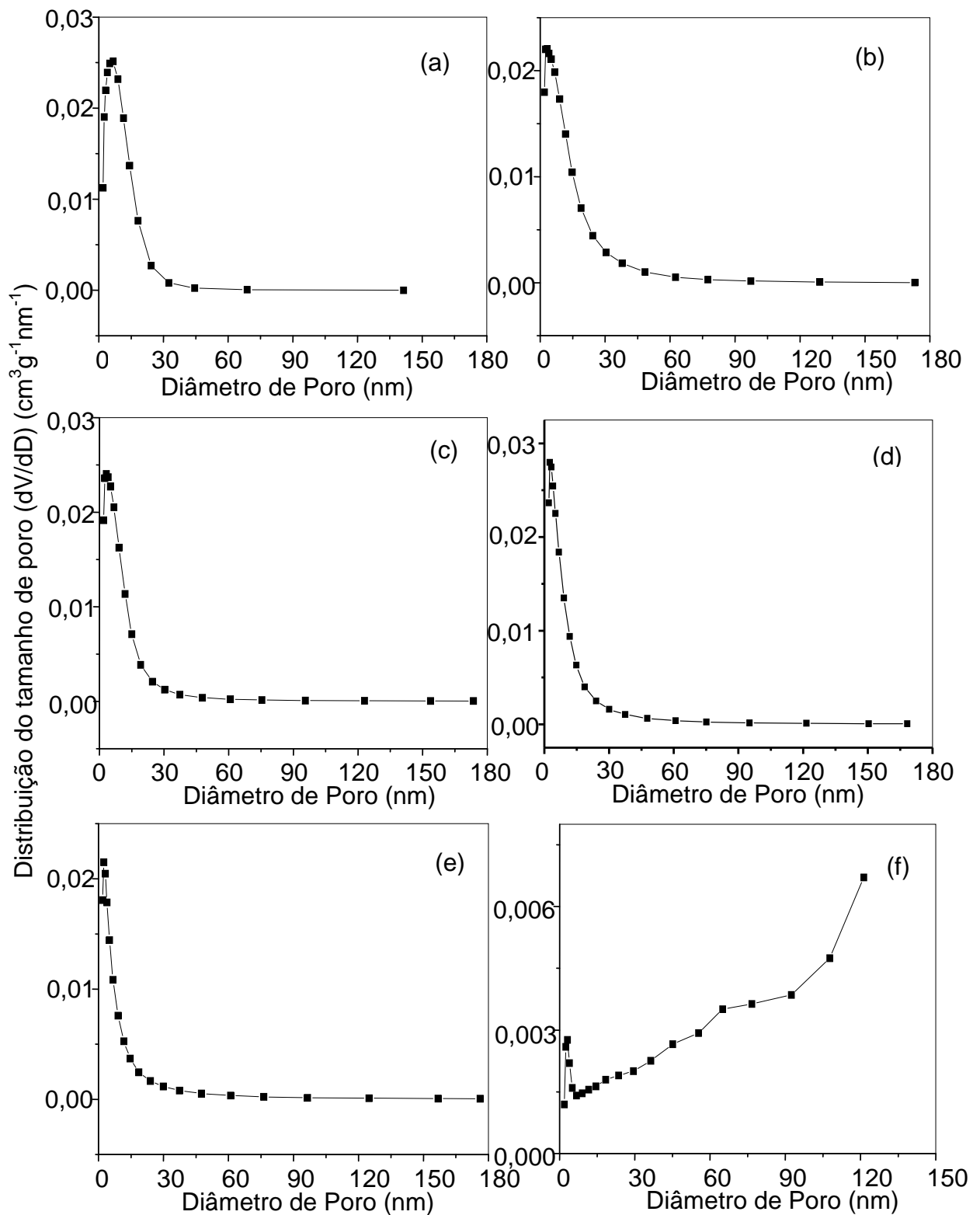


Figura 4.5. Curvas de distribuição de diâmetro de poro das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50). Amostras (a) Ce; (b) CuCe; (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20; (e) CuCeSm50 e (f) Sm.

Os resultados das medida de área superficial específica e de porosidade, calculadas a partir das isotermas, são apresentados na Tabela 4.4. Pode-se observar que todas as amostras baseadas em óxido de cobre e cério modificadas com samário apresentaram áreas superficiais específicas superiores a  $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Notou-se, também, que a incorporação do samário não alterou essa propriedade, considerando o erro da medida, exceto na Amostra CuCeSm50, em que houve uma redução significativa da área superficial específica. Isto indica que a formação de soluções sólidas e a diminuição do tamanho médio do cristal não provocaram variações nas áreas superficiais específicas (REDDY *et al.*, 2012).

Tabela 4.4. Propriedades texturais das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) e baseadas em óxido de samário (Sm), calculadas através das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Amostra	Sg ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	V ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	D (nm) <sup>c</sup>
Ce	177	0,3751	7,1
CuCe	156	0,2660	6,0
CuCeSm10	164	0,3015	6,3
CuCeSm20	169	0,3047	6,3
CuCeSm50	122	0,2062	6,0
Sm	50	0,4089	38,5

<sup>a</sup>área superficial determinada pelo método B.E.T;

<sup>b</sup>volume de poros determinado pelo método B.J.H;

<sup>c</sup>diâmetro médio de poros determinado pelo método B.J.H.

Com relação à Amostra CuCeSm50, em que houve uma diminuição da área superficial específica à medida que aumentou a quantidade de samário, pode-se sugerir que esse efeito seja atribuído a espécies de óxido de cobre e óxido de samário que estejam bloqueando os poros da céria, em concordância com trabalhos anteriores (CHEN *et al.*, 2013). Além disso, foi observado, através dos perfis de raios X (Figura 4.3), que as reflexões em  $2\theta$  do difratograma dessa amostra sofreram deslocamentos significativos em função da quantidade de samário, ou seja, a quantidade de samário foi suficiente para que a estrutura do material perdesse a característica da fluorita cúbica do óxido de cério. Dessa forma, pode-se admitir a

formação de fases segregadas de samário na estrutura, favorecendo uma diminuição da área superficial específica.

Com relação ao volume e diâmetro de poros das amostras, observou-se que os valores dessa propriedade aumentaram com a incorporação do samário nos sólidos, exceto na Amostra CuCeSm50. Esse aumento pode ser atribuído à formação de soluções sólidas altamente porosas e, também, à diminuição do tamanho médio do cristal. Por outro lado, o decréscimo dos valores dessas propriedades na Amostra CuCeSm50, é possivelmente devido à quantidade de samário utilizada; dessa forma, uma maior quantidade de espécies desse dopante estaria bloqueando os poros da céria. A Amostra Sm apresentou valores de volume e diâmetro de poros superiores àqueles das demais amostras. Dessa forma, este resultado está de acordo com os aqueles obtidos por difração de raios X, que sugerem que o samário entrou na rede da céria, mantendo a estrutura da fluorita cúbica do óxido de cério.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman das amostras são apresentados na Figura 4.6. Através da técnica de espectroscopia Raman, pode-se obter informações sobre as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador e/ou em níveis abaixo da superfície. O espectro Raman do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) apresentou uma banda estreita e intensa, centrada em  $464 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional  $F_{2g}$  da estrutura da fluorita cúbica do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), considerada como um modo de vibração simétrica dos átomos de oxigênio, que cercam os cátions cério na rede cristalina, de acordo com trabalhos anteriores (MARBÁN e FUERTES, 2005; POPOVIC *et al.*, 2007).

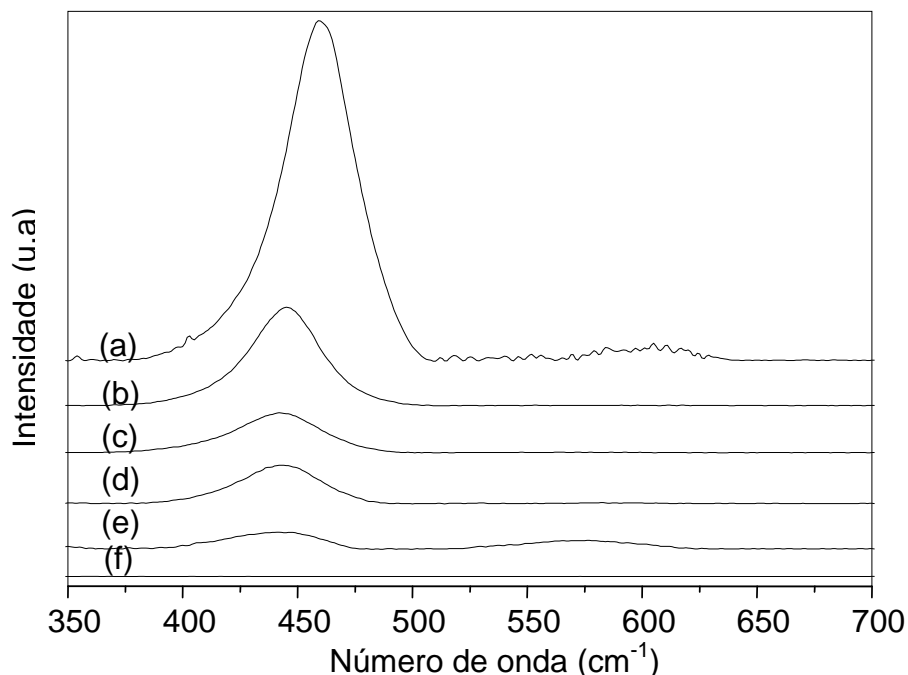


Figura 4.6. Espectros Raman na região de 350 a 700  $\text{cm}^{-1}$  das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50) excitadas por laser em 532 nm: (a) Ce; (b) CuCe, (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20, (e) CuCeSm50 e (f) Sm.

Na região entre 350 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , é observada apenas uma banda em 462  $\text{cm}^{-1}$ , no caso da Amostra Ce, que é característica da estrutura da fluorita cúbica do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ). Porém, à medida que se incorporou o samário na estrutura da céria, essa banda se tornou mais larga e fraca, sendo deslocada para uma região de menor número de onda (444  $\text{cm}^{-1}$ ). Este resultado pode ser explicado, pela presença de vacâncias de oxigênio, após a substituição de um átomo de cério tetravalente por um átomo de samário trivalente. Essa substituição provoca uma expansão da célula unitária, em virtude do raio iônico do samário ser maior do que o raio iônico do cério, o que sugere a formação de uma solução sólida, em concordância com os resultados de difração de raios X.

De acordo com a literatura (AYASTUY *et al.*, 2012) podem ser observadas três bandas, no espectro do óxido de cobre (CuO) cristalino (295, 340 e 626  $\text{cm}^{-1}$ ). No entanto, não foi detectada a presença dessas bandas nos espectros (Figura 4.6), sugerindo que o cobre está disperso na superfície do suporte, como também foi



sugerido através da difração de raios X, no caso das Amostras CuCe e CuCeSm10, em cujos difratogramas não foram detectadas reflexões em  $2\theta$  características do óxido de cobre.

É relatado na literatura (MARBÁN e FUERTES, 2005) que a introdução de uma pequena quantidade de óxido de cobre provoca a formação de uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de cério, provavelmente estabilizado nas interfaces de Cu-Ce. No entanto, não foram observadas a banda em  $575\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura céria devido ao mecanismo de compensação de carga e em  $1175\text{ cm}^{-1}$ , que também pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio, sugerindo uma diminuição das vacâncias. Esse fato pode estar relacionado à quantidade de cobre utilizada; uma quantidade elevada poderia provocar uma diminuição na área superficial específica da céria e um conseqüente acúmulo de aglomerados de óxido de cobre sobre a superfície da céria, provocando uma perda de área interfacial e/ou a formação da fase cristalina CuO sobre a superfície da céria. De fato, foi observada uma diminuição da área superficial específica da Amostra CuCeSm50 e, também, a formação da fase CuO nas Amostras CuCeSm20 e CuCeSm50, que é característica da estrutura da tenorita monoclínica do óxido de cobre. Isto indica que o aumento da quantidade de samário, na estrutura da céria, provocou uma diminuição da dispersão de CuO na superfície do suporte e a conseqüente formação de aglomerados de óxido de cobre. Dessa forma, os resultados obtidos por espectroscopia Raman estão em concordância com aqueles de difração de raios X e das medida de área superficial específica.

#### 4.6 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

As propriedades redox dos sólidos foram analisadas por redução à temperatura programada (TPR) e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.7 (curvas das amostras baseadas em óxido de cobre cério e samário ampliadas no ANEXO A). Pode-se observar, que a curva do óxido de cério puro (Amostra Ce) apresentou duas

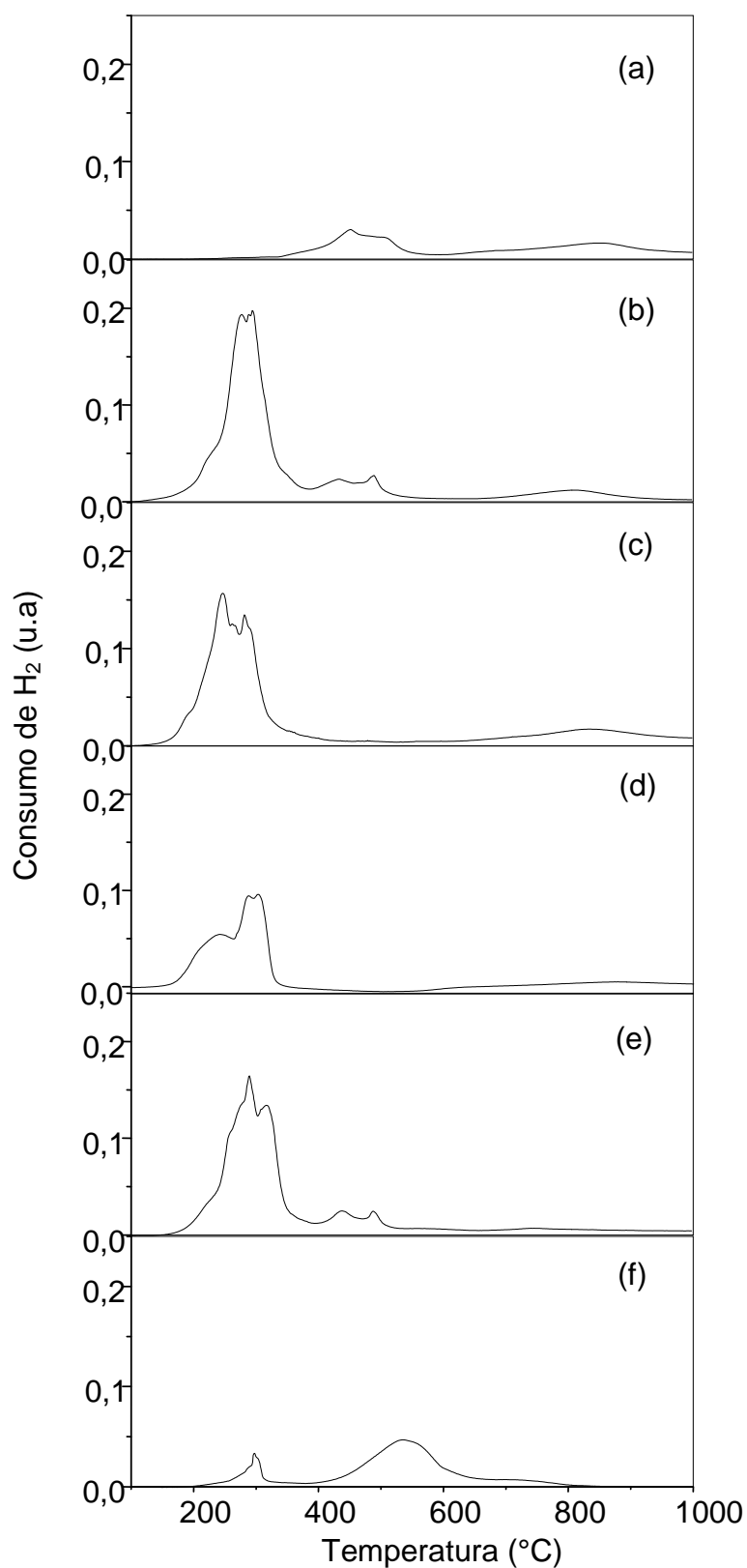


Figura 4.7. Perfis de TPR das amostras baseadas em óxido de cobre e cério (CuCe), baseadas em óxido de cobre, cério e samário e baseadas em óxido de samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50): (a) Ce; (b) CuCe, (c) CuCeSm10; (d) CuCeSm20, (e) CuCeSm50 e (f) Sm.

regiões de redução, estando a primeira delas situada entre 400 e 500 °C e a segunda região entre 700 e 900 °C. É conhecido (AYASTUY *et al.*, 2012), que a redução da céria pode ocorrer em duas etapas, correspondentes a duas faixas de temperaturas. A primeira região, entre 285 e 675 °C é atribuída à redução da superfície do óxido cério, enquanto a segunda região, entre 675 e 950 °C está associada à redução do volume sólido do óxido de cério. Desta forma, a curva de TPR do óxido de cério, obtida neste trabalho, está de acordo com a literatura. Dentre os sólidos contendo cobre, cério e samário, apenas as Amostras CuCe e CuCeSm50 apresentaram curvas com as duas regiões de redução, sendo a primeira a primeira região entre 400 e 500 °C e a segunda região entre 700 e 900 °C, sugerindo que parte da céria está presente na superfície do sólido e outra parte presente na solução sólida. Por outro lado, as amostras CuCeSm10 e CuCeSm20 apresentaram apenas uma região de redução entre 700 e 900 °C, sugerindo que toda a céria está formando uma solução sólida, podendo resultar em uma melhoria na capacidade de estocagem de oxigênio (ARANGO-DÍAZ *et al.*, 2014). Além disso, observou-se que à medida que se aumentou a quantidade de samário, a intensidade do sinal na região em temperaturas superiores a 700 °C diminuiu, sugerindo uma diminuição na capacidade de estocagem de oxigênio à medida que se aumentou a quantidade de samário.

O perfil de TPR da amostra de óxido de samário puro (Sm) apresentou duas regiões de redução. A primeira delas ocorreu em temperaturas entre 200 e 320 °C e a segunda região, em temperaturas entre 400 e 650 °C. Esse resultado pode ser explicado devido à presença de espécies carbonato, como identificado por FTIR. As espécies de carbonato se reduzem em temperaturas superiores a 500 °C. No entanto, a presença de espécies metálicas na superfície do óxido pode favorecer a redução dessas espécies em temperaturas mais baixas. Desta forma a região entre 400 e 650 °C pode ser atribuída à redução de espécies carbonato, enquanto a região entre 200 e 320 °C pode ser relacionada à redução de espécies carbonato superficiais, em concordância com trabalhos anteriores (MOURA *et al.*, 2014).

Observou-se, também, que os perfis de TPR das amostras apresentaram um pico na região entre 150 e 360 °C. Esse pico pode ser atribuído à redução de espécies de cobre altamente dispersas na superfície do catalisador que interagem

fracamente com o suporte e à redução de partículas de óxido de cobre (CuO) finamente dispersas que interagem fortemente com o suporte e/ou espécies  $\text{Cu}^{2+}$  isoladas presentes no catalisador (AYASTUY *et al.*, 2012). É conhecido que a redução do volume sólido de óxido de cobre ocorre em temperaturas próximas a 380 °C (ARANGO-DÍAZ *et al.*, 2014). Em um estudo realizado por Bera *et al.* (2002), por exemplo, foi demonstrado que o íon  $\text{Cu}^{2+}$  em um sólido baseado em óxido de cobre e de cério (CuO/CeO<sub>2</sub>), pode ser reduzido a uma temperatura mais baixa que o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , presente no óxido de cobre (CuO). Além disso, juntamente com a redução completa dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , alguns íons  $\text{Ce}^{4+}$  podem ser reduzidos na mesma temperatura que os íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Isso se deve ao processo *spillover* do hidrogênio promovido pelos sítios interfaciais CuO-CeO<sub>2</sub>, no qual a molécula desse gás se dissocia na superfície do cobre metálico e posteriormente migra para o óxido de cério, promovendo a sua redução (AYASTUY *et al.*, 2012). Além disso, as Amostras CuCeSm10 e CuCeSm20 apresentaram um perfil de redução de espécies de cobre em uma região de temperaturas mais baixas, indicando que, nesses sólidos, as espécies de cobre interagem mais fracamente com suporte do que no caso das Amostras CuCe e CuCeSm50.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de temperatura de redução, consumo de hidrogênio teórico e experimental, referentes à redução do óxido de cobre nos catalisadores. Pode-se observar que os valores experimentais do consumo de hidrogênio foram superiores aos valores teóricos. Isto pode ser atribuído à redução da superfície do óxido de cério e de espécies carbonato presentes no catalisador, que podem ser reduzidas concomitantemente com o óxido de cobre, em concordância com trabalhos anteriores (MOURA *et al.*, 2014).

Tabela 4.5. Faixa de temperatura de redução, consumo de hidrogênio referentes a redução do óxido de cobre nas Amostras CuCe, CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50.

Amostras	Temperatura de redução	Consumo de hidrogênio	
	Faixa (°C)	Teórico ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Experimental ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )
CuCe	150-360	1106	2842
CuCeSm10	150-350	1146	2085
CuCeSm20	150-320	1165	1475
CuCeSm50	150-360	1122	2566

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

A Figura 4.8 (a) mostra os resultados de conversão de monóxido de carbono em função da temperatura de reação. Nota-se que a conversão aumentou com a temperatura sobre todos os catalisadores até 225 °C; a partir desse valor, se observou um comportamento inverso, exceto no caso da Amostra CuCeSm50, que conduziu a um aumento constante da conversão com a temperatura. A Figura 4.8 (b) mostra os valores de seletividade a dióxido de carbono dos catalisadores. Pode-se observar que a seletividade a dióxido de carbono diminuiu com o aumento da temperatura. Esses resultados podem ser explicados pelo fato da oxidação do monóxido de carbono ocorrer preferencialmente em relação à oxidação do hidrogênio quando são empregadas baixas temperaturas (LAGUNA *et al.*, 2013). O aumento de temperatura ocasiona um aumento da velocidade da reação de oxidação do hidrogênio, levando a uma diminuição na seletividade a dióxido de carbono (LEE e KIM, 2008).

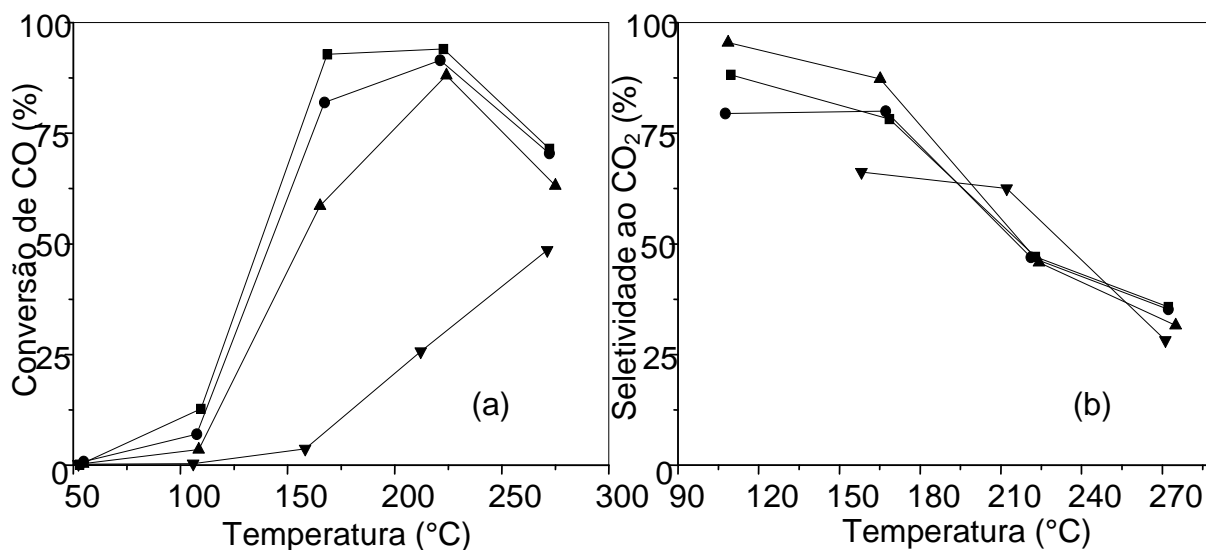


Figura 4.8. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade ao dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores baseados em óxido de cobre (CuCe) e óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10, CuCeSm20 e CuCeSm50): (■) CuCe; (●) CuCeSm10; (▲) CuCeSm20 e (▼) CuCeSm50.

Nota-se, também, que a presença do samário não aumentou a atividade e a seletividade do catalisador baseado em cobre e óxido cério na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono; além disso, o sólido com a menor quantidade de samário conduziu a resultados similares àquele do catalisador de óxido de cobre e cério. Esse resultado pode estar associado à quantidade de cobre e cério presentes nesses materiais. Outros trabalhos também mostraram que a atividade dos catalisadores baseados em cobre e óxido de cério na oxidação preferencial do monóxido de carbono é aumentada quando se eleva o teor de cério no catalisador, devido ao aumento do contato interfacial entre o cobre e o óxido de cério (MOURA *et al.*, 2014). Por outro lado, no presente trabalho, foram observados através dos resultados de difração de raios X, medida de área superficial específica e espectroscopia Raman, que a quantidade de cobre utilizada pode ter provocado uma diminuição na área superficial específica da céria e uma consequente acumulação de aglomerados de óxido de cobre sobre a superfície da céria, resultando na perda de área interfacial e/ou resultando na formação de uma fase cristalina de óxido de cobre (CuO) sobre a superfície da céria (MARBÁN e FUERTES, 2005), conduzindo

então a uma menor conversão de monóxido de carbono e seletividade ao dióxido de carbono.

Desta forma, os resultados obtidos estão de acordo com o mecanismo de reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono proposto por Lee e Kim (2008), de acordo com o qual o monóxido de carbono é adsorvido pelo óxido de cobre e migra para a interface com o óxido de cério, onde ocorre a reação de oxidação.

O efeito do dióxido de carbono sobre o desempenho dos catalisadores obtidos, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, foi estudado empregando-se a Amostra CuCeSm10, em um experimento conduzido a 150 °C.

A Figura 4.9 apresenta os valores de conversão de monóxido de carbono e de seletividade a dióxido de carbono. Nota-se que o catalisador conduziu a valores elevados de conversão do monóxido de carbono (70 a 80 %), não havendo variação da conversão durante as primeiras 5 h. Após esse tempo, 10 % de dióxido de carbono foram adicionados ao reator, observando-se uma diminuição da conversão, indicando uma desativação do catalisador. Esta desativação pode ser atribuída à adsorção competitiva de monóxido e dióxido de carbono, na superfície do óxido de cério e o resultante bloqueio dos sítios, nos quais o dióxido de carbono foi adsorvido. Em um estudo similar em que se utilizou catalisadores baseados no sistema CuO-CeO<sub>2</sub>, Gamarra e Martínez-Arias (2009) verificaram, por reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) e empregando uma mistura reacional contendo 15 % de dióxido de carbono que esta desativação deve ser essencialmente relacionada com o impedimento da atividade redox interfacial induzida pela formação de espécies carbonato nos sítios interfaciais da céria, o que limita a redução da céria promovida, levando à geração de sítios ativos CuO<sub>x</sub> parcialmente reduzidos nessas interfaces. No presente trabalho, a perda de conversão sobre o catalisador foi 31,11 %, obtendo-se então uma conversão de 46,27 %. Além disso, foi observado que, com a remoção do dióxido de carbono do sistema, a conversão do monóxido de carbono inicial foi quase totalmente recuperada.

Por outro lado, a seletividade da Amostra CuCeSm10 a dióxido de carbono (Figura 4.9 b)) foi de 83,69 % durante as primeiras 5 h de reação. Após esse tempo, 10 % de dióxido de carbono foram adicionados, observando-se um aumento da seletividade ao dióxido de carbono. Este resultado sugere que, nessas condições, a redução da conversão de hidrogênio seja superior à redução da conversão de monóxido de carbono, ou seja, a oxidação do monóxido de carbono ocorre preferencialmente e relação à oxidação do hidrogênio, favorecendo a um aumento na seletividade ao dióxido de carbono. O ganho na seletividade pelo catalisador foi 15,32 %, obtendo-se então uma conversão de 99,01 % sendo esta diminuída ao longo dos 30 min de reação, chegando-se a 83,60 %. No entanto, foi observado que, com a remoção do dióxido de carbono do sistema, a seletividade ao dióxido de carbono inicial foi quase restabelecida, obtendo-se valores ainda superiores aos iniciais. Isto sugere que a seletividade não foi alterada, estando o aumento de dióxido de carbono, no efluente, relacionado à quantidade adicionada.

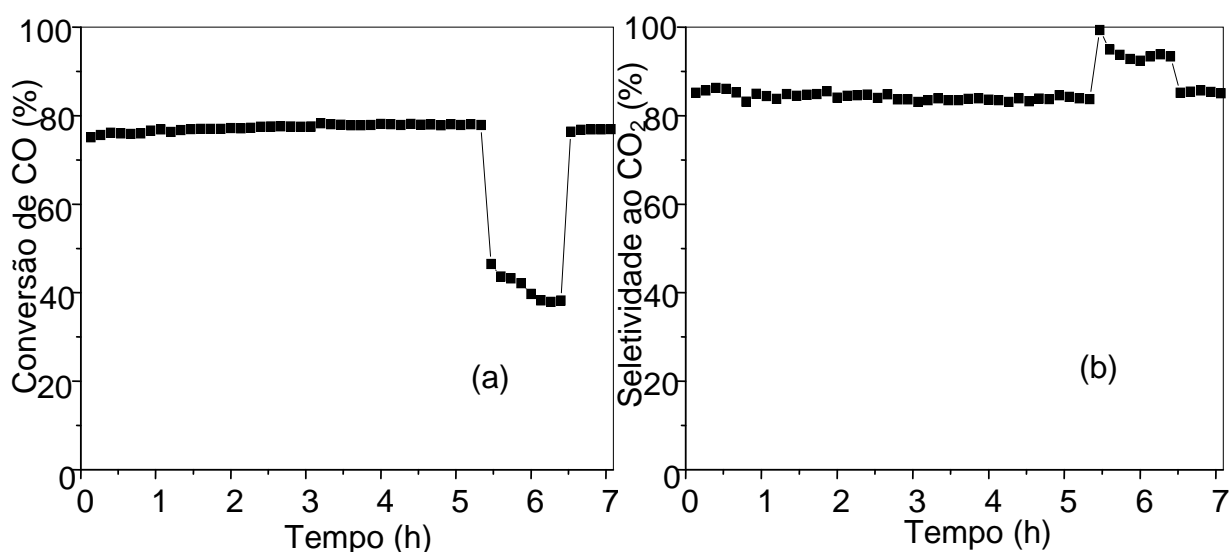


Figura 4.9. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade ao CO<sub>2</sub> em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre o catalisador CuCeSm10.



## 5 CONCLUSÕES

5.1 O método de precipitação simultânea é eficaz na preparação de catalisadores contendo cobre (25 % em mol), cério e samário (10, 20 e 50 % em mol), destinados à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Os sólidos obtidos por essa metodologia possuem quantidades de cobre, cério e samário próximas às esperadas. Esses sólidos apresentam estrutura cúbica de face centrada característica do óxido de cério, não sendo detectadas fases segregadas contendo samário; além disso, apenas nos sólidos contendo 20 e 50 % em mol de samário foi observada a presença de fases características do óxido de cobre. Nestes materiais, o cobre e o samário são incorporados na rede da céria, conduzindo a uma contração e expansão da célula unitária, respectivamente. Além disso a adição de samário, nos catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, resultou em uma diminuição do tamanho dos cristais.

5.2 Sólidos baseados em cobre (25 % em mol), cério e samário (10, 20 e 50 % em mol), preparados por precipitação, apresentam áreas superficiais específicas superiores a  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A presença de samário não causa variações nesse parâmetro, exceto no sólido contendo a maior quantidade de samário, em que há uma diminuição. Os sólidos obtidos apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos, com poros com diâmetros médios entre 6 e 7 nm.

5.3 A adição de samário não influenciou na redução das espécies de cobre presentes nos catalisadores baseados em óxido de cobre e de cério. Os valores experimentais de consumo de hidrogênio foram superiores ao consumo teórico, o que foi atribuído à redução da superfície do óxido de cério e de espécies carbonato presentes no catalisador, que podem ser reduzidas concomitantemente com o óxido de cobre.

5.4 Catalisadores baseados em cobre (25 % em mol), cério e samário (10, 20 e 50 %) são ativos e seletivos na oxidação preferencial do monóxido de carbono, na faixa de 50 a 250 °C. A conversão do monóxido de carbono aumenta com a temperatura até 225 °C, o que foi atribuído ao fato da oxidação do monóxido de carbono ocorrer preferencialmente em relação à oxidação do hidrogênio, quando são empregadas baixas temperaturas. A adição de samário, a esses catalisadores, conduz a uma diminuição da conversão, o que foi relacionado ao fato desse parâmetro ser favorecidos pelo aumento do teor de cério, que é mais baixo nas amostras com os teores mais elevados de samário. A interação do óxido de cobre com o óxido de cério diminui com o teor de cério, devido à consequente diminuição da região de interface entre esses dois componentes, onde ocorre a oxidação do monóxido de carbono. Por outro lado, o samário causa variações na seletividade, dependendo do seu teor nos sólidos.

5.5 Entre os catalisadores contendo cobre (25 % em mol), cério e samário (10, 20 e 50 % em mol), preparados por precipitação, aquele contendo 10 % mol de samário é o mais ativo e seletivo a dióxido de carbono. Em presença de dióxido de carbono (10% mol), observa-se uma perda de atividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono a 150 °C. Essa desativação foi atribuída à quimissorção do dióxido de carbono pelo óxido de cério, inibindo as propriedades redox deste óxido. Entretanto, não se observa variações na seletividade a dióxido de carbono. Dessa forma, esse catalisador é o mais promissor para a reação, entre as amostras estudadas.

## 6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a condução de novos estudos, tais como:

6.1 Avaliar o efeito do método de preparação na atividade e na seletividade dos catalisadores, preparando os catalisadores mais ativos e seletivos, ou seja, os catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, e baseados em óxido de cobre, cério e samário (10 e 20 % em mol) pelos métodos de impregnação e de co-precipitação.

6.2 Investigar o efeito do samário sobre a dispersão do cobre nos catalisadores baseados em óxido de cobre e de cério.

6.3 Realizar estudos *in-situ* por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão ou espectroscopia de absorção de raios X, a fim de investigar as transformações do catalisador, relacionadas à influência do samário na sua atividade e seletividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, C., DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, (2014), p. 1–12.

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, (2008), p. 16–24.

ALIHOSSEINZADEH, A., NEMATOLLAHI, B., REZAEI, M., LAY, E.N.. CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO removal in H<sub>2</sub>-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, (2015), p. 1809–1819.

ARANGO-DÍAZ, A., CECILIA, J. A., MORETTI, E., TALON, A., NÚÑEZ, P., MARRERO-JEREZ, J., JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Comparative study of CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts in the CO-PROX reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, (2014), p. 4102-4108.

ARAÚJO, G.C., RANGEL, M.C. An environmental friendly dopant for the hightemperature shift catalysts. **Catalysis Today**, v. 62, (2000), p. 201-207.

ARAÚJO, V.D., BELLIDO, J.D.A., BERNARDI, M.I.B., ASSAF, J.M., ASSAF, E.M. CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, (2012), p. 5498–5507.

AUTHAYANUN, S., ARPORNWICHANOP, A., PATCHARAVORACHOT, Y., WIYARATN, W., ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, (2011), p. 267–275.

AUTHAYANUN, S., SAEBEA, D., ATCHARAVORACHOT, Y., ARPORNWICHANOP, A. Effect of different fuel options on performance of high-temperature PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) systems. **Energy**, v. 68, (2014), p. 989-997.

AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H.K., 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, (2001), p. 33-40.

AVGOUROPOULOS, G., MANZOLI, M., BOCCUZZI, F., TABAKOVA, T., PAPAVALIIOU, J., IOANNIDES, T., IDAKIEV, V.. Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, v. 256, (2008), p. 237–247.

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, (2012), p. 1193-2006.

AYASTUY, J.L., GAMBOA, N.K., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A.. CuO/CeO<sub>2</sub> washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, (2011), p. 224–231.

AYASTUY, J.L., GIL-RODRÍGUEZ, A., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A.. Effect of process variables on Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst behaviour for the PROX reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, (2006), p. 2231–2242.

AYASTUY, J.L., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GONZÁLEZ-VELASCO, J.R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A.. MnO<sub>x</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich streams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, (2007), p. 532–541.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, v. 50, (1999), p. 207-225.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H; TELLER, E. J. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, (1938), p. 309.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H; TELLER, E. J.. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, (1938), p. 309-319.

BRUNETTI, A., BARBIERI, G., DRIOLI, E.. Integrated membrane system for pure hydrogen production: A Pd–Ag membrane reactor and a PEMFC. **Fuel Processing Technology**, v. 92, (2011), p. 166–174.

BURTON, A. W., ONG, K., REA, T., CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, (2009), p. 75–90.

CAO, J. L., WANG, Y., ZHANG, T. Y., WU, S. H., YUAN, Z. Y. Preparation, characterization and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, (2008), p. 120–128.

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, (2008), p. 42–53.

CHEN, G., LI, Q., WEI, Y., FANG, W., YANG, Y. Low temperature CO oxidation on Ni-promoted CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, (2013), p. 322–329.

CHIN, S.Y., ALEXEEV, O.S., AMIRIDIS, M.D.. Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over Ru catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, (2005), p. 157–166.

DE-LEÓN ALMARAZ, S., AZZARO-PANTEL, C., MONTASTRUC, L., PIBOULEAU, L., SENTIES, O.B. Assessment of mono and multi-objective optimization to design a hydrogen supply chain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, (2013), p. 14121–14145.

DI BENEDETTO, A., LANDI, G., LISI, L., RUSSO, G.. Role of CO<sub>2</sub> on CO preferential oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, (2013), p. 169–177.

DI COSIMO, J. I., DÍEZ, V. K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, (1998), p. 499–510.

DONG, X., ZOU, H., LIN, W.. Effect of preparation conditions of CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst on CO removal from hydrogen-rich gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, (2006), p. 2337–2344.

DUARTE, R. B., DAMYANOVA, S., DE OLIVEIRA, D. C., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C. Study of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts for partial CH<sub>4</sub> oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, (2011), p. 134–145.

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, (2001), p. 763–775.

FIALA, R., VACLAVU, M., REDNYK, A., KHALAKHAN, I., VOROKHTA, M., LAVKOVA, J., POTIN, V., MATOLINOVA, I., MATOLIN, V. Pt–CeO<sub>x</sub> thin film catalysts for PEMFC. **Catalysis Today**, v. 240, (2015), p. 236–241.

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, (2012), p. 34–41.

GALLETTI, C., FIOROT, S., SPECCHIA, S., SARACCO, G., SPECCHIA, V.. Activity of rhodium-based catalysts for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases. **Topics in Catalysis**, v. 45, (2007), p. 15-19.

GALLETTI, C., FIOROT, S., SPECCHIA, S., SARACCO, G., SPECCHIA, V.. Catalytic Performance of Rhodium-Based Catalysts for CO Preferential Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gases. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 47, (2008), p. 5304–5312.

Gamarra, D., Martínez-Arias, A. Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. **Journal of Catalysis**, v. 263, (2009), 189–195.

GÖKALILER, F., ÖNSAN, Z.I., AKSOYLU, A.E. Power-law type rate expression for WGS reaction over Au–Re/CeO<sub>2</sub> catalyst under realistic fuel processor conditions. **Catalysis Communications**, v. 39, (2013), p. 70–73.

IGLESIAS-GONZÁLEZ, A., AYASTUY, J.L., GONZÁLEZ-MARCOS, M.P., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A.. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, (2014), p. 5213–5224.

ILIEVA, L., PETROVA, P., TABAKOVA, T., PANTALEO, G., MONTES, V., SOBCZAK, J.W., LISOWSKI, W., KASZKUR, Z., BOUTONNET, M., VENEZIA, A.M.. Pure hydrogen production via PROX over gold catalysts supported on Pr-modified ceria. **Fuel**, v. 134, (2014), p. 628–635.

International Energy Agency Technical Report, 2012 Key World Energy Statistics. Website acessado em 11/12/2014:

<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>

JARDIM, E.O., RICO-FRANCÉS, S., COLOMA, F., ANDERSON, J.A., SILVESTRE-ALBERO, J., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.. Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt/Ceria catalysts in the preferential oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> (PROX). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, (2015), p. 45–55.

JARDIM, E.O., RICO-FRANCÉS, S., COLOMA, F., RAMOS-FERNÁNDEZ, E.V., SILVESTRE-ALBERO, J., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.. Superior performance of gold supported on doped CeO<sub>2</sub> catalysts for the preferential CO oxidation (PROX). **Applied Catalysis A: General**, v. 487, (2014), p. 119–129.

KRUK, M., JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. **Chem. Mater.**, v. 13, (2001), p. 3169-3183.



KRUMPELT, M., KRAUSE, T.R., CARTER, J.D., KOPASZ, J.P., AHMED, S. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. **Catalysis Today**, v. 77, (2002), p. 3–16.

LAGUNA, O.H., CENTENO, M.A., ARZAMENDI, G., GANDÍA, L.M., ROMERO-SARRIA, F., ODRIOZOLA, J.A.. Iron-modified ceria and Au/ceria catalysts for Total and Preferential Oxidation of CO (TOX and PROX). **Catalysis Today**, v. 157, (2010), p. 155–159.

LAGUNA, O.H., CENTENO, M.A., ROMERO-SARRIA, F., ODRIOZOLA, J.A. Oxidation of CO over gold supported on Zn-modified ceria catalysts. **Catalysis Today**, v. 172, (2011), p. 118–123.

LAGUNA, O.H., DOMÍNGUEZ, M.I., ORAÁ, S., NAVAJAS, A., ARZAMENDI, G., GANDÍA, L.M., CENTENO, M.A., MONTESC, M., ODRIOZOLA, J.A.. Influence of the O<sub>2</sub>/CO ratio and the presence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the feed-stream during the preferential oxidation of CO (PROX) over a CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-coated microchannel reactor. **Catalysis Today**, v. 203, (2013), p. 182–187.

LAGUNA, O.H., HERNÁNDEZ, W.Y., ARZAMENDI, G., GANDÍA, L.M., CENTENO, M.A., ODRIOZOLA, J.A. Gold supported on CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX). **Fuel**, v. 118, (2014), p. 176–185.

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, (2012), p. 78–87.

LEE, C., CHO, S., LEE, D., HWANG, K., PARK, J., KIM, S.. Combination of preferential CO oxidation and methanation in hybrid MCR (micro-channel reactor) for CO clean-up. **Energy**, v. 78, (2014), p. 421-425.

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, (2008), p. 109–116.

LIOTTA, L.F., DI CARLO, G., PANTALEO, G., VENEZIA, A.M.. Supported gold catalysts for CO oxidation and preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream: Support effect. **Catalysis Today**, v. 158, (2010), p. 56–62.

LIU, K., WANG, A., ZHANG, T.. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 2, (2012), p. 1165–1178.

LIU, W., FLYTZANI-STEPHANOPOLOUS, M.. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composites Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 153, (1995), p. 304-316.

LIU, W., FLYTZANI-STEPHANOPOLOUS, M.. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composites Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 153, (1995), p. 317-332.

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**, v. 158, (2012), p. 214–218.

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**, v. 158, (2012), p. 214–218.

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, (2005), p. 43–53.

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, (2004), p. 59–66.

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

MARTÍNEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., GÁLVEZ, O., CORONADO, J.M., ANDERSON, J.A., CONESA, J.C., 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, (2000), p. 207–216.

MENG, M., LIU, Y., SUN, Z., ZHANG, L., WANG, X.. Synthesis of highly-dispersed CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, (2012), p. 14133–14142.

MONTE, M., GAMARRA, D., CÁMARA, A.L., RASMUSSEN, S.B., GYORFFY, N., SCHAY, Z., MARTÍNEZ-ARIAS, A., CONESA, J.C.. Preferential oxidation of CO in excess H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO<sub>2</sub> support. **Catalysis Today**, v. 229, (2014), p. 104–113.

MORETTI, E., LENARDA, M., STORARO, L., TALON, A., FRATTINI, R., POLIZZI, S., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.. Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, (2007), 149–156.

MORETTI, E., STORARO, L., TALON, A., LENARDA, M., RIELLO, P., FRATTINI, R., YUSO, M.V.M., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., TERNERO, F., CABALLERO, A., HOLGADO, J.P.. Effect of thermal treatments on the catalytic behaviour in the CO preferential oxidation of a CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst with a flower-like morphology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, (2011), p. 627–637.

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

MORETTI, E., STORARO, L., TALON, A., RIELLO, P., MOLINA, A.I., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.. 3-D flower like Ce–Zr–Cu mixed oxide systems in the CO

preferential oxidation (CO-PROX): Effect of catalyst composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168, (2015), p. 385–395.

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, (2014), p. 40–50.

MOZER, T.S., PASSOS, F.B.. Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, (2011), p. 13369–13378.

NAJJAR, H., BATIS, H. La–Mn perovskite-type oxide prepared by combustion method: Catalytic activity in ethanol oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, (2010), p. 192–201.

NIELSON F.P. RIBEIRO, FABIANA M.T. MENDES, CARLOS A.C. PEREZ, MARIANA M.V.M. SOUZA, MARTIN SCHMAL. Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, (2008), p. 62–71.

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

PARINYASWAN, A., PONGSTABODEE, S., LUENGNARUEMITCHAI, A.. Catalytic performances of Pt–Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for selective CO oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, (2006), p. 1942–1949.

PARK, E.D., LEE, D., LEE, H.C. Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream. **Catalysis Today**, v. 139, (2009), p. 280–290.

POLSTER, C.S., ZHANG, R., CYB, M.T., MILLER, J.T., BAERTSCH, C.D.. Selectivity loss of Pt/CeO<sub>2</sub> PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. **Journal of Catalysis**, v. 273, (2010), p. 50–58.

POPOVIC Z., DOHCEVIC-MITROVIC Z., KONSTANTINOVIC M., SCEPANOVIC M. Raman scattering characterization of nanopowders and nanowires (rods). **J Raman Spectrosc**, v. 38, (2007) p. 750-755.

POZDNYAKOVA, O., TESCHNER, D., WOOTSCH, A., KRÖHNERT, J., STEINHAUER, B., SAUER, H., TOTH, L., JENTOFT, F.C., KNOP-GERICKE, A., PAÁL, Z., SCHLÖGL, R.. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO<sub>2</sub> under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 237, (2006), p. 1–16.

REDDY, B.M., KATTA, L., THRIMURTHULU, G.. Novel Nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.2) Solid Solutions: Structural Characteristics and Catalytic Performance **Chem. Mater**, v. 22, (2010), p. 467–475.

REDDY, B.M., SAIKIA, P., BHARALI, P., YAMADA, Y., KOBAYASHI, T., MUHLER, M., GRUENERT, W.. Structural Characterization and Catalytic Activity of Nanosized Ceria-Terbia Solid Solutions. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, (2008), p. 16393–16399.

REDDY, B.M., THRIMURTHULU, G., KATTA, L., YAMADA, Y., PARK, S.E.. Structural Characteristics and Catalytic Activity of Nanocrystalline Ceria-Praseodymia Solid Solutions. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, (2009), p. 15882–15890.

REDDY, L. H., REDDY, G. K., DEVAIAH, D., REDDY, B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 445–446, (2012), p. 297– 305.

REINA, T.R., IVANOVA, S., CENTENO, M.A., ODRIUZOLA, J.A.. Catalytic screening of Au/CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (M = La, Ni, Cu, Fe, Cr, Y) in the CO-PrOx reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, (2015), p. 1782–1788.

REYES-CARMONA, A., ARANGO-DÍAZ, A., MORETTI, E., TALON, A., STORARO, L., LENARDA, M., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. CuO/CeO<sub>2</sub> supported on Zr doped SBA-15 as catalysts for preferential CO oxidation (CO-PROX). **Journal of Power Sources**, v. 196, (2011), p. 4382–4387.

SCHUBERT, M. M., HACKENBERG, S., VAN VEEN, A. C., 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, (2001), p. 113–122.

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, (2003), p. 135–150.

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, (2004), p. 87–99.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, (2002), p. 17-49.

VILLULLAS, H.M., TICIANELLI, E.A., GONZÁLEZ. E.R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, (2002), p. 28-34.

WANG, Y., CHEN, K.S., MISHLER, J., CHO, S.C., ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, (2011), p. 981–1007.

WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI. M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23(4), (2000), p. 538-546.

WÖRNER, A., FRIEDRICH, C., TAMME, R.. Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, (2003), p. 1–14.

WU, Z., ZHU, H., QIN, Z., WANG, H., HUANG, L., WANG, J.. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream over CuO/Ce<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, (2010), p. 204–212.

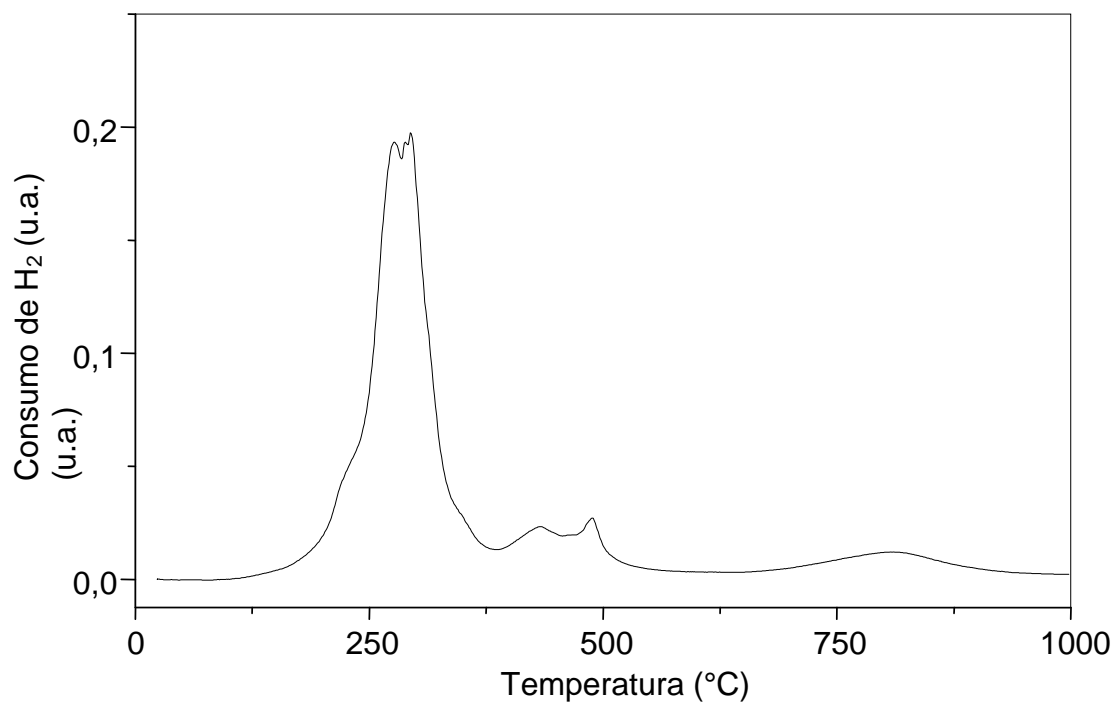
YAYAPAO, O., THONGTEM, T., PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, (2011), p. 2294–2299.

ZAK, A. K., MAJID, W. H. A., ABRISHAMI, M. E., YOUSEFI, R., PARVIZI, R. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn<sub>0.97</sub>X<sub>0.03</sub>O nanoparticles (X = Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 14, (2012), p. 488-494.

ZAK, A.K., MAJID, W.H.A., ABRISHAMI, M.E., YOUSEFI, R., PARVIZI, R.. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn<sub>0.97</sub>X<sub>0.03</sub>O nanoparticles (X = Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 14, (2012), p. 488-494.

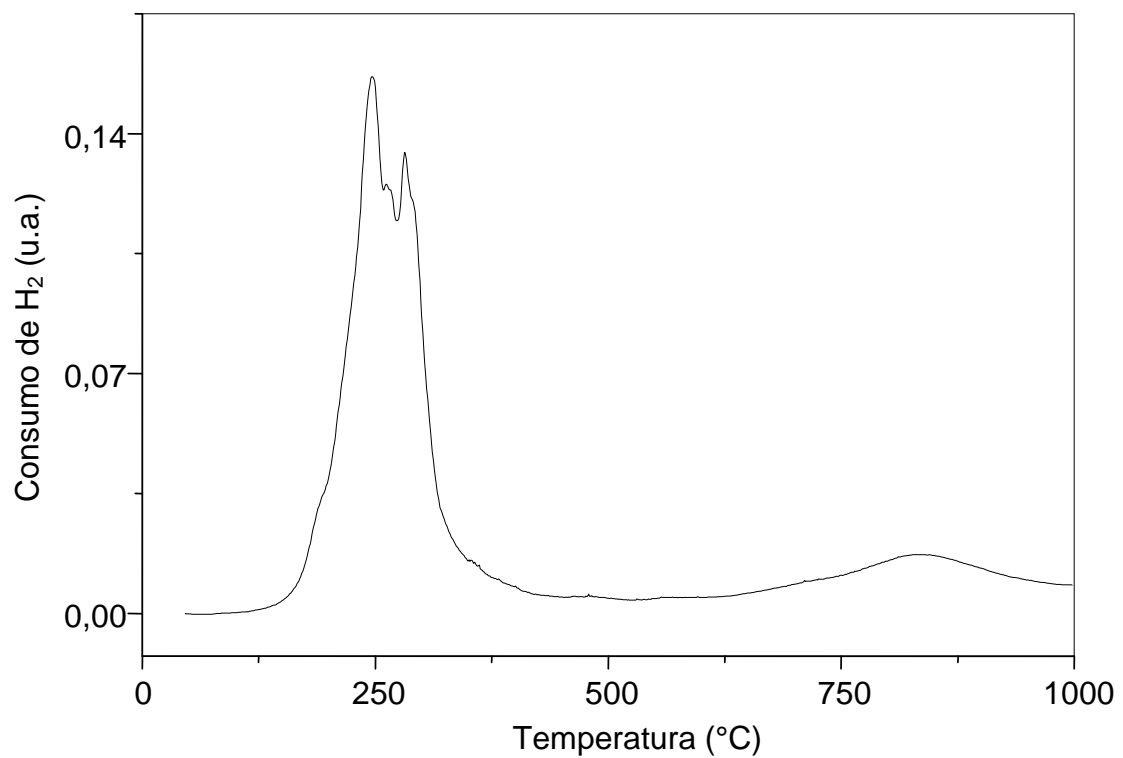
ZOU, H., DONG, X., LIN, W.. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, (2006), p. 2893–2898.

## ANEXO A

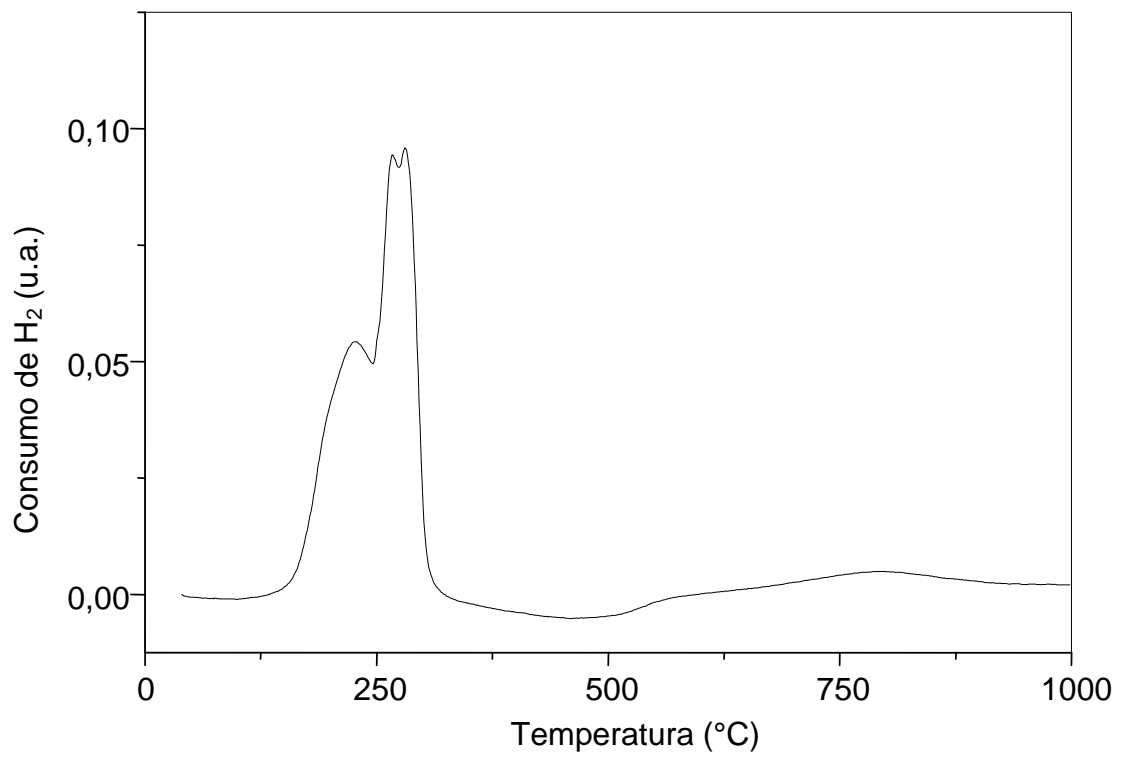


Perfil de redução à temperatura programada da amostra baseada em óxido de cobre e cério (CuCe).

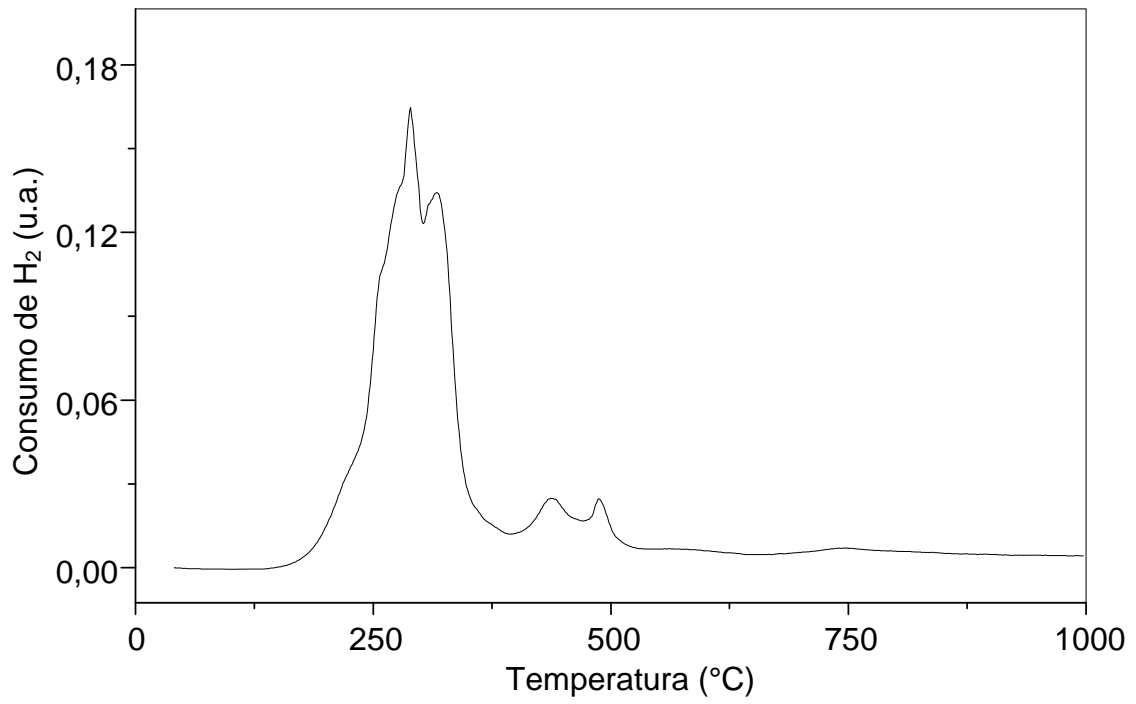




Perfil de redução à temperatura programada da amostra baseada em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm10).



Perfil de redução à temperatura programada da amostra baseada em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm20).



Perfil de redução à temperatura programada da amostra baseada em óxido de cobre, cério e samário (CuCeSm50).