



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

JADSON SANTOS MOURA

**Efeito do lantânio nas propriedades de catalisadores de
cobre, cério e zircônio, na reação de PROX**

Salvador
2012

JADSON SANTOS MOURA

Efeito do lantânio nas propriedades de catalisadores de cobre, cério e zircônio, na reação de PROX

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel

Salvador
2012

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Moura, Jadson Santos.

Efeito do lantânio nas propriedades de catalisadores de cobre, cério e zircônio, na reação de Prox / Jadson Santos Moura. - 2012
139 f. : il.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Catálise. 2. Catalisadores. 3. Células a combustível. 4. Cobre. 5. Óxidos de cério.
6. Zircônio. 7. Lantânio. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD – 621.31242

CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO

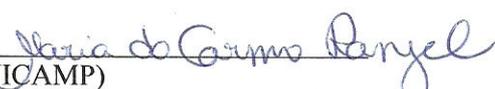
JADSON SANTOS MOURA

Efeito do lantânio nas propriedades de catalisadores de cobre, cério e zircônio, na reação de PROX

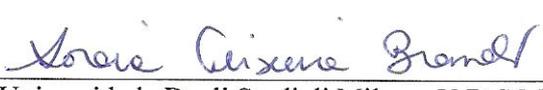
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. José Mansur Assaf 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo(USP)
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Luciene Santos de Carvalho 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia(UFBA)
Instituto Federal da Bahia

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

Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto 
Doutorado em Química, Universidade Federal de Campinas(UNICAMP)
Universidade Federal de Goiás

Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Degli Studi di Milano, U.D.S.M., Itália
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 17 de agosto de 2012

AGRADECIMENTOS

A Deus.

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

Ao Professor José Mansur Assaf, da Universidade Federal de São Carlos, pelos experimentos de redução à temperatura programada e avaliação catalítica.

Aos Professores Florence Epron e Nicolas Bion, da Universidade de Poitiers, França, pelas medidas de área superficial específica e de capacidade de estocagem de oxigênio, e pelos experimentos de troca isotópica e avaliação catalítica.

À Professora Marluce da Guarda Souza, da Universidade do Estado da Bahia, pelos experimentos de análise térmica.

À Professora Zenis Novais da Rocha, da Universidade Federal da Bahia, pelos experimentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Ao Professor José Roque, da Universidade Federal da Bahia, por receber o grupo da professora Maria do Carmo no Laboratório 108, após o incêndio que devastou os laboratórios do 5º andar do Instituto de Química.

À amiga Juliana Fonseca, pelos experimentos realizados na Universidade de Poitiers, França.

A todos os amigos do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT), da Universidade Federal da Bahia. São tantos os agradecimentos...

A todos os amigos da Universidade Federal de São Carlos, em especial à Tatiana Freitas e Cristhiane Maciel, pela colaboração nas avaliações catalíticas e nos experimentos de redução à temperatura programada.

À minha esposa, Vanessa, pelo amor dedicado.

A meus pais, Manoel (*in memoriam*) e Maria da Glória, pela educação e incentivo que me deram.

À minha irmã, Jussiara, pelo incentivo e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela bolsa de estudos concedida.

Muito obrigado a todos que contribuíram.

“Recomeçar”

*Não importa onde você parou...
Em que momento da vida você cansou...
O que importa é que sempre é possível e necessário "recomeçar".
Recomeçar é dar uma nova chance a si mesmo...
É renovar as esperanças na vida e, o mais importante...
Acreditar em você de novo.
Sofreu muito neste período?
Foi aprendizado...
Chorou muito?
Foi limpeza da alma...
Ficou com raiva das pessoas?
Foi para perdoá-las um dia...
Sentiu-se só por diversas vezes?
É porque fechaste a porta até para os anjos...
Acreditou em tudo que estava perdido?
Era o início de tua melhora...
Onde você quer chegar?
Ir alto?
Sonhe alto...
Queira o melhor do melhor...
Se pensarmos pequeno...
Coisas pequenas teremos...
Mas se desejarmos fortemente o melhor e
Principalmente lutarmos pelo melhor...
O melhor vai se instalar em nossa vida.
Porque sou do tamanho daquilo que vejo.
E não do tamanho da minha altura.*

Carlos Drummond de Andrade.

RESUMO

Devido ao desenvolvimento das células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs), abastecidas com hidrogênio, é necessário encontrar processos para a purificação desse gás. Os processos tradicionais de produção, como a reforma a vapor do gás natural, produzem misturas ricas em hidrogênio com quantidades baixas de monóxido de carbono ($\approx 0,5-2,0\%$) que, no entanto, são suficientes para envenenar os eletrodos de platina das PEMFCs. A oxidação preferencial do monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX) tem sido apontada como uma das rotas mais adequadas para a purificação de hidrogênio para células a combustível. Vários estudos têm mostrado que os catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério ou óxidos de cobre, cério e zircônio, são altamente ativos e seletivos para a produção de dióxido de carbono na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Outros estudos têm mostrado que a dopagem do óxido de cério ou do óxido de cério e zircônio com íons terras-raras, tal como o íon La^{3+} , produz sólidos com área superficial específica e capacidade de estocagem de oxigênio mais elevadas. Com o objetivo de encontrar catalisadores mais eficientes para a reação de PROX, neste trabalho estudou-se o efeito do lantânio sobre as propriedades de catalisadores baseados em cobre, cério e zircônio, concentrando-se no aumento da área superficial específica e da capacidade de estocagem de oxigênio. Foram preparados catalisadores baseados em cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), bem como cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), com composições diferentes ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$), 6 % em massa de Cu, além de catalisadores isentos de cério (CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$), para comparação, através de precipitação simultânea utilizando hidróxido de potássio como agente precipitante. As amostras foram caracterizadas por análise química elementar, termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medidas de área superficial específica, redução à temperatura programada, medidas de capacidade de estocagem de oxigênio e troca isotópica com oxigênio-18 ($^{18}\text{O}_2$). Os catalisadores foram avaliados na oxidação preferencial do monóxido de carbono na faixa de 150 a 300 °C. Observou-se que a adição de lantânio aumenta a área superficial específica dos catalisadores, devido à diminuição do tamanho médio de cristal, no caso dos catalisadores isentos de zircônio e, provavelmente, devido a um aumento da porosidade, no caso dos catalisadores contendo zircônio. Além disso, verificou-se que pequenas quantidades de lantânio aumentam a capacidade de estocagem de oxigênio dos sólidos e aumentam a mobilidade do oxigênio. No entanto, a adição de lantânio não melhora o desempenho dos catalisadores na oxidação preferencial do monóxido de carbono, um fato que foi relacionado com a diminuição do teor de cério nos catalisadores à medida que o teor de lantânio é aumentado. Isto pode ser relacionado com a interface entre as partículas de óxido de cobre e óxido de cério, onde ocorre a reação, que diminui à medida que aumenta a quantidade de lantânio nos catalisadores. Além disso, a adição de 10 % de dióxido de carbono, durante a reação a 150 °C, diminui a atividade dos catalisadores, o que foi atribuído à quimissorção do dióxido de carbono no óxido de cério. Por outro lado, a adição de 2 % de água não altera significativamente a atividade ou a seletividade dos catalisadores testados. O catalisador baseado em cobre, cério e zircônio, isento de lantânio, foi o mais ativo e seletivo.

Palavras chave: célula a combustível, PROX, cobre, cério, zircônio e lantânio.

ABSTRACT

Due to the development of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), fed by hydrogen, it is necessary to find processes for hydrogen purification. The traditional processes of production, such as steam reforming of natural gas, produce hydrogen rich streams with low amounts of carbon monoxide ($\approx 0.5\text{-}2.0\%$) which, however, are enough to poison platinum electrodes of PEMFCs. The preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gas (PROX) has been pointed as one of the most appropriate routes for hydrogen purification for fuel cells. Several studies have shown that catalysts based on copper and cerium oxides or copper, cerium and zirconium oxides, are highly active and selective for carbon dioxide production by the preferential oxidation of carbon monoxide. Other studies have shown that doping cerium oxide or cerium and zirconium oxide with rare-earth ions, such as the ion La^{3+} , produce solids with higher specific surface area and oxygen storage capacity. With the aim of finding more efficient catalysts for PROX reaction, in this work it was studied the effect of lanthanum on the properties of copper, cerium and zirconium based catalysts, focusing on the increase of the specific surface area and of the oxygen storage capacity. Catalysts based on copper, cerium and lanthanum ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) as well as copper, cerium, zirconium and lanthanum ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), with different compositions ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$), 6% w/w Cu, were prepared, besides cerium-free catalysts (CuO-ZrO_2 and $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$), for comparison, by simultaneous precipitation using potassium hydroxide as precipitating agent. Samples were characterized by elemental chemical analysis, thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area measurements, temperature programmed reduction, oxygen storage capacity measurements and isotopic exchange with oxygen-18 ($^{18}\text{O}_2$). The catalysts were evaluated in the preferential oxidation of carbon monoxide in the range of 150 to 300 °C. It was observed that the addition of lanthanum increases the specific surface area of the catalysts, due to the decrease of the average crystal size, in the case of zirconium-free catalysts and probably to an increase of the porosity, in the case of zirconium-containing ones. Furthermore, it was found that low amounts of lanthanum increases the oxygen storage capacity of the solids and increases the oxygen mobility. However, the addition of lanthanum does not improve the performance of the catalysts in the preferential oxidation of carbon monoxide, a fact that was related to the decrease of cerium content in the catalysts as the lanthanum content is increased. This can be related to the interface between copper oxide clusters and cerium oxide, where the reaction occurs, which decreases as the amount of lanthanum increases in the catalysts. Furthermore, the addition of 10 % of carbon dioxide, during reaction at 150 °C, decreases the activity of the catalysts, which was attributed to the chemisorption of carbon dioxide on cerium oxide. On the other hand, the addition of 2 % of water does not significantly alter the activity or selectivity of the catalysts tested. The catalyst based on copper, cerium and zirconium, without lanthanum, was the most active and selective.

Keywords: fuel cell, PROX, copper, cerium, zirconium and lanthanum.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WENDT et al., 2000).24
- Figura 2. (a) Conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono (b), durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de cobre suportado em alumina modificada com céria. Amostras ACe5Cu5: 5% Cu / 5% CeO₂ / Al₂O₃; ACe10Cu5: 5% Cu / 10% CeO₂ / Al₂O₃; ACe20Cu5: 5% Cu / 20% CeO₂ / Al₂O₃ (MORETTI et al., 2007).29
- Figura 3. Conversão do oxigênio, conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando um catalisador de platina suportada em céria (TESCHNER et al., 2007).29
- Figura 4. (a) Conversão do monóxido de carbono, (b) conversão do oxigênio e (c) seletividade a dióxido de carbono (c), durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre um catalisador de cobre suportado em céria, empregando diferentes valores de λ . (\diamond) $\lambda = 1$; (\blacksquare) $\lambda = 1,5$; (Δ) $\lambda = 2$; (+) $\lambda = 4$ (MARIÑO et al., 2005).32
- Figura 5. Conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono, empregando diferentes velocidades espaciais (VE), durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre o catalisador CuO/Ce_{0,8}Ti_{0,2}O₂ (WU et al., 2010).34
- Figura 6. Conversão do monóxido de carbono em função da temperatura na ausência e na presença de hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO₂, empregando uma mistura 1% CO, 1% O₂, H₂ (mostrado na figura), 16% CO₂, 16% H₂O e balanço de hélio (LEE e KIM, 2008).51

Figura 7. Modelo reacional da oxidação do monóxido de carbono e do hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO ₂ em misturas ricas em hidrogênio (LEE e KIM, 2008).....	53
Figura 8. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo CuO-Ce _{1-x} La _x O _{2-x/2} (x = 0,0; 0,05; 0,20). Cu = cobre, C = cério, L = Lantânio.....	73
Figura 9. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo CuO-Ce _{0,5-x/2} Zr _{0,5-x/2} La _x O _{2-x/2} (x = 0,0; 0,05; 0,20). Cu = Cobre, C = cério, Z = zircônio L = Lantânio.....	75
Figura 10. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo CuO-La ₂ O ₃ e CuO-ZrO ₂ . Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.....	77
Figura 11. Espectros de FTIR dos catalisadores do tipo CuO-Ce _{1-x} La _x O _{2-x/2} (x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15 e 0,20). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.....	78
Figura 12. Espectros de FTIR dos catalisadores do tipo CuO-Ce _{0,5-x/2} Zr _{0,5-x/2} La _x O _{2-x/2} (x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15 e 0,20). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.....	78
Figura 13. Espectros de FTIR dos catalisadores CuO-La ₂ O ₃ e CuO-ZrO ₂ . Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.....	79
Figura 14. Estruturas de ancoramento de diferentes espécies de carbonato sobre o óxido de cério (BINET et al., 1999).....	80

Figura 15. Difrátogramas de raios x dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio..... 82

Figura 16. Difrátogramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 84

Figura 17. Difrátogramas de raios X dos catalisadores CuO-ZrO_2 (a) e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ (b). Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio. (Δ) ZrO_2 , (*) LaOOH ; (\blacklozenge) La_2O_3 87

Figura 18. Difrátogramas de raios x dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, L = lantânio..... 88

Figura 19. Difrátogramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.. 89

Figura 20. Difrátogramas de raios X dos catalisadores CuO-ZrO_2 (a) e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ (b) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio. (Δ) ZrO_2 ; (*) LaOOH ; (\blacklozenge) La_2O_3 90

Figura 21. Termogramas de redução dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio..... 96

- Figura 22. Termogramas de redução dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 99
- Figura 23. Termogramas de redução dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio. 101
- Figura 24. Curvas de velocidade de troca isotópica de oxigênio-18 (V_T) em função da temperatura, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.. 106
- Figura 25. Número de átomos de oxigênio trocados (N_T) em função da temperatura empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 (c). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.. 108
- Figura 26. Variação da pressão parcial dos isotopômeros de oxigênio, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . CuC (a); CuCL-0,05 (b); CuCZ (c); CuCZL-0,05 (d); CuZ (e); CuL (f). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.. 110
- Figura 27. Número de átomos de oxigênio trocados (N_T) em função do tempo, a 375 °C, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 (c). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.. 111
- Figura 28. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação

preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCL-0,10 (*); CuCL-0,15 (□); CuCL-0,20 (◆). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio. Os números representam os valores de x.113

Figura 29. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$). CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (\diamond); CuCZL-0,10 (X); CuCZL-0,15 (\oplus); CuCZL-0,20 (\blacktriangleleft). Cu = cobre, C = cério, Z = Zircônio, L = lantânio.....115

Figura 30. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono em e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, empregando os catalisadores CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$. CuZ (●); CuL (▼). Cu = cobre, Z = Zircônio, L = lantânio.....117

Figura 31. Curvas de conversão do monóxido de carbono em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (\diamond). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.....117

Figura 32. Curvas de seletividade a dióxido de carbono em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (\diamond). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de célula a combustível (WENDT et al., 2000).....	24
Tabela 2. Catalisadores de platina empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{CO_{max}}$: conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO_2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.	39
Tabela 3. Catalisadores de ouro empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{CO_{max}}$: conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO_2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.....	41
Tabela 4. Catalisadores de cobre e céria empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{CO_{max}}$: conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO_2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.	45
Tabela 5. Materiais e reagentes utilizados, pureza e procedência.....	55
Tabela 6. Relação das amostras obtidas neste trabalho e os respectivos códigos usados para identificá-las.....	57
Tabela 7. Valores calculados de massa, quantidade de matéria e concentração dos sais precursores, empregados no preparo das amostras.....	58
Tabela 8. Resultados de análise química elementar dos catalisadores do tipo $CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ e $CuO-Ce_{0,5-x/2}Zr_{0,5-x/2}La_xO_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$); e dos catalisadores $CuO-ZrO_2$ e $CuO-La_2O_3$. Cu = cobre, C = cério, Z = Zircônio, L = lantânio.	71

Tabela 9. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$); e dos catalisadores CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.....	82
Tabela 10. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.....	84
Tabela 11. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-ZrO_2 (Amostra CuZ).	87
Tabela 12. Distâncias interplanares (d) do catalisador $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ (Amostra CuL).	87
Tabela 13. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.....	88
Tabela 14. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..	89
Tabela 15. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-ZrO_2 usado na oxidação preferencial do monóxido de carbono (Amostra CuZ).	91
Tabela 16. Distâncias interplanares (d) do catalisador $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ usado na oxidação preferencial do monóxido de carbono (Amostra CuL).	91

Tabela 17. Tamanho médio de cristal dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) novos e usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 92

Tabela 18. Medidas de área superficial específica (Sg) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$); e dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 93

Tabela 19. Temperatura de redução e consumo de hidrogênio referente à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio..... 98

Tabela 20. Temperatura de redução e consumo de hidrogênio referente à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 100

Tabela 21. Valores de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e de capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC), a $400\text{ }^\circ\text{C}$, dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$); e dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio... 103

Tabela 22. Faixa de temperatura, temperatura de velocidade máxima e velocidade máxima de troca isotópica dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio..... 107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
Capex	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CO-PROX	Preferential oxidation of carbon monoxide
d	Distância interplanar
Desv. Relat.	Desvio relativo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GECCAT	Grupo de Estudos em Cinética e Catálise
HTS	High temperature shift
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LACCO	Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique
LTS	Low temperature shift
OSC	Oxygen storage capacity
OSCC	Oxygen storage complete capacity
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
ppm	Partes por milhão
PROX	Preferential oxidation
Sg	Área superficial específica
VE	Velocidade espacial
V/V	Volume/Volume
W/F	Weight/Flow
W/W	Weight/Weight
WGSR	Water gas shift reaction

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1	INTRODUÇÃO.....	18
1.2	OBJETIVOS.....	20
1.2.1	Objetivo geral.....	20
1.2.2	Objetivos específicos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ALTA PUREZA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	22
2.1.1	Células a combustível de membrana trocadora de prótons	23
2.1.2	Métodos de purificação do hidrogênio para uso em PEMFC	25
2.2	OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO.....	27
2.2.1	Efeito da temperatura sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX	28
2.2.2	Efeito da razão CO/O₂ sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX	30
2.2.3	Efeito da velocidade espacial sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX	33
2.2.4	Efeito da presença de água e/ou dióxido de carbono sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX	35
2.3	CATALISADORES EMPREGADOS NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO.....	37
2.3.1	Catalisadores de metais nobres empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono	38
2.3.2	Catalisadores de cobre e céria empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono	43
2.4	MECANISMOS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS.....	55
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	56

3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	59
3.3.1	Análise química elementar.....	59
3.3.2	Termogravimetria.....	59
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	60
3.3.4	Difração de raios X	60
3.3.5	Medidas de área superficial específica.....	61
3.3.6	Redução à temperatura programada	62
3.3.7	Medidas de capacidade de estocagem de oxigênio	62
3.3.8	Troca isotópica com oxigênio-18 ($^{18}\text{O}_2$)	63
3.4	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR.....	70
4.2	TERMOGRAVIMETRIA	72
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	77
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	80
4.5	MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	92
4.6	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	95
4.7	MEDIDAS DE CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO.....	102
4.8	TROCA ISOTÓPICA COM OXIGÊNIO-18 ($^{18}\text{O}_2$).....	105
4.9	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO	112
5	CONCLUSÕES	120
6	PERSPECTIVAS	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, cada vez mais se busca novas formas de produção de energia, mais eficientes e que não afetem o meio ambiente. Nesse contexto, as células a combustível abastecidas com hidrogênio são consideradas como uma das alternativas mais promissoras para a produção de energia elétrica no futuro (SONG, 2002). Uma célula a combustível é um equipamento que converte a energia química estocada em um combustível em eletricidade por meio de um processo eletroquímico (SONG, 2002). Estes dispositivos apresentam eficiência energética (40-50 %) superior àquela dos motores à combustão (20-35 %) e, quando abastecidos com hidrogênio, a água é o único resíduo de operação (SONG, 2002). Isto torna a produção de energia, por meio das células a combustível, um processo mais limpo do que aqueles mais tradicionais, como a produção de energia em termoelétricas abastecidas com combustíveis fósseis.

Dentre os diversos tipos de célula a combustível, aquele de membrana trocadora de prótons (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) é um dos mais desenvolvidos (BIYIKOGLU, 2005) e pode ser empregado em aplicações móveis ou estacionárias. Dentre suas vantagens, pode-se citar a baixa temperatura de operação, a alta densidade de corrente, a compactibilidade, o potencial para utilizações em pequena escala, o rápido acionamento e a sustentabilidade para operações intermitentes (TABAKOVA et al., 2011).

Durante o funcionamento da PEMFC, é necessário que a corrente de hidrogênio esteja livre ou com até cerca de 10 ppm de monóxido de carbono, uma vez que esta substância envenena os eletrodos à base de platina da célula a combustível (PARK et al., 2009). Contudo, a corrente gasosa rica em hidrogênio produzida pelos métodos tradicionais, como a reforma a vapor do gás natural, possui monóxido de carbono em quantidades superiores (0,5–2,0 %) (ARMOR, 1999;

AVGOUROPOULOS et al., 2008), o que torna necessário o desenvolvimento de processos de purificação do hidrogênio.

Um dos processos mais estudados para ser empregado na purificação do hidrogênio para células a combustível é a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX ou CO-PROX, *Preferential oxidation*). Este processo consiste na oxidação do monóxido de carbono, presente em uma corrente rica em hidrogênio, por meio da adição de oxigênio ao sistema, na presença de um catalisador. Neste caso, devem ser utilizados catalisadores que sejam seletivos à oxidação do monóxido de carbono, uma vez que o hidrogênio também pode ser oxidado no processo (PARK et al., 2009).

Dentre os catalisadores empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono, aqueles baseados em metais nobres, como platina, ouro e rutênio, mostraram elevada atividade. Os sólidos baseados em cobre também apresentaram elevada atividade, especialmente aqueles contendo óxido de cério. Atualmente, considera-se que o cobre suportado em óxido de cério é uma alternativa menos custosa ao uso dos metais nobres (LÓPEZ et al., 2008); observou-se que o ciclo redox Ce(III)/Ce(IV) favorece a mobilidade do oxigênio na estrutura cristalina do sólido (MARIÑO et al., 2005), aumentando a atividade catalítica. Como resultado, este material pode absorver o oxigênio reversivelmente e fornecê-lo durante o processo, favorecendo as reações de oxidação. Contudo, um problema comum dos catalisadores de cobre e óxido de cério é a presença de partículas grandes de óxido de cobre, que não contribuem para a atividade do catalisador na oxidação preferencial do monóxido de carbono (LIU et al., 2004; RATNASAMY et al., 2004). Por outro lado, observou-se que a adição de íons terras-raras ou zircônio ao óxido de cério pode elevar a sua área superficial específica (KASPAR et al., 1999, MADIÉ et al., 1999; AYASTUY et al., 2012), o que pode ser utilizado para aumentar a dispersão do cobre e produzir catalisadores mais ativos. Também foi mostrado que a adição de íons terras-raras ao óxido de cério, ou ao óxido de cério e zircônio, pode elevar a capacidade de estocagem de oxigênio desses materiais (CAO et al., 2009; WU et al., 2007). Além disso, a adição de zircônio ao óxido de cério eleva a resistência térmica e a redutibilidade do sólido (BOARO et al., 2000).

Neste contexto, o presente trabalho visa a desenvolver catalisadores alternativos mais eficientes baseados em óxidos de cobre e cério para a oxidação

preferencial do monóxido de carbono. Dessa forma, foi estudado o efeito da adição do íon “lantânio (3+)” nas propriedades dos óxidos de cobre e cério (CuO-CeO_2) e cobre, cério e zircônio ($\text{CuO-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$). Espera-se que a adição de zircônio ao óxido de cobre e cério possa melhorar as propriedades redox do material, diminuindo a temperatura de redução e aumentando a concentração de íons Ce^{3+} , o que deve conduzir a uma maior mobilidade do oxigênio na estrutura (RATNASAMY et al., 2004). Com a incorporação do lantânio aos sólidos, espera-se obter sólidos com áreas superficiais específicas mais altas, permitindo uma dispersão mais elevada do cobre nos sólidos. Também se espera obter sólidos com células unitárias expandidas, permitindo uma mobilidade mais elevada do oxigênio. Tais propriedades devem favorecer a atividade e a seletividade dos catalisadores na oxidação preferencial do monóxido de carbono.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério e em óxidos de cobre, cério e zircônio, modificados com lantânio, para serem empregados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

1.2.2 Objetivos específicos

1.2.2.1 Avaliar o efeito da presença e do teor de lantânio nas propriedades dos

catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério e em óxidos de cobre, cério e zircônio, especialmente quanto a variações na redutibilidade dos sólidos, nos valores de área superficial específica e na mobilidade do oxigênio reticular.

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 e em óxidos de cobre, cério e zircônio, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

1.2.2.3 Avaliar o efeito da presença de água e de dióxido de carbono na atividade e na seletividade dos catalisadores baseados em óxidos de cobre e cério e em óxidos de cobre, cério e zircônio, na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ALTA PUREZA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Com o avanço da vida moderna, o consumo de energia no mundo cresceu intensamente. Neste cenário, grande parte da energia consumida é obtida a partir da queima de combustíveis fósseis, como o carvão mineral, o gás natural e os derivados de petróleo (óleo diesel, gasolina, querosene de avião e outros). Conseqüentemente, nos últimos anos, observou-se um aumento crescente das emissões de gases na atmosfera, especialmente o dióxido de carbono, conhecido como um dos gases responsáveis pelo efeito estufa (SONG, 2002; HOLLADAY et al., 2009).

Diversas ações vêm sendo adotadas, pelas agências governamentais, para diminuir as taxas de emissões de poluentes na atmosfera, podendo-se destacar a aplicação de legislações cada vez mais restritivas quanto ao controle de poluentes no meio ambiente, o aumento da eficiência no uso da energia e o uso de fontes de energia com teores mais baixos de carbono, ou mesmo livres dele (SONG, 2002). Neste sentido, algumas fontes alternativas já estão sendo utilizadas, tais como a energia eólica, a energia solar e o uso de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel (JONHSTON et al., 2005). Essa última alternativa se apresenta como especialmente atrativa, uma vez que os combustíveis fósseis não são fontes renováveis de energia e algumas previsões já indicam o declínio da produção de petróleo na primeira metade do século 21 (JONHSTON et al., 2005; RAND e DELL, 2005).

Uma alternativa promissora para substituir os equipamentos que empregam combustíveis fósseis é a utilização de células a combustível abastecidas com hidrogênio (SONG, 2002). Esse dispositivo é definido como um equipamento eletroquímico no qual a energia química estocada em um combustível é convertida

diretamente em eletricidade (SONG, 2002). Dentre as vantagens desse equipamento, destacam-se a elevada eficiência energética (40-50 %), em relação àquela dos motores à combustão (20-35 %) e a baixa emissão de poluentes (SONG, 2002).

2.1.1 Células a combustível de membrana trocadora de prótons.

A tecnologia das células a combustível tem evoluído significativamente no cenário científico mundial, nos últimos anos (BIYIKOGLU, 2005; TABAKOVA *et al.*, 2011), resultando no desenvolvimento de vários tipos desses dispositivos, como mostrado na Tabela 1. Eles se encontram em vários estágios de desenvolvimento, sendo a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) um dos tipos mais avançados. Este dispositivo é abastecido com hidrogênio, opera em baixa temperatura e produz água como único subproduto de operação (BIYIKOGLU, 2005). A Figura 1 mostra um esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons. Neste caso, o hidrogênio (combustível) é oxidado no ânodo da célula, enquanto o oxigênio, provido por uma corrente de ar, é reduzido no cátodo. Os prótons gerados na oxidação do hidrogênio migram, através de uma membrana, até o cátodo e uma corrente de elétrons flui em um circuito externo (WENDT *et al.*, 2000).

A célula a combustível PEMFC possui duas designações: “*proton exchange membrane fuel cell* (POZDNYAKOVA *et al.*, 2006) e *polymer electrolyte membrane fuel cell* (CAPUTO *et al.*, 2008; RATANASAMI *et al.*, 2004)”. Este dispositivo possui características que favorecem o seu emprego em veículos elétricos e geradores residenciais, tais como a baixa temperatura de operação, a alta densidade de corrente, a compactibilidade, o potencial para utilizações em pequena escala, o rápido acionamento e a sustentabilidade em operações intermitentes (TABAKOVA *et al.*, 2011).

O hidrogênio é o combustível empregado nas células PEMFC. Entretanto, as

Tabela 1. Tipos de célula a combustível (WENDT et al., 2000).

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

AFC: Alkaline Fuel Cell; PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell; MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell; SOFC: Solid Oxide Fuel Cell.

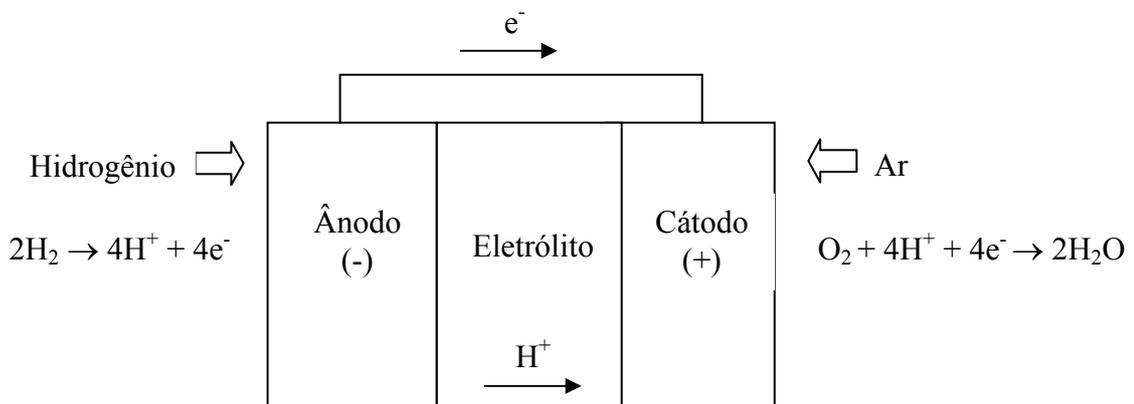


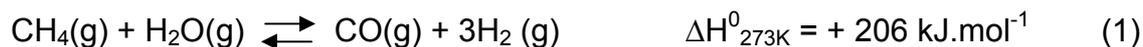
Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WENDT et al., 2000).

correntes ricas em hidrogênio, produzidas pelos métodos tradicionais como a reforma a vapor de hidrocarbonetos (RAND e DELL, 2005), possuem monóxido de carbono em concentrações que, embora baixas, podem rapidamente envenenar os eletrodos de platina da célula a combustível (TABAKOVA et al., 2011). Por essa razão, a produção 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, com o fim de viabilizar o emprego da célula a combustível de membrana trocadoras de prótons (PARK et al., 2009).

2.1.2 Métodos de purificação do hidrogênio para uso em PEMFC

A reforma a vapor de hidrocarbonetos, representada na Equação 1 pela reforma a vapor do metano, tem sido amplamente utilizada (MOURA et al., 2008; LIMA et al., 2008). 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), destinada a diminuir a quantidade de monóxido de carbono na corrente gasosa e enriquecê-la com hidrogênio (QUADRO et al., 1999; ARAÚJO et al., 2000). Para se obter velocidades economicamente viáveis, em processos comerciais, a reação é conduzida em dois estágios. O primeiro ocorre em temperaturas típicas de 350 a 420 °C, em condições cinéticas favoráveis, sendo denominado de reação de HTS (*high temperature shift*). O estágio seguinte, conhecido como reação de LTS (*low temperature shift*), é conduzido em temperaturas inferiores a 200 °C, sob condições termodinâmicas favoráveis (ARAÚJO et al., 2000). Entretanto, o hidrogênio assim produzido possui ainda altas quantidades de monóxido de carbono ($\approx 0,5$ a 2,0 %) (ARMOR, 1999; AVGOUROPOULOS et al., 2008; SEDMAK et al., 2003), não toleráveis para aplicações na célula a combustível PEMFC (PARK, et al., 2009).

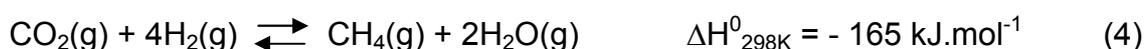
Diferentes processos podem ser empregados para remover o monóxido de carbono da corrente de hidrogênio que alimentará a célula a combustível (AYASTUY et al., 2006). Dentre esses métodos, pode-se destacar a utilização de membranas



permeáveis seletivas ao hidrogênio, a metanação do monóxido de carbono e a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PARK et al., 2009).

No desenvolvimento de membranas seletivas para a separação do hidrogênio, as mais estudadas são as membranas de paládio ou as membranas de ligas contendo paládio (PARK et al., 2009). O paládio possui características adequadas para a separação do hidrogênio, devido à elevada permeabilidade, propriedades mecânicas adequadas e uma elevada área superficial específica. Entretanto, embora o uso de membranas de paládio possa fornecer um suprimento de hidrogênio ultra-puro para as células a combustível, essa tecnologia envolve custos muito elevados, devido, especialmente, ao alto custo do metal nobre (DUDFIELD et al., 2001; PARK et al., 2009).

O processo de metanação do monóxido de carbono se baseia na ocorrência da reação química representada pela Equação 3. Entretanto, a reação de metanação do dióxido de carbono (Equação 4) também pode ocorrer, sobretudo em temperaturas superiores a 170 °C (XU e ZHANG, 2006).



Os catalisadores mais empregados nesse processo são aqueles baseados em rutênio suportado em alumina ou sílica, que são ativos na metanação do monóxido de carbono (CHIN et al., 2005; XU e ZHANG, 2006). Entretanto, 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 método (DUDFIELD et al., 2001).

Por outro lado, a oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX ou CO-

PROX) consiste na oxidação do monóxido de carbono em presença de oxigênio, adicionado ao sistema. Neste caso, a reação de oxidação do monóxido de carbono (Equação 5) deve ocorrer de forma preferencial ou seletiva, uma vez que o hidrogênio também pode ser oxidado pelo oxigênio (Equação 6). A oxidação preferencial do monóxido de carbono baseia-se, então, no uso de catalisadores que sejam seletivos na oxidação do monóxido de carbono e na utilização de condições reacionais que favoreçam apenas essa reação (PARK et al., 2009).



2.2 OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

A oxidação preferencial do monóxido de carbono é um método simples, que tem se mostrado eficiente na remoção de baixas quantidades de monóxido de carbono em uma mistura gasosa rica em hidrogênio. As principais reações que ocorrem no sistema são a oxidação do monóxido de carbono (Equação 5) e a oxidação do hidrogênio (Equação 6) (AYASTUY et al., 2006; CHIN et al., 2005; HUANG et al., 2007, KIM et al., 2009).

Na unidade de processamento da oxidação preferencial do monóxido de carbono também podem ocorrer outras reações, tais como o deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2) e as reações de metanação do monóxido de carbono (Equação 3) e do dióxido de carbono (Equação 4), dependendo das condições de reação empregadas e da natureza do catalisador utilizado (AYASTUY et al., 2006; HUANG et al., 2007; KIM et al., 2009; XU e ZHANG, 2006).

Diversos parâmetros influenciam a oxidação preferencial do monóxido de carbono. Entre eles, se pode destacar a temperatura do reator, a razão CO/O₂

empregada, a velocidade espacial e a presença de água e/ou dióxido de carbono no sistema (AVGOROPOULOS et al., 2002; AYASTUY et al., 2006; RATNASAMY et al., 2004; WU et al., 2010).

2.2.1 Efeito da temperatura sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX

Em geral, a oxidação do monóxido de carbono ocorre preferencialmente em relação à oxidação do hidrogênio, quando são empregadas temperaturas de reação baixas (RATNASAMY et al., 2004). 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. Esse efeito foi atribuído ao valor mais elevado da energia de ativação da oxidação do hidrogênio quando comparado àquele da oxidação do monóxido de carbono (AVGOROPOULOS *et al.*, 2002). De fato, em um trabalho em que se calculou os valores das energias de ativação a partir dos dados obtidos empregando um catalisador Pt/CeO₂, obteve-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 cobre suportado em alumina modificada com céria (MORETTI et al., 2007), por exemplo, observou-se (Figura 2) que a conversão do monóxido de carbono aumentou com a temperatura, até 200 °C, e diminuiu em temperaturas superiores, enquanto a seletividade ao dióxido de carbono diminuiu a partir de 150 °C. De outra forma, empregando um catalisador de platina suportada em céria (TESCHNER et al., 2007), foi observado (Figura 3) que a conversão do monóxido de carbono aumentou até 60 a 70 °C e diminuiu com o aumento adicional de temperatura, enquanto a seletividade ao dióxido de carbono foi decrescente com o aumento da temperatura a partir de 70 °C.

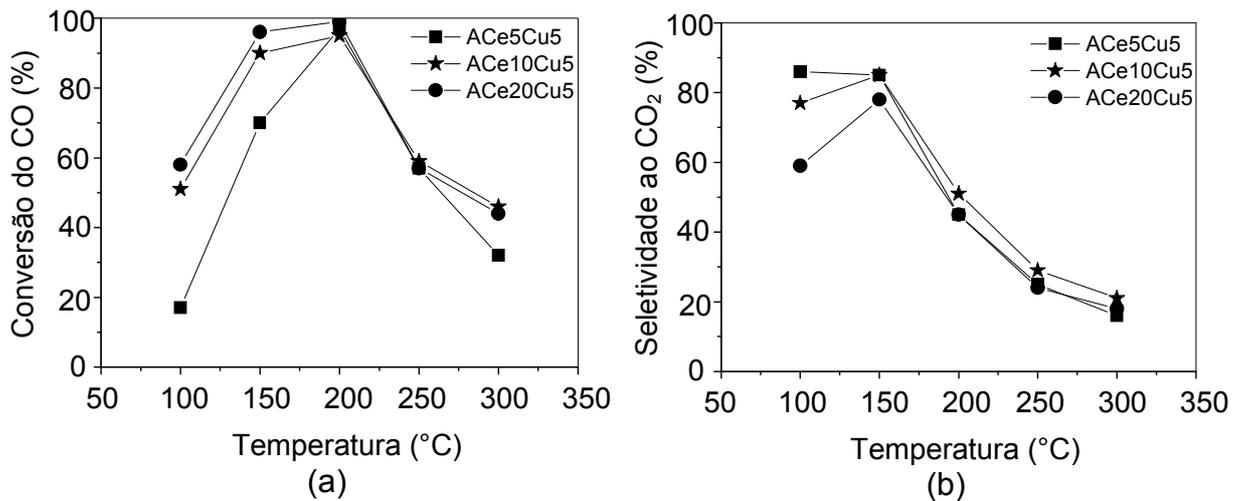


Figura 2. (a) Conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando catalisadores de cobre suportado em alumina modificada com céria. Amostras ACe5Cu5: 5% Cu / 5% CeO₂ / Al₂O₃; ACe10Cu5: 5% Cu / 10% CeO₂ / Al₂O₃; ACe20Cu5: 5% Cu / 20% CeO₂ / Al₂O₃ (MORETTI et al., 2007).

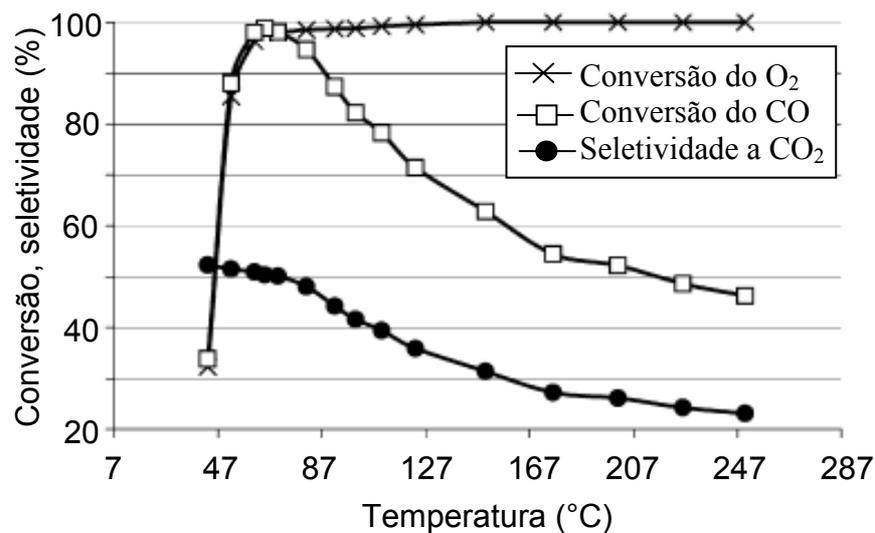


Figura 3. Conversão do oxigênio, conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono empregando um catalisador de platina suportada em céria (TESCHNER et al., 2007).

A variação de temperatura também pode favorecer outras reações, além da oxidação do monóxido de carbono e da oxidação do hidrogênio. A esse respeito, foi observada uma diminuição na conversão do monóxido de carbono quando foram empregadas temperaturas acima de 120 °C e um catalisador de ouro suportado em óxido de cério (FONSECA et al., 2012). Essa alteração na conversão foi atribuída à reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2), termodinamicamente favorecida com o aumento da temperatura. Por outro lado (MARIÑO et al., 2004), observou-se um aumento na conversão do monóxido de carbono quando a temperatura foi superior a 175 °C e foi utilizado um catalisador de platina suportada em óxido de cério e zircônio. Neste caso, o aumento na conversão do monóxido de carbono foi atribuído à reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, favorecida pela formação de água no sistema, que foi produzida na reação de oxidação do hidrogênio. Outro trabalho (XU e ZHANG, 2006), envolvendo um catalisador de rutênio suportado em alumina, mostrou que as reações de metanação do monóxido de carbono e do dióxido de carbono foram favorecidas quando se empregou temperaturas acima de 150 °C.

Dessa forma, a obtenção de uma conversão elevada do monóxido de carbono, aliada a uma alta seletividade a dióxido de carbono, depende de um estudo inicial da temperatura de operação do catalisador. Entretanto, esses parâmetros variam com a composição do catalisador empregado. Além disso, outras reações, além da oxidação do monóxido de carbono, podem ser favorecidas ou desfavorecidas com a variação de temperatura.

2.2.2 Efeito da razão CO/O₂ sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX

A reação de oxidação do monóxido de carbono (Equação 5) mostra que a razão estequiométrica entre o monóxido de carbono e o oxigênio é $CO/O_2 = 2$. Entretanto, foi observado (AYASTUY et al., 2006; DUDFIELD et al., 2001; RATNASAMY et al., 2004) que é necessário utilizar um excesso de oxigênio, durante

o processo de oxidação preferencial, para obter conversões do monóxido de carbono mais elevadas, uma vez que parte do oxigênio participa da reação de oxidação do hidrogênio (Equação 6).

O excesso de oxigênio no sistema, entretanto, não afeta apenas a conversão do monóxido de carbono, mas também a conversão do próprio oxigênio e a seletividade a dióxido de carbono. Isto foi mostrado em um estudo (MARIÑO et al., 2005) em que foi utilizado um catalisador de cobre suportado em céria e foram empregados diferentes razões CO/O₂, expressas por meio do fator λ (Figura 4). Este fator, denominado de “fator de excesso de oxigênio” (AYASTUY et al., 2006; SEBASTIAN et al., 2009; WOOTSCH, et al., 2004), relaciona as quantidades de oxigênio e monóxido de carbono no sistema através da Equação 7, em que pO₂ e pCO são as pressões parciais do oxigênio e do monóxido de carbono no sistema, respectivamente. Se $\lambda = 1$, as concentrações de oxigênio e monóxido de carbono obedecem à razão estequiométrica CO/O₂ = 2, referente à reação de oxidação do monóxido de carbono (Equação 5); se $\lambda > 1$, há um excesso de oxigênio e, se $\lambda < 1$, há um déficit de oxigênio. Em relação aos dados na Figura 4 (MARIÑO et al., 2005), foi observado que a conversão do monóxido de carbono aumenta com a elevação da pressão parcial do oxigênio no sistema, enquanto há uma diminuição na seletividade a dióxido de carbono. Nesse caso, a diminuição na seletividade foi atribuída ao favorecimento da oxidação do hidrogênio. Além disso, pode ser observado que o aumento da temperatura diminuiu a conversão do monóxido de carbono, aumentou a conversão do oxigênio e diminuiu a seletividade ao dióxido de carbono, o que também foi atribuído ao favorecimento dessa reação.

$$\lambda = \frac{2 \cdot pO_2}{pCO} \quad (7)$$

Outros trabalhos também mostraram a necessidade de se trabalhar com excesso de oxigênio para aumentar a conversão monóxido de carbono. De fato, empregando catalisadores do tipo CuO-CeO₂ e CuO-CeO₂-ZrO₂ (RATNASAMI et al., 2004), foram observadas conversões do monóxido de carbono de cerca de 100% apenas quando foi utilizada uma razão CO/O₂ igual a 0,8, a 150 °C, sendo obtidas

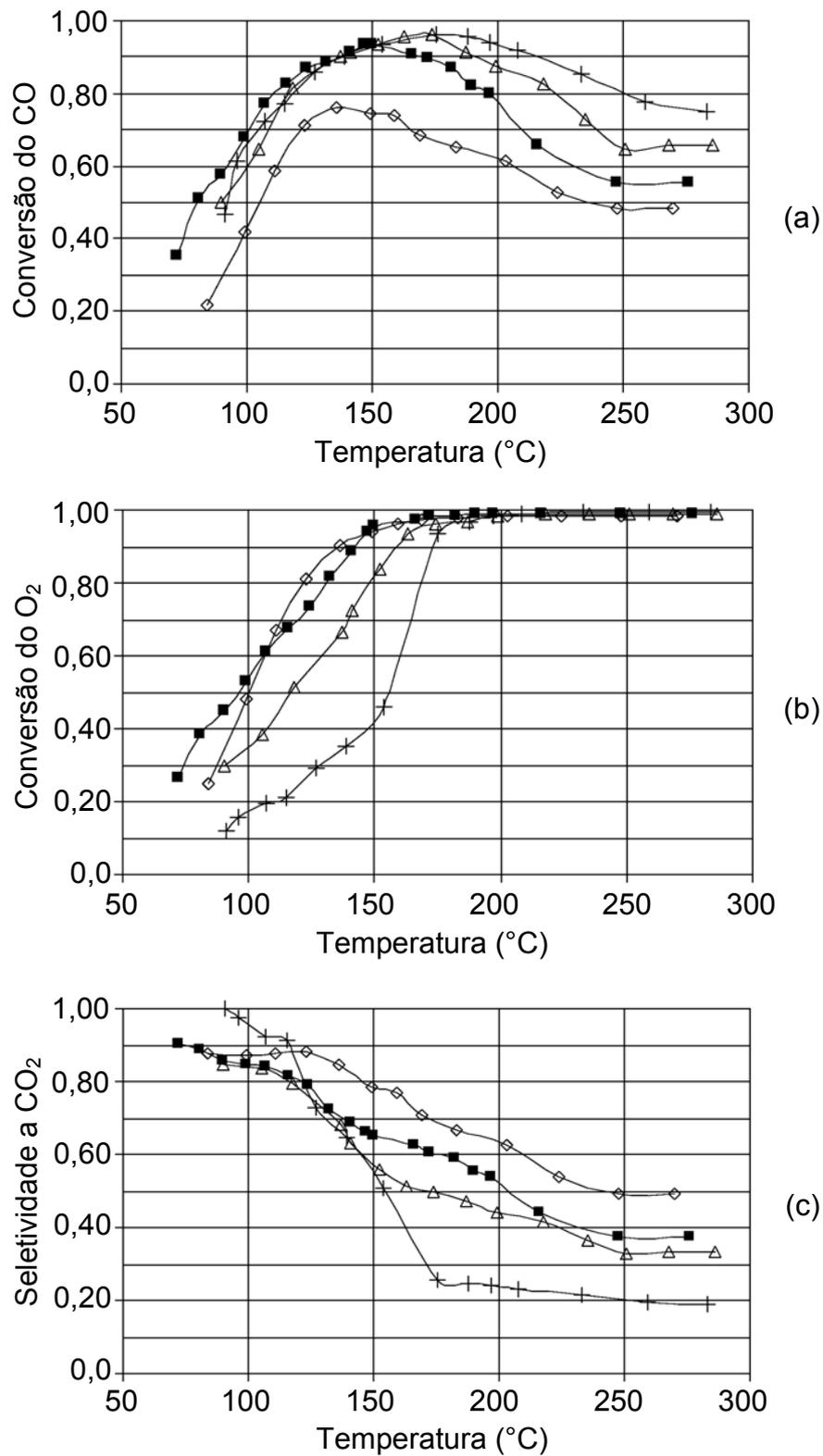


Figura 4. (a) Conversão do monóxido de carbono, (b) conversão do oxigênio e (c) seletividade a dióxido de carbono (c), durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre um catalisador de cobre suportado em céria, empregando diferentes valores de λ . (\diamond) $\lambda = 1$; (\blacksquare) $\lambda = 1,5$; (\triangle) $\lambda = 2$; (+) $\lambda = 4$ (MARIÑO et al., 2005).

seletividades a dióxido de carbono de 38,4 e 39,1 %, respectivamente. Em outro trabalho, empregando o catalisador Pt/CeO₂ em experimentos entre 80 e 100 °C, a conversão total do monóxido de carbono só foi obtida quando se empregou uma razão CO/O₂ igual ou inferior a 0,9 (AYASTUY et al., 2006).

Dessa forma, a razão CO/O₂ 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 também é favorecida, o que diminui a seletividade ao dióxido de carbono.

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

Em um estudo (WU et al., 2010) sobre o efeito da velocidade espacial nas propriedades dos catalisadores de oxidação preferencial do monóxido de carbono, observou-se que tanto a atividade quanto a seletividade podem ser alteradas com a modificação deste parâmetro. Foi observado que a conversão do monóxido de carbono, sobre um catalisador do tipo CuO/Ce_{0,8}Ti_{0,2}O₂, diminuiu quando a velocidade espacial foi aumentada de 12000 para 60000 ml.g⁻¹.h⁻¹ (Figura 5). Foi também observado (Figura 5) um aumento na seletividade a dióxido de carbono com o aumento da velocidade espacial e, além disso, a variação, tanto da conversão do monóxido de carbono como da seletividade a dióxido de carbono, foram dependentes da temperatura de reação empregada.

Essa variação na atividade e na seletividade do catalisador com a modificação da velocidade espacial depende, entretanto, da natureza do catalisador utilizado. Neste contexto, em outro estudo (LIU et al., 2004) em que foi empregado um catalisador do tipo CuO-CeO₂, o aumento da velocidade espacial modificou apenas levemente a atividade e a seletividade, mostrando que o catalisador era muito ativo na reação de PROX, em todas as condições de reação empregadas.

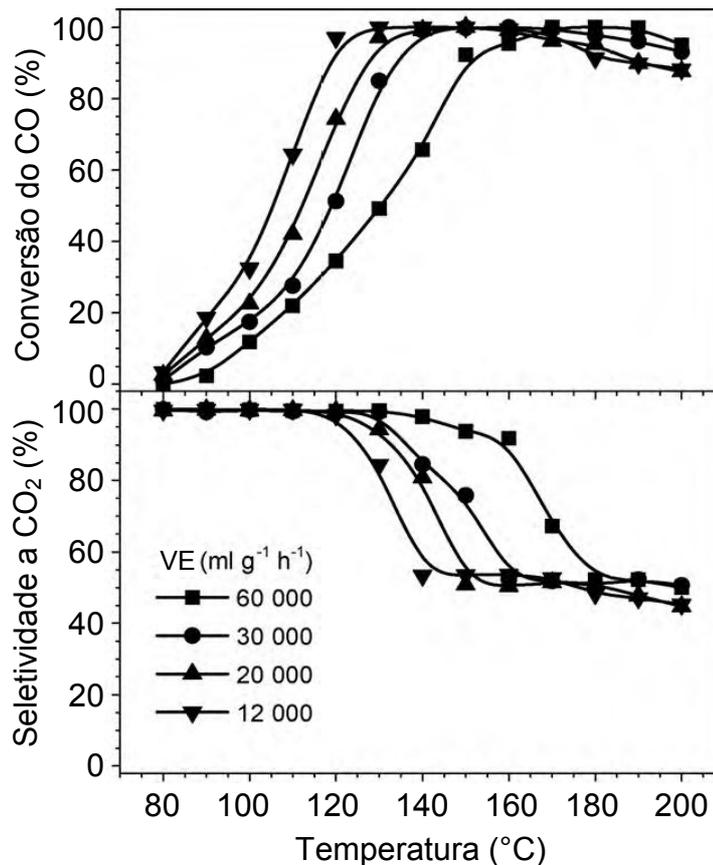


Figura 5. Conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono, empregando diferentes velocidades espaciais (VE), durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre o catalisador $\text{CuO/Ce}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$ (WU et al., 2010).

Pode-se variar a velocidade espacial fixando o fluxo total de reagentes e variando a massa do catalisador e vice-versa. Em um estudo em que foi empregado um catalisador de ouro suportado em céria (FONSECA et al., 2012), a massa de catalisador foi diminuída de 100 para 10 mg e manteve-se o fluxo de reagentes em $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Neste caso, foi observado um aumento da seletividade a dióxido de carbono, o que levou à conclusão de que a oxidação do monóxido de carbono ocorre, principalmente, na primeira parte do leito catalítico, diferentemente da reação de oxidação do hidrogênio, que deve necessitar de uma massa mais elevada de catalisador (tempo de contato mais elevado), para ser processada.

Outra observação, em relação ao efeito da velocidade espacial nas propriedades dos catalisadores de PROX, refere-se à combinação de outros

parâmetros reacionais, a fim de obter conversões do monóxido de carbono mais elevadas. Em um trabalho no qual se empregou um catalisador do tipo Ru/Al₂O₃ na oxidação preferencial do monóxido de carbono, por exemplo, estudou-se o efeito da velocidade espacial dos reagentes, observando-se que, com um aumento da velocidade espacial de 4250 para 8500 mL.g⁻¹.h⁻¹, houve uma diminuição da conversão do monóxido de carbono. Por outro lado, foi observado que utilizando razões CO/O₂ mais baixas (0,83 para 0,71) poder-se-ia elevar a conversão do monóxido de carbono, mesmo mantendo a velocidade espacial mais alta (XU e ZHANG, 2006).

A variação da velocidade espacial, portanto, influencia a atividade e a seletividade dos catalisadores de oxidação preferencial do monóxido de carbono. O uso de velocidades espaciais mais altas comumente desfavorece a conversão dos reagentes, mas pode favorecer a seletividade do catalisador. As variações na atividade e na seletividade, entretanto, dependem da composição do catalisador utilizado e das condições de reação empregadas, como a temperatura e a razão CO/O₂.

2.2.4 Efeito da presença de água e/ou dióxido de carbono sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de PROX

Em vários estudos (RATNASAMI et al., 2004; AVGOUROPOULOS et al., 2008), a alimentação do reator de PROX não incluía dióxido de carbono e água, que ocorrem em concentrações significantes nos efluentes reais dos processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos e de alcoóis e da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água para a produção de hidrogênio. A presença dessas substâncias, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, pode conduzir a resultados diferentes daqueles obtidos em estudos em que foi utilizada uma mistura composta por monóxido de carbono, oxigênio e hidrogênio. Em vários trabalhos (LEE e KIM, 2008; LIU et al., 2004) a adição de água e/ou dióxido de carbono apresentou um efeito negativo no desempenho dos catalisadores. Nestes

casos, foi preciso, então, elevar a temperatura da reação (LEE e KIM, 2008), ou elevar o tempo de contato dos reagentes com o catalisador (LIU et al., 2004), de forma a melhorar o desempenho do sistema.

O mecanismo de inibição da atividade catalítica causada pela adição de água e/ou dióxido de carbono tem sido relacionado ao aumento da competição entre as espécies químicas pela adsorção na superfície dos catalisadores (AVGOUROPOULOS et al., 2008; LAGUNA, 2010). Em um trabalho (XU e ZHANG, 2006) com um catalisador de rutênio suportado em alumina, por exemplo, a água inibiu tanto a reação de oxidação do monóxido de carbono como a reação de metanação, o que foi atribuído a um bloqueio da adsorção dos gases reagentes pela água, especialmente daqueles gases que são mais fracamente adsorvidos, como o oxigênio e o hidrogênio. De forma semelhante, a desativação causada pela água ou pelo dióxido de carbono, sobre catalisadores de cobre suportado em óxido de cério, foi atribuída à adsorção destas substâncias nos catalisadores, sendo a adsorção do dióxido de carbono facilitada pelas propriedades básicas do óxido de cério (RATNASAMI et al., 2004).

No caso de catalisadores baseados em óxido de cério, a adsorção do dióxido de carbono produz espécies carbonato superficiais e, em vários trabalhos (FONSECA et al., 2012; KIM e CHA, 2003; WU et al., 2010), foi proposto que a acumulação dessas espécies é a principal causa da diminuição da atividade dos catalisadores de PROX, quando o dióxido de carbono esteve presente no fluxo de reagentes. Segundo Ayastuy e colaboradores (2006), a adsorção do dióxido de carbono na superfície da céria inibe a propriedade redox desse material.

Em relação à presença de água no fluxo de reagentes, a conversão do monóxido de carbono pode ser elevada com a sua adição no sistema, em temperaturas superiores a 200 °C. Esse efeito foi atribuído ao aumento da velocidade da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2) (CHOI e STENGER, 2004). Essa reação também pode ser favorecida pela produção de água no sistema reacional, através da reação de oxidação do hidrogênio. Isto foi observado empregando temperaturas acima de 175 °C e um catalisador de platina suportado em óxido de cério e zircônio na oxidação preferencial do monóxido de carbono (MARIÑO et al., 2004).

A partir desses dados, percebe-se que a presença de água e/ou dióxido de carbono no fluxo de reagentes da oxidação preferencial do monóxido de carbono, comumente tem um efeito negativo, especialmente na atividade dos catalisadores. Esse efeito inibidor, entretanto, depende da temperatura de reação e, também, da natureza do catalisador empregado, que pode ter maior ou menor resistência à desativação causada pela presença dessas substâncias no sistema (AVGOUROPOULOS et al., 2002).

2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

Diversos estudos (AYASTUY et al., 2006; AVGOUROPOULOS et al., 2002; FONSECA et al., 2012) têm sido realizados no sentido de desenvolver catalisadores eficientes na oxidação preferencial do monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio. Neste contexto, as propriedades desejáveis de um catalisador de 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 ampla de temperatura de operação, de forma a não necessitar de um controle rígido de temperatura; (iii) capacidade de operar sob valores elevados de velocidade espacial e (iv) possuir resistência à desativação pelo dióxido de carbono e pela água, presentes na mistura reacional.

Dentre os catalisadores empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono, pode-se destacar aqueles baseados em metais nobres, como a platina, o ouro e o rutênio, que apresentaram as atividade mais elevadas na oxidação do monóxido de carbono, além de alta seletividade ao dióxido de carbono (AVGOUROPOULOS et al., 2002; FONSECA et al., 2012; HUANG et al., 2007). Além desses catalisadores, aqueles baseados em cobre e óxido de cério também apresentaram, em muitos casos, atividades e seletividades semelhantes àsquelas dos catalisadores de metais nobres, consistindo em uma alternativa promissora e de custo menos elevado (AVGOUROPOULOS et al., 2008; CAPUTO et al., 2008).

Contudo, ambos os tipos de catalisadores comumente apresentam inibição da atividade ou da seletividade na presença de água e/ou dióxido de carbono, o que tem motivado novos estudos em busca de catalisadores mais ativos e seletivos e mais resistentes à desativação.

2.3.1 Catalisadores de metais nobres empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono

Diversos trabalhos (AVGOUROPOULOS et al., 2002; MARIÑO et al., 2004) mostraram que a atividade e a seletividade a dióxido de carbono dos catalisadores baseados em metais nobres, tais como platina, ouro, rutênio, ródio e paládio, na oxidação preferencial do monóxido de carbono, dependem da natureza do metal. 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, especialmente se este for um material redutível, que pode fornecer oxigênio para a reação (MARIÑO et al., 2004; WOOTSCH, et al., 2004).

Entre os diversos metais nobres, a platina é um dos metais mais empregados nos catalisadores de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Alguns dos catalisadores de platina estão listados na Tabela 2, onde também são mostrados os valores mais altos de conversão do monóxido de carbono obtidos com esses catalisadores, bem como as temperaturas de reação e os valores de seletividade correspondentes. Pode-se observar o emprego de diversas formulações, envolvendo vários suportes e promotores e o efeito dessas e outras variáveis sobre o desempenho catalítico dos sólidos. Em um trabalho em que se variou o teor de platina do catalisador Pt/Al₂O₃ (de 0,53 a 1,6 %), por exemplo, observou-se que o aumento no teor do metal causou uma elevação da atividade na reação de PROX (CHOI e STENGER, 2004). Em outro estudo (HUANG et al., 2007), observou-se que o aumento do teor de platina (de 1 a 5%) suportada em alumina diminuiu

Tabela 2. Catalisadores de platina empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. X_{COmax} : conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.

Catalisador	X_{COmax} (%)	S_{CO2} (%)	Tr (°C)	Referência
5%Pt/Al ₂ O ₃	≥ 99	41	180	AVGOUROPOULOS et al., 2002
3%Pt/CeO ₂	59	66	77	MARINO et al., 2004
3%Pt/Al ₂ O ₃	48	49	287	"
3%Pt/MgO	48	48	205	"
3%Pt/La ₂ O ₃	50	52	277	"
3%PtSiO ₂	47	48	288	"
3%PtSiO ₂ -Al ₂ O ₃	54	54	285	"
1,60%Pt/Al ₂ O ₃	98	48	205	CHOI e STENGER, 2004
0,53%Pt/Al ₂ O ₃	94	48	263	"
1%Pt/CeO ₂	78	80	100	WOOTSCH et al., 2004
1%Pt/Ce _{0,68} Zr _{0,32} O ₂	74	79	100	"
1%Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	69	70	100	"
1%Pt/Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂	57	58	100	"
1%Pt/ZrO ₂	58	60	100	"
0,35%Pt/Al ₂ O ₃	81	40	175	AYASTUY et al., 2006
0,54%Pt/CeO ₂	94	46	74	"
5%Pt/Al ₂ O ₃	100	50	140	KIM et al., 2009
1%Pt/Al ₂ O ₃	100	50	180	"
7,2% Pt/MOR	59	27	244	SEBASTIAN et al., 2009
6,3%Pt/FAU	100	49	179	"
Pt-Au/CeO ₂	57	34	110	MONYANON, et al., 2010
Pt-Au/CeO ₂ -ZnO	93	41	90	"
0,43% Pt/CeO ₂	23	45	110	POLSTER et al., 2010
1% Pt/Al ₂ O ₃	81	40	175	AYASTUY et al., 2011
1%Pt-0,3%Sn/Al ₂ O ₃	78	39	182	"
1%Pt-1%Sn/Al ₂ O ₃	78	40	159	"
1%Pt-0,37%Ge/SiO ₂	52	52	220	BIDEBERRIPE et al., 2011
2%Pt/CNTS-OX	98	49	157	LU et al., 2011
1%Pt-1,5%Ni/CNTS-OX	100	51	100	"
2%Pt-3%Ni/CNTS-OX	100	52	87	"
4%Pt-6%Ni/CNTS-OX	100	50	75	"

MOR: Mordenita (Si/Al=8); FAU: Faujasita (Si/Al=8); CNTS-OX: nanotubos de carbono oxidados.

a temperatura de conversão máxima do monóxido de carbono. Neste caso, o catalisador também produziu metano, cuja quantidade (< 200 ppm a 120 °C) aumentou com a temperatura e a concentração do metal durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono. Isto está de acordo com outro estudo (KIM et al., 2009), no qual a produção de metano sobre um catalisador de platina suportada em alumina só foi detectada a partir de 200 °C.

Nesse mesmo trabalho (KIM et al., 2009), em que foram empregados catalisadores de platina suportada em alumina contendo 1 ou 5% do metal, foi mostrado que ambos os sólidos conduziram aos valores mais elevados de conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono em temperaturas superiores a 140 °C. A baixa atividade apresentada por catalisadores de platina em temperaturas inferiores foi relacionada à sua incapacidade de ativar a molécula de oxigênio, como mostrado por experimentos de quimissorção. De fato, não foi observada quimissorção da molécula de oxigênio, a 100 °C, sobre os sistemas estudados.

O ouro é outro metal nobre que vem sendo muito estudado como fase ativa de catalisadores de oxidação preferencial do monóxido de carbono. A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de 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 et al., 2010).

Uma comparação entre os desempenhos de catalisadores de ouro suportado em óxido de titânio (TiO_2), óxido de cobalto e cério ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$), óxido de cério (CeO_2), óxido de cobalto (Co_3O_4) e óxido de alumínio (Al_2O_3), na oxidação preferencial do monóxido de carbono, mostrou que os valores mais elevados de conversão do monóxido de carbono foram obtidos com o emprego dos suportes redutíveis. Neste trabalho, foram obtidas partículas entre $2,5$ e 3 nm sobre esses suportes, enquanto foram observadas partículas maiores sobre a alumina. Foi mostrado (LIOTTA et al., 2010) que o óxido de cobalto e cério ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$) e o óxido de cério (CeO_2) estabilizaram as espécies iônicas Au^{3+} e Au^+ e produziram os catalisadores mais ativos e mais seletivos a dióxido de carbono, o que também foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio ou à sua geração nos sólidos.

Outros metais nobres que foram empregados na oxidação preferencial do

Tabela 3. Catalisadores de ouro empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. $X_{CO_{max}}$: conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO_2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de reação.

Catalisador	$X_{CO_{max}}$ (%)	S_{CO_2} (%)	Tr (°C)	Referência
2,9%Au/Fe ₂ O ₃	99	40	110	AVGOUROPOULOS et al., 2002
0,080%Au/ γ -Al ₂ O ₃	65	49	119	ROSSIGNOL et al., 2005
0,054%Au/ZrO ₂	55	34	172	"
0,0235Au/TiO ₂	60	39	196	"
3%Au/CeO ₂	94	38	90	AVGOUROPOULOS, et al., 2006
2%Au/CeO ₂	74	45	75	ILIEVA et al., 2009
2%Au/Gd-CeO ₂	80	42	75	"
2%Au/Sm-CeO ₂	79	42	75	"
2%Au/La-CeO ₂	76	42	75	"
2%Au/Y-CeO ₂	86	54	50	"
1%Au/CeO ₂	62	65	180	LAGUNA et al., 2010
0,9%Au/Fe-CeO ₂	74	70	70	"
1,4%Au/TiO ₂	52	46	52	LIOTTA et al., 2010
1,4%Au/Co ₃ O ₄ -CeO ₂	80	48	100	"
1,4%Au/CeO ₂	76	40	100	"
1,3%Au/Co ₃ O ₄	42	21	100	"
1,4%Au/Al ₂ O ₃	42	25	80	"
0,9%Au/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	100	63	65	STORATO et al., 2010
3,5%Au/CeO ₂	100	38	120	TABAKOVA et al., 2011
3,4%Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	99	42	70	"
3,4%Au/Fe ₂ O ₃	66	35	150	"
0,98%Au/CeO ₂	98	50	80	FONSECA et al., 2012
1%Au-CuOx/CeO ₂	98	65	80	"
4,3%Au/CeO ₂	92	69	42	SCIRÈ et al., 2012

monóxido de carbono foram o rutênio e o ródio. Em um estudo (OH e SINKEVITCH, 1993) em que se comparou o desempenho de diversos metais nobres na reação de PROX (platina, paládio, ródio e rutênio, suportados em alumina), observou-se a seguinte ordem de atividade: Ru/Al₂O₃ > Rh/Al₂O₃ > Pt/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃. Além de serem mais ativos que o catalisador de platina, os catalisadores de ródio e de rutênio

apresentaram consumos mais baixos de hidrogênio, indicando seletividades mais elevadas a dióxido de carbono.

No emprego de catalisadores de rutênio na reação de PROX, entretanto, foi observada uma elevada produção de metano. Notou-se que a produção de metano aumentou com teor de rutênio no sólido e com a temperatura de reação (HAN et al., 2004; HUANG et al., 2007; KIM et al., 2009). Além disso, foi observada a produção de metano a partir de 110 °C, quando se empregou um catalisador com 0,5% de rutênio suportado em alumina, o que foi atribuído à metanação do monóxido de carbono (Equação 3). Até cerca de 150 °C, a concentração do metano no efluente do reator não superou 250 ppm; com o aumento da temperatura além de 150 °C, verificou-se um aumento acentuado da concentração de metano, indicando o início da metanação do dióxido de carbono (Equação 4), que se tornou dominante, em relação à metanação do monóxido de carbono, acima de cerca de 170°C (XU e ZHANG, 2006). Além disso, foi observado (XU e ZHANG, 2006) que a quantidade de metano formada aumentou com a diminuição da concentração de monóxido de carbono na corrente de reagentes, com a diminuição da razão CO/O₂ e com o aumento da temperatura do sistema. Essas condições parecem favorecer a formação do intermediário M-H (hidrogênio adsorvido no sítio metálico), da qual também depende a formação do metano. A formação deste intermediário é limitada quando a concentração de monóxido de carbono no sistema é alta, pois ocorre uma elevada cobertura da superfície do catalisador pelo monóxido de carbono, dificultando a adsorção e a dissociação do hidrogênio.

No caso dos catalisadores de ródio, foi observada uma atividade mais baixa em relação a outros sistemas baseados em platina ou rutênio, na oxidação preferencial do monóxido de carbono (KIM et al., 2009; CHOI et al., 2004). De fato, em um trabalho comparativo (KIM et al., 2009), com catalisadores contendo 5% de metais nobres (Ru/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ e Rh/ γ -Al₂O₃), observou-se 100% de conversão do monóxido de carbono, a partir de 60 °C, sobre o catalisador de rutênio, e a partir de 140 °C, sobre o catalisador de platina. Entretanto a conversão máxima do monóxido de carbono sobre o catalisador de ródio foi de cerca de 80% a 207 °C. Por outro lado, em outro trabalho (HAN et al., 2004) em que se comparou catalisadores de ródio suportado em óxido de magnésio (0,5% Rh/MgO), de platina suportada em alumina (0,5% Pt/ γ -Al₂O₃) e rutênio suportado em alumina (5% Ru/ γ -Al₂O₃),

observou-se que o catalisador de ródio apresentou atividade mais baixa em reações paralelas, tais como a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 2) e a reação de metanação do monóxido de carbono (Equação 3). Entretanto, a atividade do catalisador de ródio na oxidação preferencial do monóxido de carbono só foi superior às atividades dos outros catalisadores em temperaturas acima de 175 °C.

Em relação aos catalisadores de paládio, um estudo comparativo (MARIÑO et al., 2004) entre catalisadores de platina, irídio e paládio, suportados em um óxido misto de cério e zircônio, mostrou a baixa atividade do catalisador de paládio, quando comparado aos outros sistemas. A atividade na oxidação do monóxido de carbono foi baixa, enquanto a conversão do oxigênio foi bastante elevada. Concluiu-se que a oxidação do hidrogênio estava sendo favorecida sobre o catalisador de paládio (MARIÑO et al., 2004). Esse resultado foi atribuído ao baixo calor de formação do óxido de paládio, comparado com os demais metais nobres. Dessa forma, acima de 60°C, o paládio se oxida a óxido de paládio, que é praticamente inativo na reação de PROX (OH e SINKEVITCH, 1993; MARIÑO et al., 2004). Esses resultados foram confirmados em outro experimento, em que se observou que um catalisador de paládio suportado em sílica apresentou desempenho inferior àqueles de catalisadores de rutênio ou platina, na faixa de 90 e 170 °C, conduzindo a uma conversão máxima do monóxido de carbono de 68,6%, enquanto os outros levaram a conversões máximas próximas a 100% (DUDFIELD et al., 2001).

2.3.2 Catalisadores de cobre e céria empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono

O cobre mostrou ser um metal ativo na oxidação preferencial do monóxido de carbono, principalmente quando em interação com o óxido de cério. Atualmente, considera-se que o cobre suportado em óxido de cério é a melhor alternativa ao uso dos custosos metais nobres (AYASTUY et al., 2012; LÓPEZ et al., 2008), uma vez que a sua atividade e a seletividade catalítica têm se mostrado superior, em muitos

casos, àquelas de catalisadores de metais nobres, como platina ou ouro (FONSECA et al., 2012), por exemplo. Esses resultados motivaram vários trabalhos focando o desenvolvimento dos catalisadores de cobre e céria e diversas formulações já foram estudadas, como mostrado na Tabela 4. Em muitos desses trabalhos, foi estudado o efeito do teor de cobre na atividade dos catalisadores, podendo-se observar que raramente foram empregados teores acima de 8%, uma vez que teores mais altos de cobre favoreceram a formação de partículas maiores, diminuindo a interação do cobre com o óxido de cério (RATNASAMY et al., 2004). Além disso, diferentes métodos de preparação foram empregados na síntese dos catalisadores de cobre e céria, produzindo materiais com propriedades texturais e catalíticas diferentes (LIU et al., 2004). De outra forma, o uso de dopantes como o zircônio e o titânio contribuíram para o desenvolvimento de novas formulações de catalisadores (AYASTUY et al., 2012; WU et al., 2010). Nestes casos, foram observadas modificações principalmente nas propriedades redox dos catalisadores, que conduziram à atividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono.

O cobre também apresentou atividade mais elevada na oxidação preferencial do monóxido de carbono, em comparação com outros metais de transição, além dos metais nobres. Neste contexto, foram estudados (MARIÑO et al., 2005) catalisadores baseados em cobalto, cromo, cobre, níquel e zinco, suportados em um óxido de cério e zircônio ($Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$). Dentre os catalisadores avaliados, aquele baseado em cobre levou aos valores mais altos de conversão do monóxido de carbono. Entre aqueles com 15 % de metal, o sólido contendo cobre conduziu a um máximo na conversão do monóxido de carbono em 150 °C e um valor máximo na seletividade a dióxido de carbono entre 50 e 175 °C (85 – 70 %). Por outro lado, o sólido baseado em níquel apresentou atividade na reação de metanação do monóxido de carbono acima de 220 °C. O catalisador de cobalto apresentou baixa atividade na conversão do monóxido de carbono em baixas temperaturas, mas atividade similar à do cobre acima de 200 °C. Os catalisadores de cromo e zinco foram praticamente inativos na oxidação preferencial do monóxido de carbono.

Em relação ao efeito do teor de cobre sobre a atividade dos catalisadores de cobre e céria, foi observado que a oxidação do monóxido de carbono foi tanto mais elevada quanto mais alto foi o teor de cobre nos sólidos, até aproximadamente 4% (RATNASAMI et al., 2004). Outro estudo (CAPUTO et al., 2008) mostrou um

Tabela 4. Catalisadores de cobre e céria empregados na oxida o preferencial do monóxido de carbono. X_{COmax} : conversão máxima do monóxido de carbono; S_{CO2} : seletividade a dióxido de carbono; Tr: temperatura de rea o.

Catalisador	X_{COmax} (%)	S_{CO2} (%)	Tr (�C)	Referência
CuO-CeO ₂ (1,9%Cu)	≥ 99	66	200	AVGOUROPOULOS et al., 2002
CuO-CeO ₂ (5% Cu)	99,9	39,1	150	RATNASAMY et al., 2004
CuO-Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ (5%Cu)	98,2	38,5	150	"
CuO-CeO ₂ (5% Cu)	96	97	175	LIU et al., 2004
CuO-CeO ₂ (3% Cu)	76,2	84,6	136	MARI�O et al., 2005
CuO-CeO ₂ (3% Cu)	98	50	180	AVGOUROPOULOS, et al., 2006
CuO-CeO ₂ (8,27% Cu)	98	52	200	LEE e KIM, 2008
CuO-CeO ₂ (3,36% Cu)	33,5	100	100	CAPUTO et al, 2008
Ce _{0,95} Cu _{0,05} O _{1,95} (1,9% Cu)	100	74	100	MART�NEZ-ARIAS, et al., 2009
Ce _{0,8} Cu _{0,2} O _{1,8} (8,3% Cu)	100	58	80	"
CuO/CeO ₂ (1% Cu)	100	98	110	"
CuO/CeO ₂ (5% Cu)	100	68	100	"
Cu/CeO ₂ (8% Cu)	99,5	98,7	110	WU et al., 2010
CuO/Ce _{0,8} Ti _{0,2} O ₂ (8% Cu)	99,5	100	90	"
CuO/Ce _{0,6} Ti _{0,4} O ₂ (8%Cu)	99,5	91	120	"
CuO-CeO ₂ (7% Cu)	100	84	98	AYASTUY et al., 2012
CuO-Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ (7% Cu)	100	64	142	"
CuO-Ce _{0,68} Zr _{0,32} O ₂ (7% Cu)	98	53	144	"
CuO-Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ (7% Cu)	94	46	133	"

resultado similar, em que a atividade na oxida o preferencial do monóxido de carbono aumentou até o alcançar o teor de 3,2% de cobre. Em outro trabalho (MARI O et al., 2005), em que empregou-se 0,3, 1,0, 3,0, 5,0 e 10 % de cobre, os

valores mais altos de conversão do monóxido de carbono e de seletividade a dióxido de carbono foram obtidos empregando as amostras com 1 a 5% de cobre. Por outro lado, o catalisador com o teor mais alto de cobre, 10 %, conduziu aos valores mais baixos de conversão do monóxido de carbono.

Esses e outros trabalhos mostraram que existe um valor ótimo de concentração de cobre, acima do qual a atividade e a seletividade a dióxido de carbono diminuem. De fato, foi proposto que um excesso de cobre no catalisador causa a formação de partículas grandes de óxido de cobre, que não irão interagir eficientemente com a céria, influenciando pouco na atividade (LIU et al., 2004). Com base nessa consideração, foi considerada a existência de três tipos de espécies de cobre no sistema CuO-CeO₂: partículas grandes de óxido de cobre, que não contribuem para a atividade, aglomerados do tipo Cu_xO bem dispersos e íons isolados fortemente associados à céria; a atividade catalítica é atribuída à essas espécies de cobre mais dispersas. Ratnasamy e colaboradores (2004) chegaram a uma conclusão similar, mostrando que, enquanto as espécies dispersas de óxido de cobre exibem um comportamento de oxidação-redução reversível, as partículas grandes exibem redução irreversível. Neste contexto, a seletividade das amostras na oxidação preferencial do monóxido de carbono foi associada à concentração das espécies dispersas de óxido de cobre. Além disso, foi observado que a presença do cobre aumenta a redutibilidade (AYASTUY et al., 2012), a capacidade de estocagem de oxigênio e a estabilidade térmica da céria (MARIÑO et al., 2005).

A céria tem se mostrado um suporte e um catalisador bastante promissor para a reação. No óxido de cério puro, ou em catalisadores contendo óxido de cério, o ciclo redox Ce(III)/Ce(IV) favorece a mobilidade do oxigênio na estrutura cristalina do sólido (MARIÑO et al., 2005). Como resultado, estes materiais podem sorver o oxigênio reversivelmente e fornecê-lo à fase gasosa durante a reação de PROX. Dessa forma, alguns trabalhos mostraram a eficiência do óxido de cério na reação (AYASTUY et al., 2006; CAPUTO et al., 2008). Foi observada, por exemplo, a conversão total do monóxido de carbono sobre o óxido de cério puro, a 269 °C (AYASTUY et al., 2006). Outro estudo mostrou que o óxido de cério puro apresenta atividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono a partir de 250 °C (CAPUTO et al., 2008).

Em comparação com outros materiais, o óxido de cério mostrou-se mais

promissor na síntese dos catalisadores de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Em um trabalho (MARIÑO et al., 2005) no qual se buscou identificar que tipo de suporte seria mais apropriado para os catalisadores da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (ácido, básico ou básico e redutível), foi avaliado o desempenho de catalisadores de cobre suportado em diversos óxidos, tais como óxido de cério (CeO_2), óxido de silício e alumínio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), óxido de lantânio (La_2O_3) e óxido de magnésio (MgO). Foram obtidas baixas conversões do monóxido de carbono empregando-se o suporte de sílica e alumina, de óxido de lantânio e de óxido de magnésio. Entretanto, o catalisador baseado em óxido de cério conduziu a uma elevada conversão do monóxido de carbono.

Outros trabalhos buscaram melhorar as propriedades do catalisador de cobre e céria, por meio da adição de promotores à fase ativa ou ao suporte baseado em céria. Neste contexto, diversas melhorias foram relatadas com relação às propriedades catalíticas do óxido de cério, causadas pela adição do zircônio. Foi observado, por exemplo, que a presença do zircônio promoveu uma diminuição da temperatura de redução do óxido de cério, causando um aumento na concentração de íons Ce^{3+} e contribuindo para a maior mobilidade do oxigênio na estrutura (RATSANAMY et al., 2004; KASPAR et al., 1999). Foi também observado um aumento da estabilidade térmica, atribuído à formação de uma solução sólida entre o óxido de cério e o óxido de zircônio (KASPAR et al., 1999). O óxido de zircônio, adicionado ao óxido de cério, formando soluções sólidas, também aumentou a capacidade de estocagem de oxigênio da céria, o que está relacionado com o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio. Além disso, o zircônio aumentou a redutibilidade do sólido (AYASTUY et al., 2012).

Essas melhorias observadas nas propriedades do óxido de cério, pela adição de zircônio, foram associadas à ocorrência de microtensões no sólido, devido ao menor raio iônico do íon zircônio (IV). Foi sugerido (AYASTUY et al., 2012) que o aumento da redutibilidade do sólido e a melhoria das propriedades redox da céria, causada pelo zircônio, está associada a esse efeito. Além disso, foi observado que a adição de zircônia à céria, na proporção de 50 % ZrO_2 / 50% CeO_2 , produziu um sólido com uma estrutura cristalina semelhante ao óxido de cério puro (estrutura cúbica, do tipo fluorita), mas apresentando uma diminuição no parâmetro de rede, o que foi atribuído à formação da solução sólida céria-zircônia. Ademais, houve uma

diminuição no tamanho dos cristais, em relação àqueles do óxido de cério puro, com a conseqüente formação de sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas (LEITENBURG et al., 1996; RATNASAMI et al., 2004).

Em outros trabalhos, foi estudada a adição de promotores ao óxido de cério e ao óxido de cério e zircônio, destacando-se os trabalhos com os íons terras-raras, como o lantânio, o neodímio e o praseodímio (SADYKOV et al., 2006; WILKES et al., 2003). Foi mostrado (MIKULOVA et al., 2006; ROSSIGNOL et al., 2001; WU et al., 2007) que a adição de íons terras-raras ao óxido misto de cério e zircônio melhora as propriedades redox do sólido e causa o aumento da capacidade de estocagem de oxigênio (OSC, *Oxygen Storage Capacity*), que pode ser liberado durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, favorecendo a reação. Neste caso, para cada dois íons terras raras (3+) que substituem íons cério (4+), é necessária uma vacância de oxigênio (2-) para equilibrar a carga eletrônica do sólido (CAO et al., 2009). Estas vacâncias aumentam a taxa de difusão da espécie O^{2-} no sólido, elevando a capacidade de estocagem de oxigênio do material (CAO et al., 2009). Em outro estudo, relativo à dopagem do óxido de cério e zircônio com praseodímio e neodímio (WU et al., 2007), observou-se a ocorrência de uma deformação da rede cristalina do óxido de cério e zircônio e a formação de uma estrutura pseudo-cúbica. Neste caso, obteve-se uma razão Ce^{3+}/Ce^{4+} mais elevada, com um aumento da mobilidade do oxigênio no sólido. Resultados semelhantes foram obtidos dopando-se o óxido de cério e zircônio com lantânio, gadolínio e samário, observando-se que o lantânio conduziu à mobilidade do oxigênio mais elevada. Esse efeito foi atribuído ao maior raio iônico do íon lantânio 3+, que causou uma expansão mais acentuada da rede cristalina do sólido, quando comparado aos demais dopantes empregados (SADYKOV et al., 2006).

2.4 MECANISMOS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

Diversos mecanismos foram propostos para descrever e explicar a oxidação

preferencial do monóxido de carbono, que depende, principalmente, da natureza do catalisador. Em relação aos catalisadores baseados em metais nobres, um estudo em que se comparou o desempenho de catalisadores de platina suportada em alumina ou em óxido de cério mostrou que os valores mais altos de conversão do monóxido de carbono foram apresentados pelo catalisador suportado em óxido de cério (AYASTUY et al., 2006). Foi proposto que o óxido de cério, como um suporte redutível e ativo na estocagem de oxigênio, agiria como um supridor adicional de oxigênio nas reações de oxidação. No caso do catalisador Pt/Al₂O₃, foi sugerida a ocorrência do mecanismo competitivo de Langmuir–Hinshelwood, através do qual o oxigênio e o hidrogênio iriam competir pelos sítios metálicos ativos da platina, em concordância com outros trabalhos (RATNASAMY et al., 2004; MARIÑO et al., 2004). Por outro lado, no caso do catalisador baseado em céria, foi proposto que parte do oxigênio deve ser suprido pelo suporte. Neste caso, o mecanismo se torna não competitivo, do tipo Mars – Van Krevelen, de acordo com o qual o monóxido de carbono e o hidrogênio seriam adsorvidos sobre os sítios de platina e o oxigênio seria ativado pelo suporte.

Outro trabalho (COSTELLO et al., 2002), envolvendo catalisadores de ouro, mostrou que a presença do hidrogênio inibe a desativação do catalisador Au/Al₂O₃ na reação de oxidação do monóxido de carbono. Além disso, o catalisador desativado, após a oxidação do monóxido de carbono (ausência de hidrogênio), poderia ser regenerado após exposição ao hidrogênio ou ao vapor d'água. Os resultados obtidos sugeriram que os sítios ativos provavelmente possuíam grupos hidrogenados, como grupos hidroxila, que reagiriam com o monóxido de carbono, formando um intermediário ativo. Além disso, a desativação observada durante a reação na ausência de hidrogênio deve ter sido causada pela decomposição desses sítios hidrogenados, quando o composto intermediário se transformava em uma espécie estável. Os grupos ativos poderiam, então, ser regenerados, com hidrogênio ou vapor d'água. Em outro estudo (ROSSIGNOL et al., 2005), envolvendo catalisadores do tipo Au/Al₂O₃, Au/ZrO₂ e Au/TiO₂, mostrou-se que a oxidação do hidrogênio promove a oxidação do monóxido de carbono. O mecanismo proposto inclui três etapas: (i) a adsorção do monóxido de carbono e do hidrogênio e a dissociação do hidrogênio sobre as partículas de ouro suportadas; (ii) a reação do oxigênio molecular da fase gasosa com átomos de hidrogênio adsorvidos e (iii) a

reação da espécie oxidante resultante com o monóxido de carbono adsorvido para formar o dióxido de carbono.

Em outro trabalho (LEE e KIM, 2008), empregando um catalisador de cobre e óxido de cério, conduzido em ausência de hidrogênio, observou-se que a única reação que ocorreu foi a oxidação do monóxido de carbono, cuja conversão foi total a partir de 200 °C. Entretanto, em presença de 50 % de hidrogênio (PROX), a conversão do monóxido de carbono aumentou com a temperatura, até atingir um máximo em 200 °C e, depois, decresceu com o aumento adicional de temperatura. Os dados na Figura 6 mostram que, acima de 150 °C, se inicia a oxidação do hidrogênio, consumindo parte do oxigênio e diminuindo a seletividade ao dióxido de carbono. O decréscimo na conversão do monóxido de carbono, a partir de 200 °C, foi atribuído somente ao aumento da oxidação do hidrogênio, cuja velocidade aumenta mais rapidamente com o aumento da temperatura do que a velocidade da oxidação do monóxido de carbono. Isto indica que a energia de ativação da oxidação do hidrogênio é mais elevada do que aquela da oxidação do monóxido de carbono. De acordo com Sedmak e colaboradores (2003), o monóxido de carbono é capaz de remover oxigênio do óxido de cobre e cério mais facilmente do que o hidrogênio, o que está de acordo com outros estudos, que mostraram 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 (MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2006).

A oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre catalisadores de cobre e óxido de cério foi descrita de acordo com um mecanismo redox (SEDMAK et al., 2003). Neste caso, o íon 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 íon cobre (II), o oxigênio é extraído dessa superfície para oxidar a molécula adsorvida e o íon Cu^{2+} é reduzido a Cu^+ . Em seguida, o óxido de cério (IV), presente na vizinhança do cobre, supre o oxigênio extraído, fornecendo oxigênio reticular. Neste momento, o íon Ce^{4+} é reduzido a Ce^{3+} e o íon Cu^+ é reoxidado a 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.

Também de acordo com o mecanismo redox, foi sugerido (MARIÑO et al.,

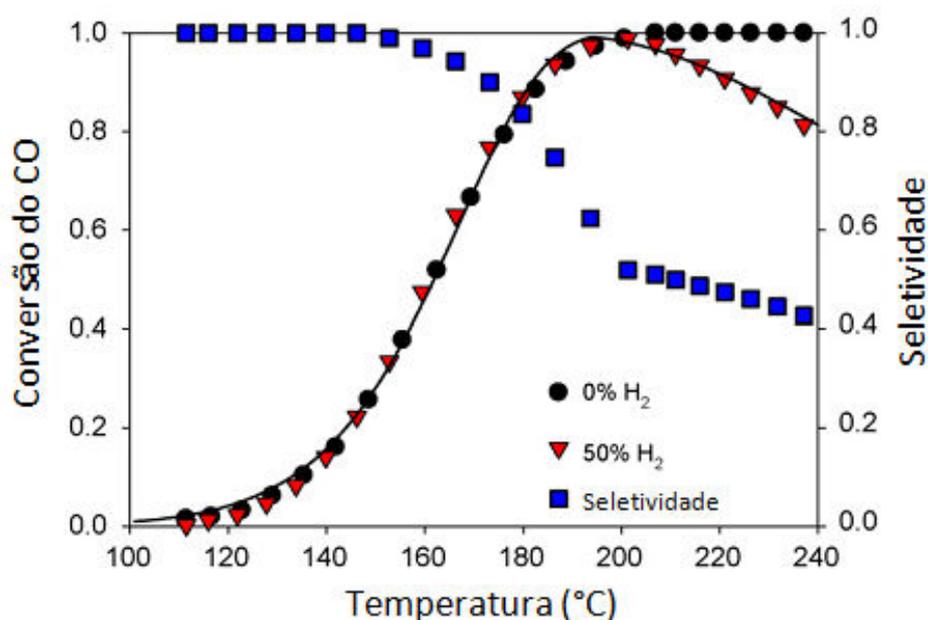


Figura 6. Conversão do monóxido de carbono em função da temperatura na ausência e na presença de hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO₂, empregando uma mistura 1% CO, 1% O₂, H₂ (mostrado na figura), 16% CO₂, 16% H₂O e balanço de hélio (LEE e KIM, 2008).

2005) que a alta atividade dos catalisadores de cobre suportado no óxido de cério ou no óxido de cério e zircônio é determinada pela habilidade da céria em incorporar o oxigênio da fase gasosa e transferi-lo para os sítios ativos. Desde que os sítios ativos estão localizados na interface metal-suporte, como descrito anteriormente (SEDMAN et al., 2003), a quantidade desses sítios depende do tamanho das partículas de cobre, pois quanto menor o tamanho das partículas, mais elevado será o número desses sítios de interface presentes na superfície do catalisador.

Empregando catalisadores de cobre e óxido de cério na oxidação preferencial do monóxido de carbono, foi observado que, havendo oxigênio em excesso no reator, a conversão do monóxido de carbono é independente da concentração de hidrogênio e vice-versa (LEE e KIM, 2008; SEDMAN et al., 2003). Em um estudo (LEE e KIM, 2008) no qual foi utilizada uma razão CO/O₂ de 2, observou-se que, na temperatura de início da conversão do hidrogênio, a conversão do monóxido de carbono diminuiu. Entretanto, quando se utilizou razões CO/O₂ mais baixas, de

forma a existir oxigênio em excesso para suprir as duas reações, a conversão do monóxido de carbono não foi afetada pela conversão do hidrogênio e vice-versa, mostrando que a conversão do monóxido de carbono independe da pressão parcial do hidrogênio no sistema.

De acordo com Lee e Kim (2008), a observação de que a conversão do monóxido de carbono é independente da concentração de hidrogênio e vice-versa não está de acordo com o mecanismo redox proposto por Sedmak e colaboradores (2003), através do qual o monóxido de carbono e o hidrogênio competem pela adsorção sobre o mesmo sítio, o íon Cu^{2+} . Se existe essa competição, as reações não deveriam ser independentes. Dessa forma, eles propuseram outro mecanismo reacional, baseado em observações experimentais obtidas empregando o catalisador de cobre e céria. Neste contexto, experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, realizados após a reação de PROX, ou após a redução com hidrogênio, mostraram que apenas uma mistura das espécies Cu^+ e Cu^0 existe estavelmente sobre o catalisador CuO-CeO_2 (LAMONIER et al., 1999; ZOU et al., 2006). Além disso, os experimentos de quimissorção de monóxido de carbono sobre catalisadores de cobre e óxido de cério mostraram que o monóxido de carbono possui interação mais estável com o íon Cu^+ do que com o íon Cu^{2+} ou com o cobre metálico, sendo facilmente desorvido quando se encontra em interação com as duas últimas espécies (TANG et al., 2005). Ademais, as análises de espectroscopia no infravermelho de um catalisador de cobre e céria, exposto a uma mistura reacional típica da reação de PROX (1% CO ; 1,25% O_2 e 50% H_2 em balanço de argônio), mostraram a presença de uma banda correspondente à espécie “ Cu^+ - carbonila”; entretanto, não foram observadas bandas relacionadas à adsorção do monóxido de carbono sobre o íon Cu^{2+} ou sobre o cobre metálico. Baseados em tais resultados, e no fato de que o hidrogênio quimissorve dissociativamente sobre espécies metálicas, Lee e Kim (2008) propuseram, então, outro mecanismo de oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre catalisadores de cobre e óxido de cério. De acordo com este mecanismo (Figura 7), o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos em sítios diferentes, e não sobre o íon Cu^{2+} . Foi proposto que o monóxido de carbono é adsorvido seletivamente sobre o íon Cu^+ e o hidrogênio é dissociado sobre a espécie Cu^0 . As espécies adsorvidas migram para a interface entre o óxido de cobre e o óxido de cério e reagem com o oxigênio

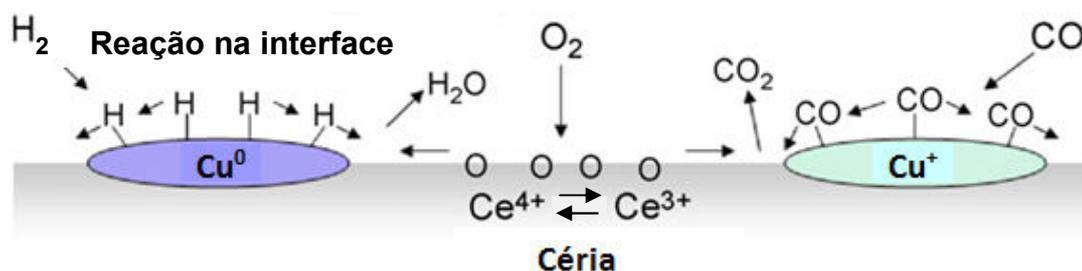


Figura 7. Modelo reacional da oxidação do monóxido de carbono e do hidrogênio sobre o catalisador CuO-CeO₂ em misturas ricas em hidrogênio (LEE e KIM, 2008).

proveniente do suporte. Nesta reação, o cátion Ce⁴⁺ é reduzido à espécie Ce³⁺ e é criada uma vacância de oxigênio. A deficiência de oxigênio do suporte é, então, suprida pelo oxigênio da mistura reacional e o cátion Ce³⁺ é reoxidado a Ce⁴⁺.

Em outro estudo mais recente (KYDD et al., 2011), entretanto, concluiu-se que a oxidação do hidrogênio ocorre apenas em temperaturas elevadas (>150 °C), quando se forma o cobre metálico. Neste caso, observou-se que o catalisador de cobre e óxido de cério foi seletivo à oxidação do monóxido de carbono em temperaturas abaixo de 150 °C e não seletivo em temperaturas superiores, quando ocorreu também a oxidação do hidrogênio. Segundo os autores, o início da atividade do catalisador, abaixo de 150 °C, correspondeu à redução do cobre divalente a monovalente, induzida pelo monóxido de carbono. Os experimentos de redução à temperatura programada e espectroscopia no infravermelho mostraram um efeito de estabilização da espécie “Cu⁺ - carbonila” em temperaturas inferiores a 150 °C. Foi proposto que este efeito impediria a adsorção e a oxidação do hidrogênio sobre os sítios Cu⁺, explicando a alta seletividade à oxidação do monóxido de carbono em temperaturas abaixo de 150 °C. Entretanto, em temperaturas acima de 150 °C, foi observada a diminuição da banda no espectro no infravermelho referente ao grupo “Cu⁺ - carbonila”. Concomitantemente, observou-se o início da oxidação do hidrogênio, juntamente com a redução do cobre monovalente a cobre metálico, provavelmente causada pelo hidrogênio. Desta forma, concluiu-se que, acima de 150 °C, o monóxido de carbono e o hidrogênio competem pela adsorção sobre o mesmo sítio de oxidação (Cu⁺), diminuindo a seletividade à oxidação do monóxido

de carbono. Entretanto, os dados de oxidação preferencial do monóxido de carbono apresentados neste trabalho também podem ser explicados pelo mecanismo anteriormente proposto por Lee e Kim (2008), uma vez que as espécies Cu^+ e Cu^0 estão presentes no meio reacional. Além disso, os experimentos foram conduzidos em excesso de oxigênio, sendo observado que o início da conversão do hidrogênio não afetou a conversão do monóxido de carbono, como previsto pelo mecanismo anterior (LEE e KIM, 2008).

Dentre os mecanismos apresentados para descrever a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre catalisadores de cobre e céria, aquele em que o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos em sítios diferentes (LEE e KIM, 2008) tem sido o mais aceito. Neste caso, o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos sobre as espécies Cu^+ e Cu^0 , respectivamente, e migram para as regiões de interface com o óxido de cério, onde reagem com o oxigênio do suporte.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5, onde também foram incluídas informações sobre a pureza e a procedência desses materiais.

Tabela 5. Materiais e reagentes utilizados, pureza e procedência.

Material	Pureza	Procedência
Nitrato de cobre (II) trihidratado	98 – 103 %	Sigma – Aldrich
Nitrato de cério (III) hexahidratado	99 %	Sigma – Aldrich
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	≥ 99 %	Sigma – Aldrich
Oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado	99,5 %	Sigma – Aldrich
Hidróxido de potássio	85 %	Sigma – Aldrich
Ácido nítrico	65%	Merck
Ácido clorídrico	32%	Merck
20% de oxigênio em nitrogênio	---	Linde
Nitrogênio	99,9%	Linde
30 % de nitrogênio em hélio	---	Air Liquide
5% de hidrogênio em nitrogênio	---	Linde
Hélio	99,999%	Air Liquide
Monóxido de carbono	99,999%	Air Liquide
Oxigênio	99,999%	Air Liquide
Oxigênio-18	> 99 %	Isotec
Nitrogênio	99,999%	Air Liquide
Hidrogênio	99,95%	Linde
10% de monóxido de carbono em nitrogênio	---	Linde
Hidrogênio	99,999 %	Linde
Monóxido de carbono	99,999%	Air liquide
Dióxido de carbono	99,99%	Air liquide

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pela modificação dos óxidos de cobre e cério (CuO-CeO_2) e cobre, cério e zircônio ($\text{CuO-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), a partir da adição de quantidades crescentes de lantânio durante a etapa de síntese dos sólidos. Foram preparadas amostras do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$), contendo 6 % de cobre em massa, além de óxidos isentos de cério para fins de comparação (CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$). As amostras foram identificadas através dos códigos apresentados na Tabela 6.

As amostras foram preparadas a partir da precipitação simultânea de íons metálicos em meio básico (RATNASAMI et al., 2004; LEE e KIM, 2008; ILIEVA et al., 2009). A síntese foi planejada para a obtenção de 12 g do(s) óxido(s) metálico(s). Inicialmente, os sais precursores da amostra a ser sintetizada (nitrato de cobre, nitrato de cério, oxiclreto de zircônio e/ou nitrato de lantânio) foram dissolvidos com água desionizada e misturados para o preparo de uma solução única de 250 mL. As massas desses precursores, utilizadas em cada síntese, assim como a quantidade de matéria e a concentração da solução de 250 mL, estão apresentadas na Tabela 7. Esta solução foi adicionada, por meio de uma bomba peristáltica ($2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a 300 mL de uma solução de hidróxido de potássio de pH 10, mantida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação vigorosa. Durante a precipitação, o pH foi mantido em 10 pela adição de uma solução de hidróxido de potássio ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizando-se uma bureta. Após a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação e sob aquecimento a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2h. Em seguida, o sistema foi centrifugado (5 min a 2300 rpm) e o sobrenadante foi descartado. O material obtido foi lavado três vezes, empregando 100 mL de água desionizada em cada lavagem. O material foi então seco em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 17 h, triturado em almofariz e peneirado em 60 mesh. Os sólidos obtidos foram calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, sob fluxo de ar ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), aquecendo-se previamente o sólido a uma velocidade de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até a temperatura de calcinação.

Tabela 6. Relação das amostras obtidas neste trabalho e os respectivos códigos usados para identificá-las.

	Amostra	Grau de substituição pelo lantânio (x)	Código da amostra
Amostras do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$	CuO-CeO_2	0	CuC
	$\text{CuO-Ce}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{O}_{1,975}$	0,05	CuCL-0,05
	$\text{CuO-Ce}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,950}$	0,10	CuCL-0,10
	$\text{CuO-Ce}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{O}_{1,925}$	0,15	CuCL-0,15
	$\text{CuO-Ce}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{O}_{1,900}$	0,20	CuCL-0,20
Amostras do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$	$\text{CuO-Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	0	CuCZ
	$\text{CuO-Ce}_{0,475}\text{Zr}_{0,475}\text{La}_{0,05}\text{O}_{1,975}$	0,05	CuCZL-0,05
	$\text{CuO-Ce}_{0,450}\text{Zr}_{0,450}\text{La}_{0,10}\text{O}_{1,950}$	0,10	CuCZL-0,10
	$\text{CuO-Ce}_{0,425}\text{Zr}_{0,425}\text{La}_{0,15}\text{O}_{1,925}$	0,15	CuCZL-0,15
	$\text{CuO-Ce}_{0,400}\text{Zr}_{0,400}\text{La}_{0,20}\text{O}_{1,900}$	0,20	CuCZL-0,20
Amostras isentas de cério	$\text{CuO} - \text{ZrO}_2$	-	CuZ
	$\text{CuO} - \text{La}_2\text{O}_3$	-	CuL

Tabela 7. Valores calculados de massa, quantidade de matéria e concentração dos sais precursores, empregados no preparo das amostras.

Código da amostra	Volume de solução (L)	nitrato de cobre (II) trihidratado			nitrato de cério (III) hexahidratado			oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado			nitrato de lantânio (III) hexahidratado		
		massa (g)	Mol	Conc. (mol.L ⁻¹)	massa (g)	mol	Conc. (mol.L ⁻¹)	massa (g)	mol	Conc. (mol.L ⁻¹)	Massa (g)	mol	Conc. (mol.L ⁻¹)
CuC	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	28,283	0,064483	0,258	---	---	---	---	---	---
CuCL-0,05	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	26,941	0,061423	0,246	---	---	---	1,4139	0,0032326	0,0129
CuCL-0,10	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	25,591	0,058347	0,233	---	---	---	2,8356	0,0064831	0,0259
CuCL-0,15	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	24,235	0,055254	0,221	---	---	---	4,2648	0,0097507	0,0390
CuCL-0,20	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	22,871	0,052145	0,208	---	---	---	5,7018	0,013036	0,0521
CuCZ	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	16,483	0,037579	0,150	12,171	0,037579	0,150	---	---	---
CuCZL-0,05	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	15,578	0,035517	0,142	11,503	0,035517	0,142	1,6352	0,0037386	0,0150
CuCZL-0,10	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	14,683	0,033476	0,134	10,842	0,033476	0,134	3,2537	0,0074390	0,0298
CuCZL-0,15	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	13,797	0,031456	0,126	10,188	0,031456	0,126	4,8558	0,011102	0,0444
CuCZL-0,20	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	12,919	0,029456	0,118	9,5400	0,029456	0,118	6,4417	0,014728	0,0589
CuZ	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	---	---	---	29,171	0,090071	0,360	---	---	---
CuL	0,250	2,7374	0,011330	0,0453	---	---	---	---	---	---	29,798	0,068128	0,272

- Os valores calculados de massa foram corrigidos de acordo os valores de pureza de cada precursor, encontrados nos rótulos dos seus respectivos frascos comerciais (Tabela 4).

- Os valores de massa molar, utilizados nos cálculos, também foram os encontrados nos rótulos dos frascos comerciais de cada precursor (nitrato de cobre (II) trihidratado: 241,60 g.mol⁻¹; nitrato de cério (III) hexahidratado: 434,22 g.mol⁻¹; oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado: 322,25 g.mol⁻¹; nitrato de lantânio (III) hexahidratado: 433,01 g.mol⁻¹).

3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Análise química elementar

A análise química elementar das amostras obtidas foi conduzida por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), usando-se um instrumento Perkin Elmer, modelo Optima 2000 DV, equipado com plasma de argônio, e linhas espectrais Cu 327,393 nm, Ce 413,764 nm, Zr 343,823 nm e La 398,852 nm. Para a solubilização das amostras, empregou-se uma mistura concentrada de ácido clorídrico e ácido nítrico (3 HCl/1HNO₃ V/V) e aquecimento em forno de microondas.

O equipamento utilizado pertence ao *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), situado na Universidade de Poitiers, França.

3.3.2 Termogravimetria

Os precursores dos catalisadores foram analisados por termogravimetria, com o objetivo de acompanhar a decomposição térmica dos precursores para formar os catalisadores. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H. Em cada análise, foi utilizado 0,0080 g de amostra, que foi submetida a um aquecimento de 25 a 1000 °C (5 °C.min⁻¹), utilizando-se um mistura gasosa de 12,5% de oxigênio em nitrogênio (80 mL.min⁻¹).

O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade do Estado da Bahia.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), 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. Os experimentos foram realizados em um instrumento ABB-BOMEM, modelo MB 100. As amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio, utilizando-se almofariz e pistilo de ágata, e, posteriormente, foram preparadas as pastilhas destinadas à obtenção dos espectros. Estes últimos foram coletados utilizando resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 65 varreduras, em números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4 Difração de raios X

Os catalisadores foram analisados por difração de raios X, com os objetivos de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras e estimar o tamanho médio de cristal. Os experimentos foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA , com filtro de níquel. A velocidade de obtenção dos difratogramas foi de $2^\circ/\text{min}$, numa faixa de ângulos de $5 < 2\theta < 90$.

As fases cristalinas foram identificadas comparando os dados obtidos com aqueles de arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O tamanho médio de cristal dos sólidos foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 8) (CULLITY e STOCK, 2001a; LI et al., 1999), na qual t_m é o tamanho médio de cristal; $0,9$ é uma constante empregada no cálculo; λ é o comprimento de onda da radiação empregada ($1,5406\text{ \AA}$); θ é o ângulo de difração

(em radiano) do plano (111), das amostras de estrutura cúbica e do plano (101), das amostras de estrutura tetragonal; B é a largura do pico à meia-altura (em radiano), referente à reflexão do plano (111), das amostras de estrutura cúbica e do plano (101), das amostras de estrutura tetragonal. O parâmetro B foi corrigido em relação à largura instrumental, utilizando a Equação 9 (CULLITY e STOCK, 2001b; LI et al., 1999), na qual B_{exp} é a largura experimental e B_{inst} é a largura instrumental, obtida empregando uma amostra padrão de silício.

$$t_m = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (8)$$

$$B = (B_{exp}^2 - B_{inst}^2)^{0,5} \quad (9)$$

3.3.5 Medidas de área superficial específica

Os experimentos de medida de área superficial específica foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo Tristar. Em cada análise, a amostra (cerca de 0,2000 g) foi submetida, primeiramente, a um procedimento de limpeza da superfície, que consistiu no aquecimento do sólido ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-o nesta temperatura por 12 h, sob vácuo ($20 \text{ } \mu\text{mHg}$). As análises foram realizadas por fisissorção de nitrogênio, utilizando uma mistura de 30 % de nitrogênio em hélio, na temperatura do nitrogênio líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Empregou-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) no cálculo da área superficial específica.

O equipamento utilizado pertence ao *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), situado na Universidade de Poitiers, França.

3.3.6 Redução à temperatura programada

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados com o objetivo determinar a temperatura de redução dos catalisadores, assim como avaliar o seu grau de redução. As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo Pulse Chemisorb 2705. Em cada análise, a amostra (cerca de 0,0300 g) foi submetida a um aquecimento da temperatura ambiente até 850 °C ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), utilizando uma mistura de 5 % de hidrogênio em nitrogênio ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.7 Medidas de capacidade de estocagem de oxigênio

Dois tipos de medida de capacidade de estocagem de oxigênio foram realizadas neste trabalho: a capacidade de estocagem de oxigênio rápida ou dinâmica (OSC, *Oxygen Storage Capacity*), que está relacionada ao oxigênio mais prontamente disponível no catalisador, sob determinadas condições de medida e a capacidade de estocagem de oxigênio total, ou termodinâmica, ou máxima, ou completa (OSCC, *oxygen storage complete capacity*), que se refere à quantidade total de oxigênio disponível no catalisador, também sob determinadas condições de medida (BOARO et al., 2004).

As análises foram conduzidas em um reator de vidro em forma de U, contendo 0,0050 g de amostra. Os gases alimentados ao reator e aqueles produzidos nos experimentos foram analisados em um cromatógrafo Gira, modelo GC10C, equipado com uma coluna Porapak e um detector de condutividade térmica. O hélio foi utilizado como gás de arraste.

Em cada análise, a amostra foi primeiramente aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de hélio ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Em seguida, foram injetados dez pulsos de $0,246\text{ mL}$ de oxigênio, em intervalos de 140 s . A amostra foi novamente submetida ao fluxo de hélio por 10 min e, logo após, foram injetados dez pulsos de $0,246\text{ mL}$ de monóxido de carbono, até que a formação de dióxido de carbono não fosse mais observada. A partir deste procedimento, foi feita a medida da capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC), que se refere à quantidade total de monóxido de carbono que foi consumida através da reação representada pela Equação 10 (FONSECA et al., 2012).



Na medida da capacidade de estocagem dinâmica de oxigênio (OSC), a amostra, submetida ao procedimento anterior foi novamente exposta ao fluxo de hélio por 10 min . Em seguida, foram injetados novos pulsos de oxigênio para a oxidação da amostra, que foi novamente exposta ao fluxo de hélio por 10 min . Após esta etapa, foram injetados, alternadamente, três pulsos de monóxido de carbono e três pulsos de oxigênio, cada um deles a cada 180 s . Utilizando-se a Equação 10, foi calculada a quantidade de monóxido de carbono consumida durante cada um dos três pulsos desse gás. A capacidade de estocagem dinâmica de oxigênio foi, então, determinada pela média aritmética dos três valores calculados.

O equipamento utilizado pertence ao *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), situado na Universidade de Poitiers, França.

3.3.8 Troca isotópica com oxigênio-18 ($^{18}\text{O}_2$)

Os experimentos de troca isotópica com oxigênio-18 foram realizados com o objetivo de avaliar a mobilidade do oxigênio nos catalisadores. As medidas foram

conduzidas em um reator de quartzo em forma de U, acoplado a um espectrômetro de massas Pfeifer Vacuum, cuja pressão na entrada foi ajustada em $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar. Em cada análise, foi utilizado 0,0200 g de amostra, que foi primeiramente aquecido a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) por 1 h, sob fluxo de oxigênio ($^{16}\text{O}_2$) ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Em seguida, a amostra foi submetida ao vácuo por 1 h e, depois, ao resfriamento.

Nos experimentos à temperatura programada, as amostras foram resfriadas até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e iniciou-se a troca isotópica, submetendo-se cada sólido a 65 mbar de oxigênio-18 ($^{18}\text{O}_2$). As amostras foram então aquecidas até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Nos experimentos à temperatura constante, cada amostra foi resfriada até $375 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi a temperatura do experimento. A troca isotópica foi então iniciada, submetendo cada amostra a 65 mbar de oxigênio-18 ($^{18}\text{O}_2$). Cada experimento durou 1h.

Em todos os casos, as pressões parciais das espécies químicas $^{18}\text{O}_2$ (massa 36), $^{16}\text{O}_2$ (massa 32) e $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (massa 34) foram acompanhadas através de espectrometria de massas. A pressão parcial do nitrogênio (N_2 , massa 28) também foi acompanhada, de forma a detectar um possível vazamento no sistema.

No tratamento dos dados, a fração atômica de oxigênio-18 na fase gasosa, α_g^t , foi obtida utilizando a Equação 11 (DONG et al., 2004; ROYER et al., 2005), na qual P_{34}^t corresponde à pressão parcial da espécie $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (massa 34), P_{36}^t corresponde à pressão parcial da espécie $^{18}\text{O}_2$ (massa 36) e P_{32}^t corresponde à pressão parcial da espécie $^{16}\text{O}_2$ (massa 32). O índice t indica que as medidas referem-se a um tempo t durante a reação.

$$\alpha_g^t = \frac{(1/2)P_{34}^t + P_{36}^t}{P_{36}^t + P_{34}^t + P_{32}^t} \quad (11)$$

A velocidade de troca, V_t , foi determinada utilizando a Equação 12 (DONG et al., 2004; ROYER et al., 2005). Nesta equação, N_g é o número total de átomos de oxigênio na fase gasosa, N_s é o número de átomos de oxigênio trocáveis na superfície do óxido e α_s^t é a fração atômica de oxigênio-18 na superfície do catalisador no tempo t.

$$V_t = -N_g \frac{d\alpha_g^t}{dt} = N_s \frac{d\alpha_s^t}{dt} \quad (12)$$

O número total de átomos de oxigênio na fase gasosa, N_g , foi obtido utilizando a Equação 13 (ROYER et al., 2005), na qual N_A é o número de Avogrado, P_T é a pressão total, R é a constante dos gases ideais, V_r e V_c são os volumes das zonas aquecida e não aquecida do reator, respectivamente, e T_r e T_c são as temperaturas das zonas aquecida e não aquecida do reator, respectivamente.

$$N_g = - \frac{N_A P_T}{R} \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \quad (13)$$

O número de átomos trocados no tempo t , N_t^t , foi calculado utilizando a Equação 14 (ROYER et al., 2005), na qual α_g^0 e α_g^t correspondem à fração atômica de oxigênio-18 (na fase gasosa) no início da reação e no tempo t , respectivamente, e N_g é o número total de átomos de oxigênio na fase gasosa.

$$N_t^t = (\alpha_g^0 - \alpha_g^t) N_g \quad (14)$$

O equipamento utilizado pertence ao *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), situado na Universidade de Poitiers, França.

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

Os experimentos de oxidação preferencial do monóxido de carbono foram

conduzidos em duas etapas. A primeira foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, SP) e a segunda foi realizada no *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), situado na Universidade de Poitiers (Poitiers, França).

Na primeira etapa, os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de quartzo, de leito fixo, contendo 0,4000 g de catalisador. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (300, 250, 200 e 150 °C). Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 300 °C (10 °C.min⁻¹) por 2 h, sob fluxo de hidrogênio (30 mL.min⁻¹). Durante os experimentos, foi utilizada uma mistura gasosa contendo 5,4 % de monóxido de carbono, 2,7 % de oxigênio, 47 % de hidrogênio e 45 % de nitrogênio (CO/O₂ = 2). O fluxo total da mistura foi de aproximadamente 215 mL.min⁻¹, o que corresponde a uma relação massa de catalisador/fluxo da mistura reacional (W/F, *weight/flow*) de aproximadamente 0,002 g.min.mL⁻¹.

Os produtos de reação e os reagentes não convertidos foram quantificados através de um cromatógrafo Varian, modelo CG-3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica. O primeiro detector foi destinado às análises de dióxido de carbono, nitrogênio, monóxido de carbono, oxigênio e metano. Duas colunas em série separaram estas substâncias e o hélio foi usado como gás de arraste (25 mL.min⁻¹). A primeira coluna foi uma Porapak N, destinada à separação do dióxido de carbono, e a segunda coluna foi uma peneira molecular 13X, que separou as outras substâncias. O segundo detector foi destinado à análise do hidrogênio, e a coluna de separação foi uma peneira molecular 13X, cujo gás de arraste foi o nitrogênio (25 mL.min⁻¹). A temperatura de operação das colunas foi de 40 °C, enquanto a temperatura de operação dos detectores foi de 150°C.

As Equações 15 e 16 foram utilizadas para calcular as conversões do monóxido de carbono e do oxigênio, respectivamente e a Equação 17 foi utilizada para calcular a seletividade a dióxido de carbono.

$$XCO (\%) = \frac{n_iCO - n_fCO}{n_iCO} \times 100 \quad (15)$$

- X_{CO} (%) = conversão do monóxido de carbono
- n_iCO = quantidade de matéria inicial de monóxido de carbono
- n_fCO = quantidade de matéria final de monóxido de carbono

$$X_{O_2} (\%) = \frac{n_iO_2 - n_fO_2}{n_iO_2} \times 100 \quad (16)$$

- X_{O_2} (%) = conversão do oxigênio
- n_iO_2 = quantidade de matéria inicial de oxigênio
- n_fO_2 = quantidade de matéria final de oxigênio

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2}}{2(n_iO_2 - n_fO_2)} \times 100 \quad (17)$$

- S_{CO_2} (%) = seletividade a dióxido de carbono
- n_{CO_2} = quantidade de matéria de dióxido de carbono
- n_iO_2 = quantidade de matéria inicial de oxigênio
- n_fO_2 = quantidade de matéria final de oxigênio

Na segunda etapa, a oxidação preferencial do monóxido de carbono foi conduzida em um reator de vidro de leito fixo e de parede dupla, contendo 0,0500g de catalisador. A parede dupla do reator permitia a circulação contínua de um fluido aquecido (óleo de silicone) no espaço entre-paredes, de forma a manter o sistema reacional na temperatura desejada. Desta forma, as reações foram conduzidas a 150 °C, sob pressão atmosférica. Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 160 °C (10 °C.min⁻¹) por 30 min, sob fluxo de hidrogênio (30 mL.min⁻¹). Durante os experimentos, foi inicialmente utilizada uma mistura gasosa contendo 2,0 % de monóxido de carbono, 2,0 % de oxigênio e 70 % de

hidrogênio, em balanço de hélio ($\text{CO}/\text{O}_2 = 1$). O fluxo de entrada da mistura foi ajustado em $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($W/F = 0,0005 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$). Em cada análise, 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, e a nova composição foi mantida por 1 h. Em seguida, a mistura inicial foi retomada e mantida por 30 min. A composição da mistura foi, então, novamente alterada, pela adição de 2,0 % de água, e a presença dessa substância foi mantida por 1 h. Neste caso, a água foi introduzida ao reator, através de uma corrente gasosa contendo hélio, previamente alimentada a um saturador a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, contendo água. Após esta etapa, a mistura inicial foi novamente alimentada ao reator e mantida por mais 30 min.

Os reagentes não convertidos e os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo Varian, modelo CG-3900, equipado com uma coluna CTR Altech e um detector de condutividade térmica. A água oriunda do reator foi retida em um condensador a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, posicionado antes da entrada do cromatógrafo. Durante as medidas, utilizou-se hélio como gás de arraste ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e as temperaturas de operação da coluna e do detector foram de 40 e $180 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Nesta etapa, as conversões do monóxido de carbono e do oxigênio foram calculadas utilizando as Equações 18 e 19, respectivamente, que são semelhantes àquelas utilizadas na etapa anterior. Neste caso, entretanto, os cálculos envolveram os fluxos das substâncias, ao invés das respectivas quantidades de matéria. A seletividade a dióxido de carbono foi calculada utilizando a Equação 20.

$$\text{XCO (\%)} = \frac{F_i\text{CO} - F_f\text{CO}}{F_i\text{CO}} \times 100 \quad (18)$$

- $\text{XCO (\%)} =$ conversão do monóxido de carbono
- $F_i\text{CO} =$ fluxo inicial de monóxido de carbono
- $F_f\text{CO} =$ fluxo final de monóxido de carbono

$$X_{O_2} (\%) = \frac{F_{iO_2} - F_{fO_2}}{F_{iO_2}} \times 100 \quad (19)$$

- $X_{O_2} (\%)$ = conversão do oxigênio
- F_{iO_2} = fluxo inicial de oxigênio
- F_{fO_2} = fluxo final de oxigênio

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{F_{iCO} - F_{fCO}}{2(F_{iO_2} - F_{fO_2})} \times 100 \quad (20)$$

- $S_{CO_2} (\%)$ = seletividade a dióxido de carbono
- F_{iCO} = fluxo inicial de monóxido de carbono
- F_{fCO} = fluxo final de monóxido de carbono
- F_{iO_2} = fluxo inicial de oxigênio
- F_{fO_2} = fluxo final de oxigênio

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

De acordo com os resultados de análise química elementar, apresentados na Tabela 8, os teores de cobre, cério, zircônio e lantânio nos catalisadores foram mais baixos que os valores esperados. Foi observado que as condições empregadas neste trabalho são comumente empregadas na síntese de catalisadores baseados nesses metais, não se observando desvios da composição teórica em trabalhos anteriores (ILIEVA et al., 2009; LEE e KIM, 2008; RATNASAMY et al., 2004). Entretanto, alguns fatores podem ter contribuído para os desvios obtidos neste trabalho. O primeiro a ser considerado refere-se a possíveis perdas de material durante a etapa de preparação. Neste caso, algumas partículas de massa muito baixa podem não ter sido depositadas durante a etapa de centrifugação do material. Além disso, pode ter ocorrido a fragmentação do precipitado por peptização, devido à remoção de íons do meio durante a etapa de lavagem (HARRIS, 2001). Durante a precipitação, parte dos íons presentes no sistema forma camadas elétricas ao redor das partículas do precipitado, o que mantém a coesão dessas partículas. A lavagem do material reduz essa quantidade de íons, levando à fragmentação das partículas do precipitado (HARRIS, 2001). Com o objetivo, então, de evitar a perda de material por peptização e, também, de estabelecer uma metodologia única na preparação de todas as amostras, foi adotado o número máximo de três lavagens, cada uma com 100 mL de água, em cada síntese.

Outro fator está relacionado à presença de íons residuais nos sólidos, como espécies cloreto e nitrato. Embora o baixo número de lavagens possa ter diminuído as perdas durante a etapa de preparação, isso pode ter contribuído para o acúmulo de contaminantes nas amostras, como por exemplo do íon cloreto, oriundo do oxiclreto de zircônio. De fato, o teste qualitativo do nitrato de prata (MARTI et al., 1964), que indica a presença de íons cloreto numa solução aquosa, mostrou a

Tabela 8. Resultados de análise química elementar dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$); e dos catalisadores CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostra	% Cu nominal	% Cu experimental	Desv. relat. (%)	% Ce nominal	% Ce experimental	Desv. relat. (%)	% Zr nominal	% Zr experimental	Desv. relat. (%)	% La nominal	% La experimental	Desv. relat. (%)
CuC	6,00	5,52±0,0925	8,00	75,3	73,6±0,251	2,26	---	---	---	---	---	---
CuCL-0,05	6,00	5,47±0,0473	8,83	71,7	69,0±0,489	3,76	---	---	---	3,74	3,38±0,0219	9,62
CuCL-0,10	6,00	5,43±0,0464	9,50	68,1	64,6±0,223	5,14	---	---	---	7,50	6,72±0,118	10,4
CuCL-0,15	6,00	5,35±0,0670	10,8	64,5	60,7±0,531	5,89	---	---	---	11,3	10,1±0,0630	10,6
CuCL-0,20	6,00	5,31±0,0959	11,5	60,9	52,0±0,428	14,6	---	---	---	15,1	12,0±0,0490	20,5
CuCZ	6,00	5,03±0,0314	16,2	43,9	39,7±0,489	9,57	28,6	24,0±0,263	16,08	---	---	---
CuCZL-0,05	6,00	5,04±0,0367	16,0	41,5	37,6±0,145	4,40	27,0	22,6±0,0920	16,30	4,33	3,71±0,0226	14,3
CuCZL-0,10	6,00	4,99±0,0563	16,8	39,1	35,7±0,181	8,70	25,4	21,2±0,335	16,54	8,61	7,42±0,0950	13,8
CuCZL-0,15	6,00	5,08±0,0508	15,3	36,7	33,7±0,190	8,17	23,9	20,1±0,102	15,90	12,8	11,2±0,0460	12,5
CuCZL-0,20	6,00	5,03±0,00980	16,2	34,4	30,9±0,488	10,17	22,4	18,5±0,202	17,41	17,0	14,7±0,0940	13,5
CuZ	6,00	4,25±0,0179	29,2	---	---	---	68,5	49,5±0,147	27,74	---	---	---
CuL	6,00	4,91±0,063	18,2	---	---	---	---	---	---	78,9	65,1±0,647	17,5

presença desses íons na água oriunda da lavagem de algumas amostras contendo zircônio, mesmo em testes empregando cinco lavagens. Desta forma, a presença de íons cloreto pode ter contribuído para os desvios nos resultados de análise química, uma vez que os valores esperados não foram calculados considerando esses íons.

No caso dos materiais contendo lantânio e/ou cério, outro efeito que pode ter contribuído para se obter os desvios observados refere-se ao possível ganho de massa das amostras devido à sua interação com a água e com o dióxido de carbono da atmosfera. É conhecido (BERNAL et al., 1983; MOURA et al., 2008; SQUIRE et al., 1994) que o óxido de lantânio se hidrata em contato com moléculas de água, formando o hidróxido de lantânio. Além disso, os sólidos obtidos devem possuir propriedades básicas devido à presença do cério e do lantânio, cujos óxidos podem quimissorver o dióxido de carbono atmosférico, formando carbonatos superficiais (IRUSTA et al., 2005; IVANOVA, 2005; WILKES et al., 2003).

Adicionalmente, pode não ter ocorrido a decomposição completa dos materiais à forma de óxido metálico, durante a etapa de calcinação a 450 °C por 4 h. Neste caso, uma revisão bibliográfica mais recente indicou que a decomposição térmica de alguns materiais, como o hidróxido de lantânio, pode se completar apenas em temperaturas acima de 600 °C (BERNAL et al., 1983; OZAWA et al., 2006; PANTEIX et al., 2006).

4.2 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas de termogravimetria de alguns precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ estão apresentadas na Figura 8. Em relação às amostras contendo lantânio, somente aquelas com os teores mais baixo (CuCL-0,05) e mais alto (CuCL-0,20) deste metal foram analisadas. As demais amostras não puderam ser analisadas em tempo hábil.

Abaixo de 100 °C, os precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ apresentaram perdas de massa características da dessorção de água e gases

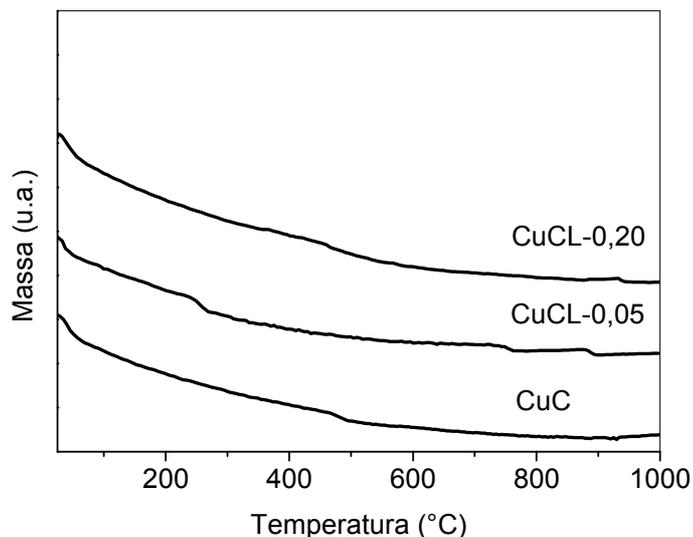
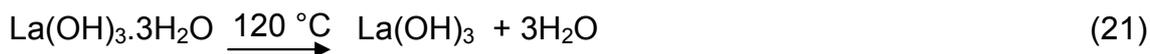


Figura 8. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

adsorvidos nos materiais. Em temperaturas superiores, observou-se uma perda de massa contínua desde 100 até cerca de 800 a 900 °C, que foi atribuída à desidratação dos materiais. Os perfis obtidos acima de 100 °C foram semelhantes àqueles das curvas obtidas durante a decomposição térmica do óxido de cério (IV) hidratado a óxido de cério (IV) (PINJARI e PANDIT, 2011; SELIM e ISMAIL, 1981), caracterizadas por uma perda de massa contínua até à desidratação completa do óxido. Isto sugere que a decomposição térmica dos compostos de cobre ou lantânio nas amostras ocorreu concomitantemente com a decomposição térmica do óxido de cério (IV) hidratado.

No caso dos sólidos contendo lantânio, não foram observadas etapas de perda de massa características da decomposição térmica do hidróxido de lantânio. Entretanto, foi observado que a decomposição térmica do hidróxido de lantânio hidratado ($\text{La}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ocorre em várias etapas (Equações 21-24) (IVANOVA, 2005; OZAWA et al.; 2006). Além disso, podem também ocorrer as decomposições térmicas do hidroxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e do oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Essas espécies podem ser formadas a partir da adsorção do dióxido de carbono atmosférico pelo hidróxido de lantânio. Durante o aquecimento,



o hidroxicarbonato de lantânio se decompõe para formar o oxicarbonato de lantânio, o que ocorre concomitantemente com a decomposição do hidróxido de lantânio, La(OH)_3 (Equação 22). Por outro lado, o oxicarbonato de lantânio se decompõe em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (BERNAL et al., 1983; OZAWA et al.; 2006; PANTEIX et al., 2006; ROSYNEK e MAGNUSON, 1977).

Em relação à decomposição térmica de substâncias contendo cobre, foi observado, em trabalhos anteriores (CUDENNEC e LECERF, 2003; PILLAI e DEEVI, 2006), que o hidróxido de cobre (II) (Cu(OH)_2) se decompõe termicamente a óxido de cobre (II) (CuO) em uma única etapa a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, nas curvas termogravimétricas da Figura 8 não foi observada nenhuma etapa de perda de massa nessa temperatura. Isto indica que o hidróxido de cobre foi decomposto concomitantemente com o óxido de cério (IV) hidratado.

Dessa forma, as curvas termogravimétricas da Figura 8 apresentaram perfis semelhantes àquele observado na decomposição do óxido de cério (IV) hidratado. Além disso, as amostras contendo lantânio não apresentaram perdas de massa características da decomposição do hidróxido de lantânio, do hidroxicarbonato de lantânio ou do oxicarbonato de lantânio.

No caso dos precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, também só foram analisadas as amostras com os teores mais baixo (CuCZL-0,05) e mais alto (CuCZL-0,20) de lantânio, além da amostra isenta deste metal (CuCZ). As curvas obtidas, mostradas na Figura 9, também apresentaram uma perda de massa típica da saída de água e gases adsorvidos, em temperaturas abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em temperaturas superiores, enquanto a decomposição da Amostra CuCZ ocorreu até temperaturas tão altas quanto $900\text{ }^\circ\text{C}$, a decomposição da Amostra CuCZL-0,05 foi finalizada entre 750 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, e a Amostra CuCZL-0,20 apresentou perda de massa até cerca de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados mostram que a adição de lantânio

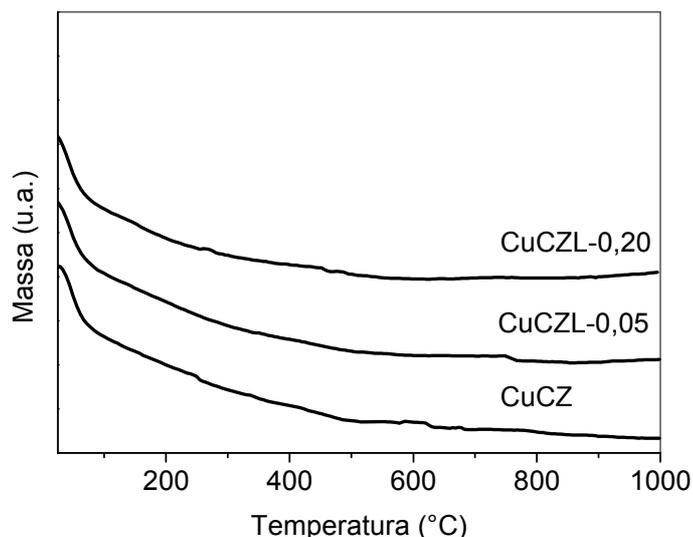


Figura 9. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio L = lantânio.

diminuiu a temperatura de decomposição térmica do precursor do catalisador baseado em cobre, cério e zircônio.

Os perfis das curvas apresentadas na Figura 9 também foram semelhantes àqueles das curvas obtidas durante a decomposição térmica do óxido de cério hidratado (PINJARI e PANDIT, 2011; SELIM e ISMAIL, 1981). Além disso, alguns trabalhos mostraram curvas semelhantes referentes à decomposição do hidróxido de zircônio, embora, nesses casos, as perdas de massa tenham ocorrido até cerca de 500 °C (RODRIGUES et al., 2010; STEFANIC et al., 1995). De fato, foi observado que o hidróxido de zircônio se decompõe termicamente a óxido de zircônio a partir de 100 a 200 °C e o processo se estende até cerca de 500 °C, sem etapas distintas de perda de massa (STEFANIC et al., 1995; RODRIGUES et al., 2010). Dessa forma, a perda de massa observada além de 750 °C, na curva da Amostra CuCZL-0,05, também pode ser atribuída ao final da desidratação do hidróxido de lantânio (Equações 21 a 24) (IVANOVA, 2005; OZAWA et al., 2006), ou à decomposição do oxicarbonato de lantânio (BERNAL et al., 1983; PANTEIX et al., 2006; ROSYNEK e MAGNUSON, 1977).

Nos resultados presentes na Figura 9 também não foram observados eventos característicos da decomposição térmica do hidróxido de cobre (II), o que indica que ele se decompôs concomitantemente com o óxido de cério (IV) hidratado e o hidróxido de zircônio.

As amostras baseadas em cobre, cério, zircônio e lantânio (Figura 9) apresentaram curvas de decomposição térmica semelhantes às daquelas das amostras baseadas em cobre, cério e lantânio (Figura 8). Em todos os casos, a ausência de etapas de perda de massa típicas da decomposição do hidróxido de lantânio e do hidróxido de cobre sugere uma interação entre os componentes dos sólidos, levando a uma decomposição térmica simultânea dos compostos presentes. Outra consequência dessa interação, na decomposição térmica dos sólidos, foi que a adição de lantânio ao precursor baseado em cobre, cério e zircônio (Amostra CuCZ) diminuiu a temperatura final de decomposição térmica, o que não foi observado, entretanto, com a adição de lantânio ao precursor baseado em cobre e cério (Amostra CuC).

As curvas de termogravimetria das amostras isentas de cério estão apresentadas na Figura 10. No caso da amostra contendo cobre e zircônio (CuZ), observou-se uma perda de massa abaixo de 100 °C, característica da saída de água e de gases adsorvidos na superfície da amostra. Uma segunda etapa de perda de massa, entre 100 e 450 °C, foi associada à desidratação do sólido (RODRIGUES et al., 2010). A formação do óxido final foi atribuída à terceira etapa, entre 700 e 860 °C. Entretanto, uma perda de massa em tão alta temperatura é atípica tanto durante a decomposição do hidróxido de cobre (CUDENNEC e LECERF, 2003) quanto durante a decomposição do hidróxido de zircônio (GUO et al., 2004; RODRIGUES et al. 2010; STEFANIC et al., 1995). Esse resultado encontra-se, ainda, sob investigação.

No caso da amostra contendo cobre e lantânio (CuL), foram observadas três etapas principais de perda de massa. A primeira, entre 25 e 100 °C, foi atribuída à saída de água e de gases adsorvidos na amostra. A etapa entre 275 e 380 °C pode ser associada tanto à desidratação do hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$), para formar o óxi-hidróxido de lantânio (LaOOH) (Equação 22), como à decomposição do hidroxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) para produzir o oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Por outro lado, a etapa entre 520 e 750 °C pode ser associada

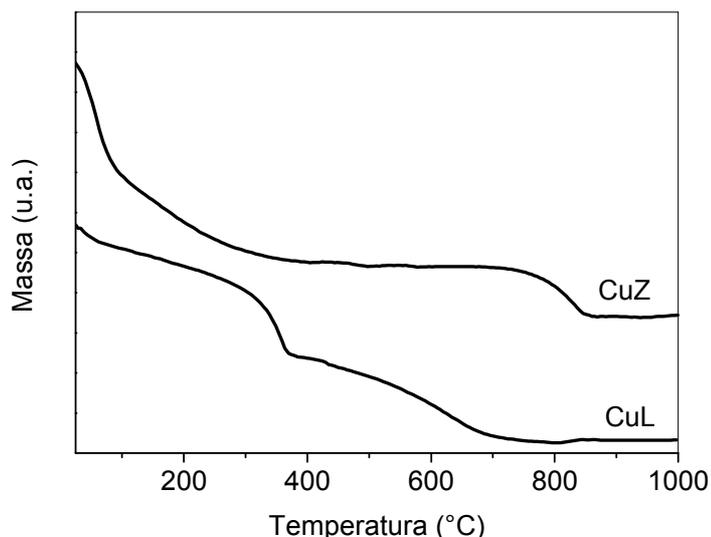


Figura 10. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.

tanto às etapas finais da decomposição do hidróxido de lantânio (Equações 23 e 24) (IVANOVA, 2005; OZAWA et al., 2006), quanto à decomposição do oxicarbonato de lantânio (BERNAL et al., 1983; PANTEIX et al., 2006).

Da mesma forma como observado na análise das amostras contendo cério, as amostras isentas deste metal (CuZ e CuL) também não mostraram, em suas curvas de decomposição térmica, a etapa característica de decomposição do hidróxido de cobre (II) que ocorre a 150 °C (CUDENNEC e LECERF, 2003; PILLAI e DEEVI, 2006). Isto pode ser atribuído à elevada interação do hidróxido de cobre com o hidróxido de zircônio, ou com o hidróxido de lantânio, o que faz com que o hidróxido de cobre seja decomposto concomitantemente com esses outros hidróxidos.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier das amostras estão apresentados nas Figuras 11 a 13. Todos os espectros apresentaram bandas

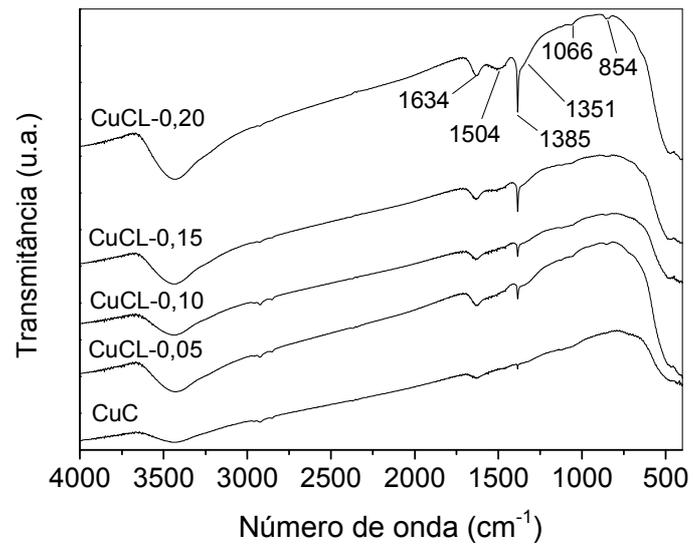


Figura 11. Espectros de FTIR dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

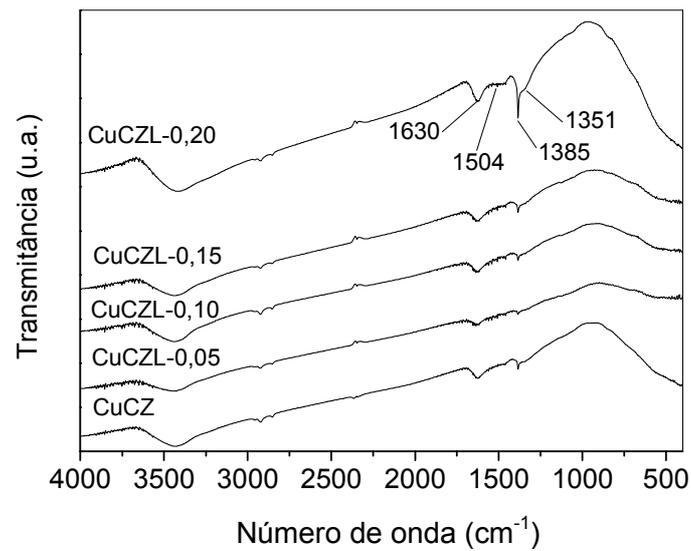


Figura 12. Espectros de FTIR dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

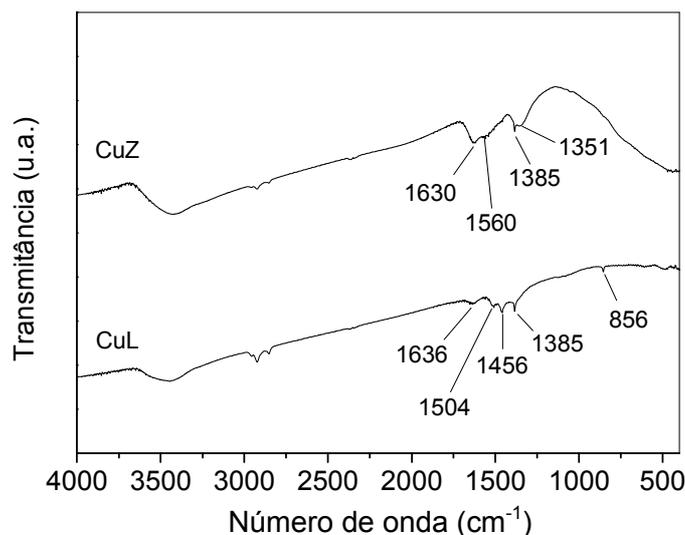


Figura 13. Espectros de FTIR dos catalisadores CuO-La₂O₃ e CuO-ZrO₂. Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.

associadas à presença de espécies carbonato, mais especificamente referentes à espécie carbonato monodentado (854, 1066, 1351, 1456, 1504 e 1560 cm⁻¹) (BINET et al., 1999; DI COSIMO et al., 1998; ODIER et al., 2007). As espécies carbonato podem ser oriundas da adsorção do dióxido de carbono pelos óxidos que apresentam propriedades superficiais básicas (DI COSIMO et al., 1998). Tanto o óxido de cério como o óxido de lantânio são sólidos que possuem essas propriedades. Neste contexto, o dióxido de carbono atmosférico age como um contaminante inevitável, uma vez que tais óxidos sejam expostos ao ar atmosférico (BINET et al., 1999). Esta substância age como um ácido de Lewis, reagindo com íons O²⁻ superficiais, formando espécies carbonato, ou com grupos hidroxila básicos superficiais, formando espécies bicarbonato (BINET et al., 1999). A Figura 14 apresenta as estruturas de ancoramento de diferentes espécies de carbonato que podem ser formadas sobre o óxido de cério (BINET et al. 1999).

Além das bandas referentes à presença de carbonato monodentado, as amostras apresentaram uma banda em 1385 cm⁻¹, que é típica da presença do íon nitrato (KUSTROWSKI et al., 2005; NIU et al., 2006; PARK, et al., 2001). Isto indica que íons nitrato, provenientes dos materiais de partida, não foram completamente removidos, durante a lavagem dos precipitados na etapa de preparação ou, durante

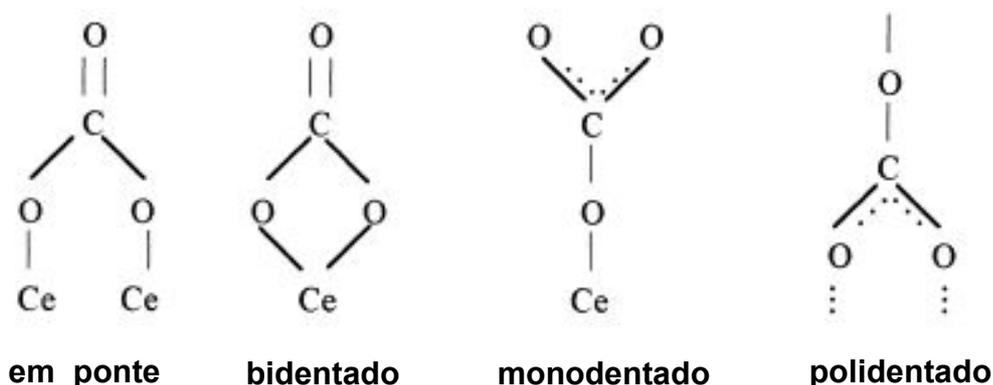


Figura 14. Estruturas de ancoramento de diferentes espécies de carbonato sobre o óxido de cério (BINET et al., 1999).

a calcinação, como observado em outros trabalhos (KUSTROWSKI et al., 2005; MIGUEL-GARCÍA et al., 2010). Entretanto, essa banda também pode ser associada à presença de carbonatos monodentados (BERNAL et al., 1983; DI COSIMO et al., 1998). Outra banda, em $1630\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$, comum nos espectros de todas as amostras, foi associada à vibração angular de moléculas de água adsorvida nos sólidos (KUSTROWSKI et al., 2005). Além disso, os espectros mostraram uma banda larga em números de onda superiores a 3000 cm^{-1} , característica da vibração de grupos hidroxila, provavelmente de moléculas de água adsorvidas nos sólidos, ou de grupos hidroxila superficiais (BINET et al., 1999).

A existência da espécie carbonato monodentado, em todas as amostras, revela que esses sólidos possuem propriedades superficiais básicas. Por outro lado, pode ser observado que a banda correspondente ao íon nitrato foi mais intensa nas amostras com os teores mais altos de lantânio, sugerindo que a lavagem de íons nitrato seja mais difícil quando empregado o precursor de lantânio ou que a presença deste metal possa estabilizar o íon nitrato na estrutura dos catalisadores.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) estão apresentados na Figura 15 e as distâncias interplanares

calculadas estão mostradas na Tabela 9, juntamente com os valores da Ficha JCPDS (75-0076) do óxido de cério. Todas as amostras apresentaram difratogramas semelhantes, com linhas características da estrutura cúbica de face centrada (tipo fluorita), comumente apresentada pelo óxido de cério puro CeO_2 (WILKES et al., 2003). Pode-se observar que os valores das distâncias interplanares calculados são semelhantes àqueles da Ficha JCPDS. Além disso, não foram observados picos relacionados à presença do óxido de cobre ou outras fases contendo lantânio.

A não detecção do óxido de cobre, através de difração de raios X, está em concordância com um trabalho anterior (RATNASAMY et al., 2004), envolvendo o estudo de catalisadores obtidos a partir da precipitação simultânea de cobre e cério, ou cobre, cério e zircônio ($\text{Ce/Zr} = 1$), que mostrou que o óxido de cobre só foi detectado por difração de raios X quando a concentração de cobre foi tão alta quanto 8 %. Quando foram empregadas concentrações inferiores de cobre, foi observada apenas a fase cúbica, típica do óxido de cério. Além disso, notou-se que apenas uma pequena quantidade de cobre foi incorporada ao retículo do óxido de cério ou do óxido de cobre, cério e zircônio, estando a maior parte do cobre dispersa na superfície do óxido na forma de íons isolados ou de partículas muito pequenas, não detectáveis por difração de raios X.

De modo similar, a não detecção de fases contendo lantânio também está em concordância com um trabalho anterior, em que se observou que o cério e o lantânio podem formar uma solução sólida do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (WILKES et al., 2003). Este sólido apresenta uma estrutura cúbica, típica do óxido de cério, quando o valor de x se encontra no intervalo de $0 < x \leq 0,6$. Este limite representa percentagens de lantânio (em massa) entre 0,0 e 50,03 %. Nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, estudados no presente trabalho, a concentração de lantânio nas amostras (Seção 4.1, Tabela 8) variou entre 3,38 % (CuCL-0,05) e 12,0 % (CuCL-0,20), o que significa que a relação de concentrações entre o cério e o lantânio permitiu a formação de uma solução sólida. Dessa forma, a não detecção de fases contendo lantânio pode ser atribuída à formação de uma solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. Entretanto, não pode ser descartada a hipótese de o lantânio ter formado outras fases amorfas ou partículas muito pequenas, não detectáveis por difração de raios X.

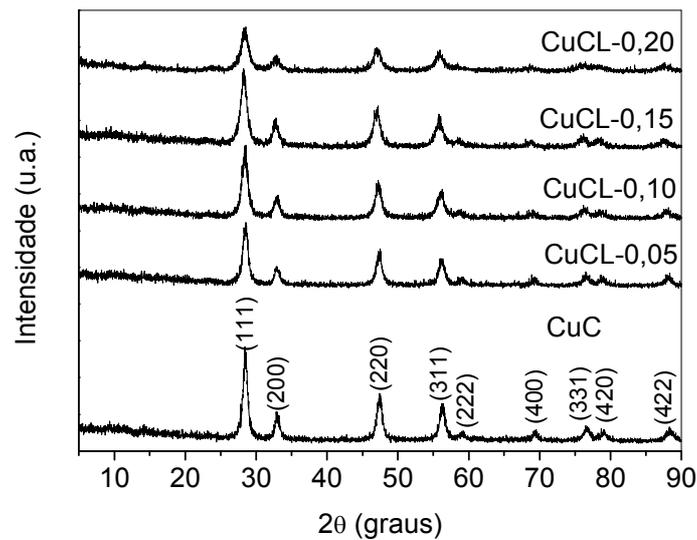


Figura 15. Difratoigramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

Tabela 9. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

CeO_2 JCPDS 75-0076 $d(\text{A})_{(hkl)}$	CuC $d(\text{A})$ $\pm 0,05$	CuCL-0,05 $d(\text{A})$ $\pm 0,05$	CuCL-010 $d(\text{A})$ $\pm 0,05$	CuCL-015 $d(\text{A})$ $\pm 0,05$	CuCL-020 $d(\text{A})$ $\pm 0,05$
3,11 ₍₁₁₁₎	3,13	3,13	3,14	3,15	3,14
2,69 ₍₂₀₀₎	2,72	2,71	2,72	2,73	2,73
1,90 ₍₂₂₀₎	1,93	1,92	1,92	1,93	1,93
1,62 ₍₃₁₁₎	1,64	1,64	1,64	1,65	1,64
1,56 ₍₂₂₂₎	1,56	1,56	1,57	1,58	1,58
1,35 ₍₄₀₀₎	1,35	1,36	1,36	1,36	1,36
1,24 ₍₃₃₁₎	1,24	1,24	1,25	1,25	1,25
1,20 ₍₄₂₀₎	1,21	1,21	1,22	1,22	1,22
1,10 ₍₄₂₂₎	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11

(hkl): índices de Miller.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) estão apresentados na Figura 16 e as distâncias interplanares calculadas estão apresentadas na Tabela 10, juntamente com os valores da Ficha JCPDS (38-1436) do óxido de cério e zircônio ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$). Os difratogramas mostraram linhas características do óxido de cério e zircônio de simetria tetragonal, embora não seja descartada a existência de uma mistura das fases cúbica e tetragonal (FORNASIERO et al., 1995; POKROVSKI e BELL, 2006; WU et al., 2007). Esta distinção torna-se difícil, devido à proximidade das linhas de difração apresentadas pelos óxidos de estrutura cúbica e tetragonal e, também, ao baixo número de picos de difração observados nos difratogramas da Figura 16. Em um trabalho anterior (POKROVSKI e BELL, 2006) utilizou-se a espectroscopia Raman, além da difração de raios X e, de fato, foi observada a presença das fases cúbica e tetragonal nos óxidos do tipo $\text{CuO/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. No presente trabalho, as medidas de capacidade de estocagem de oxigênio (Seção 4.7, Tabela 21) mostraram uma mobilidade mais baixa do oxigênio nas amostras contendo zircônio, em relação às amostras isentas deste metal, o que sugeriu a presença da fase tetragonal. É conhecido (FORNASIERO et al., 1995; ROSSIGNOL et al., 1999) que os óxidos de estrutura tetragonal apresentam uma mobilidade do oxigênio mais baixa que os óxidos de estrutura cúbica.

Essa possibilidade de ocorrência das fases cúbica e tetragonal é consequência da razão $\text{Ce/Zr} = 1$ empregada, a qual é considerada um valor limite para ocorrer a transição cúbica-tetragonal nos óxidos de cério e zircônio (FORNASIERO et al., 1995; KASPAR et al., 1999). De fato, os sólidos com razões Ce/Zr mais altas que 1 comumente apresentam estrutura cúbica, enquanto aqueles com razão Ce/Zr entre 0,1 e 1 costumam apresentar estrutura tetragonal. Nas amostras com razão $\text{Ce/Zr} < 0,1$ a simetria monoclinica é preferencial (ANEGGI et al., 2012; FORNASIERO et al., 1995; MADIÉ et al., 1999; POKROVSKI e BELL, 2006).

Em relação à simetria tetragonal, podem ocorrer três fases diferentes, denominadas t, t' e t'' (KASPAR et al., 1999). A fase t é estável, formada por decomposição e difusão e apresenta a razão entre os parâmetros de rede c e a (c/a), da célula unitária, mais alta que 1; a fase t' é obtida através de transição sem difusão e também apresenta a razão c/a mais elevada que 1; a fase t'' é intermediária entre a fase t' e a fase cúbica, apresentando a razão $c/a = 1$. Neste

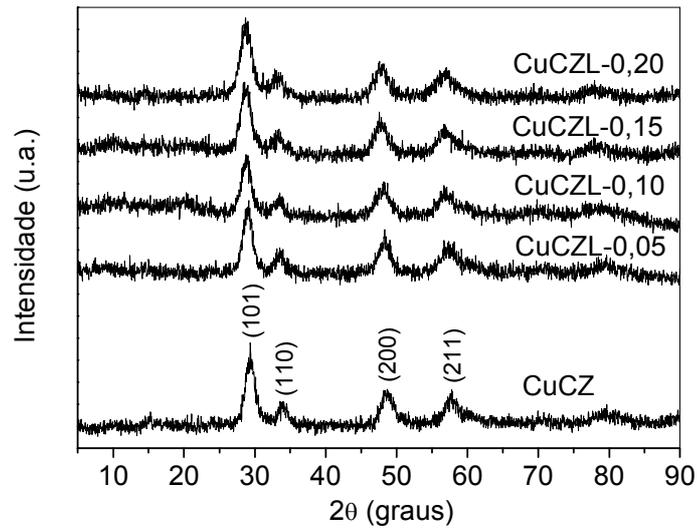


Figura 16. Difratomogramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Tabela 10. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	CuCZ	CuCZL-0,05	CuCZL-010	CuCZL-015	CuCZL-020
JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
38-1436	$\pm 0,05$				
$d(\text{A})_{(hkl)}$					
$3,05_{(101)}$	3,04	3,08	3,10	3,10	3,10
$2,63_{(110)}$	2,64	2,67	2,68	2,68	2,69
$1,87_{(200)}$	1,87	1,88	1,89	1,90	1,90
$1,59_{(211)}$	1,60	1,61	1,62	1,62	1,62

(hkl): índices de Miller.

caso, como os parâmetros de rede c e a são iguais, os cátions estão na mesma posição encontrada na estrutura cúbica. Entretanto, há um deslocamento na posição dos íons oxigênio em relação à posição encontrada nesta estrutura (KASPAR et al., 1999; LETICHEVSKI et al., 2005). Foi sugerido (KASPAR et al., 1999) que as fases tetragonais t , t' e t'' ocorrem quando os teores de óxido de cério, no óxido de cério e zircônio, são iguais a 10-30 %, 30-65 % e 65-80 %, respectivamente. Isto sugere que a fase tetragonal observada nas amostras deste trabalho refere-se à fase t' , uma vez que a razão Ce/Zr empregada foi igual a 1 (ANEGGI et al., 2012; LETICHEVSKI et al., 2005).

Os difratogramas de raios X das amostras do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Figura 16) apresentaram picos mais largos do que aqueles obtidos com os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Figura 15), o que pode estar relacionado a uma diminuição do tamanho médio de cristal causada pela presença do zircônio. Um resultado semelhante foi obtido com a adição de zircônio a catalisadores do tipo CuO-CeO_2 (RATNASAMY et al., 2004), que foi associado ao menor tamanho médio de cristal das amostras contendo zircônio, em relação às amostras isentas deste metal. Ademais, também não foram observados picos relacionados à presença do óxido de cobre ou do óxido de lantânio. A não detecção do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ pode ser atribuída à percentagem de cobre dessas amostras ($\cong 5\%$), uma vez que percentagens inferiores a 8 % conduzem à formação de espécies dispersas de cobre, não detectáveis aos raios X (RATNASAMY et al., 2004). Em relação à não detecção do óxido de lantânio, foi observado que ele pode formar solução sólida com o óxido de cério e zircônio (CAO et al., 2009), impedindo sua detecção por difração de raios X. Dessa forma, a não detecção do óxido de lantânio pode ser atribuída à formação de soluções sólidas nos catalisadores. Além disso, pode-se observar, na Tabela 10, que as distâncias interplanares aumentaram com a adição do lantânio ao óxido de cobre, cério e zircônio (Amostra CuCZ), o que pode ser atribuído à incorporação do lantânio na rede cristalina do sólido e ao maior raio iônico deste metal.

Os resultados de difração de raios X mostraram que a adição de quantidades crescentes de lantânio aos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ou $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Seção 4.1, Tabela 8), não alterou a cristalinidade dos sólidos. Além disso, a não observação de fase segregada de lantânio, nos

difratogramas desses catalisadores, sugere que este metal forma solução sólida com os outros componentes dos sólidos. Por outro lado, os resultados indicaram que a presença do zircônio na razão $Ce/Zr = 1$ alterou a estrutura dos sólidos, sendo observada a fase cúbica nos catalisadores isentos de zircônio e a fase tetragonal nos catalisadores contendo este metal.

Os difratogramas de raios X das amostras contendo cobre e zircônio (CuZ) e cobre e lantânio (CuL) estão apresentados na Figura 17. No primeiro caso, o perfil do difratograma de raios X apresentou apenas halos amorfos centrados em 30,6 e 50,2 graus (2θ), que foram atribuídos à cristalização incipiente da zircônia tetragonal (Tabela 11) e/ou a cristais de tamanho pequeno. Este resultado está de acordo com outro trabalho (LABAKI et al., 2003), envolvendo a síntese de catalisadores de cobre e zircônio pela técnica de precipitação simultânea, que mostrou que a presença do cobre induziu à formação de um sólido com estrutura tetragonal, enquanto que a zircônia pura apresentou a estrutura monoclinica.

A amostra de cobre e lantânio também se mostrou mal cristalizada e/ou formada por cristais pequenos, apresentando um difratograma contendo apenas halos amorfos, como apresentado na Figura 17b. O cálculo das distâncias interplanares (Tabela 12) mostrou valores semelhantes àqueles da Ficha JCPDS (77-2349) da estrutura monoclinica do óxi-hidróxido de lantânio ($LaOOH$), assim como da fase hexagonal do óxido de lantânio (La_2O_3), de estrutura hexagonal. Foram também observadas reflexões atribuídas ao oxi-hidróxido de lantânio e ao óxido de lantânio, indicando a presença dessas duas fases no sólido.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores do tipo $CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ após o seu uso na oxidação preferencial do monóxido de carbono, na primeira etapa de avaliação catalítica. As distâncias interplanares calculadas, correspondentes a esses perfis, estão mostradas na Tabela 13. Pode-se observar que os catalisadores não apresentaram mudança de fase durante a reação e todas as amostras apresentaram difratogramas típicos da estrutura cúbica de face centrada. No caso dos catalisadores do tipo $CuO-Ce_{0,5-x/2}Zr_{0,5-x/2}La_xO_{2-x}$ (Figura 19 e Tabela 14), também não foram observadas mudanças de fase durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, indicando que essas amostras conservaram sua estrutura durante a reação.

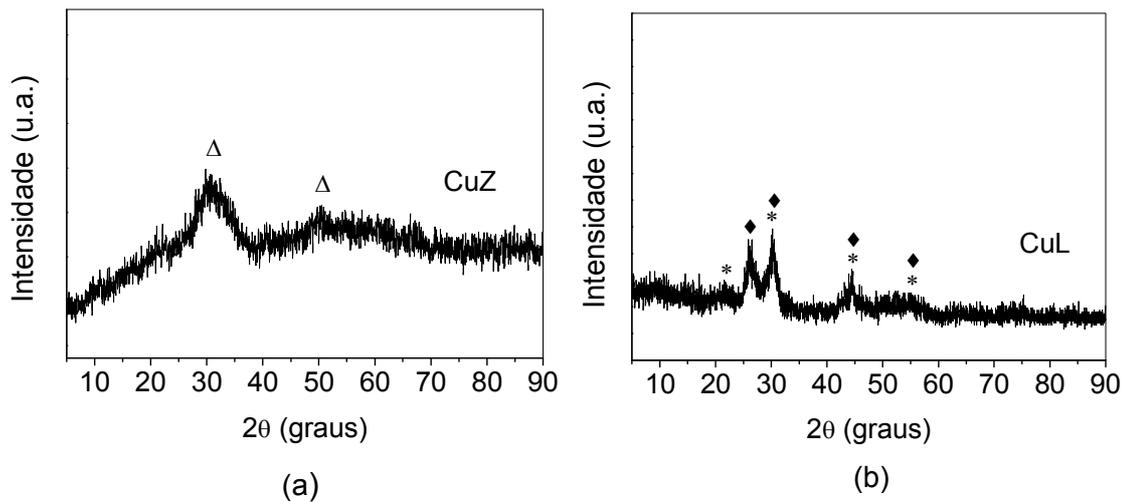


Figura 17. Difratoogramas de raios X dos catalisadores CuO-ZrO₂ (a) e CuO-La₂O₃ (b). Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio. (Δ) ZrO₂, (*) LaOOH; (◆) La₂O₃.

Tabela 11. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-ZrO₂ (Amostra CuZ).

ZrO ₂ JCPDS 88-1007 d(A) _(hkl)	CuZ d(A) ±0,05
2,95 ₍₁₀₁₎	2,92
1,81 ₍₁₁₂₎	1,82

(hkl): índices de Miller.

Tabela 12. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-La₂O₃ (Amostra CuL)

La ₂ O ₃ JCPDS 83-1344 d(A) _(hkl)	LaOOH JCPDS 77-2349 d(A) _(hkl)	CuL d(A) ±0,05
-	4,08 ₍₁₀₀₎	4,08
3,41 ₍₁₀₀₎	-	3,39
2,98 ₍₀₁₁₎	2,91 ₍₁₀₁₎	2,95
2,04 ₍₀₀₃₎	2,04 ₍₂₀₀₎	2,03
1,66 ₍₁₁₂₎	1,66 ₍₂₁₃₎	1,67

(hkl): índices de Miller.

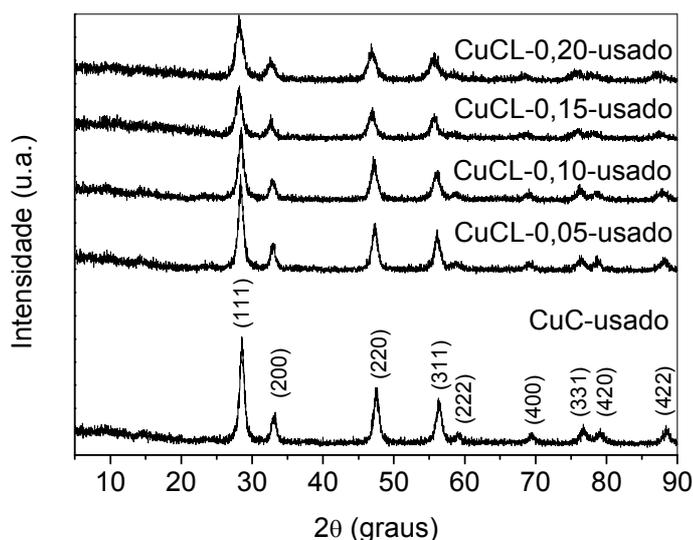


Figura 18. Difrátogramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

Tabela 13. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

CeO ₂	CuC	CuCL-0,05	CuCL-010	CuCL-015	CuCL-020
JCPDS	usado	usado	usado	usado	usado
75-0076	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$
$d(\text{Å})_{(hkl)}$	$\pm 0,05$				
3,11 ₍₁₁₁₎	3,12	3,14	3,13	3,16	3,16
2,69 ₍₂₀₀₎	2,70	2,72	2,72	2,74	2,74
1,90 ₍₂₂₀₎	1,91	1,92	1,92	1,94	1,93
1,62 ₍₃₁₁₎	1,63	1,64	1,64	1,65	1,65
1,56 ₍₂₂₂₎	1,56	1,57	1,57	-	-
1,35 ₍₄₀₀₎	1,35	1,36	1,36	1,36	1,37
1,24 ₍₃₃₁₎	1,24	1,25	1,25	1,25	-
1,20 ₍₄₂₀₎	1,21	1,21	1,22	1,22	-
1,10 ₍₄₂₂₎	1,10	1,11	1,11	1,12	1,12

(hkl): índices de Miller.

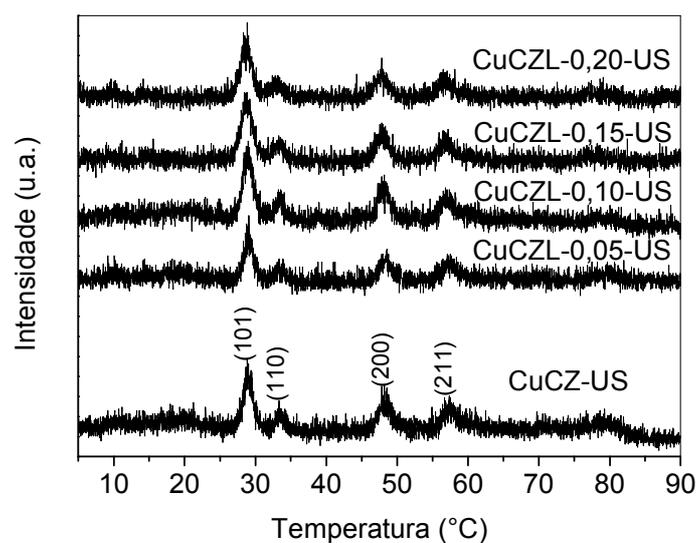


Figura 19. Difratomogramas de raios X dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Tabela 14. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	CuCZ	CuCZL-0,05	CuCZL-010	CuCZL-015	CuCZL-020
JCPDS	usado	usado	usado	usado	usado
38-1436	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
d(A) _(hkl)	$\pm 0,05$				
3,05 ₍₁₀₁₎	3,08	3,07	3,08	3,10	3,10
2,63 ₍₁₁₀₎	2,67	2,68	2,68	2,69	2,74
1,87 ₍₂₀₀₎	1,89	1,89	1,89	1,90	1,90
159 ₍₂₁₁₎	1,60	1,61	1,62	1,62	1,62

(hkl): índices de Miller.

Da mesma forma, os catalisadores isentos de cério (CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$) não apresentaram mudança de fase durante a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (Figura 20 e Tabelas 15 e 16). No caso da amostra contendo cobre e zircônio, o difratograma obtido foi atribuído à fase tetragonal do óxido de zircônio (Tabela 15). Por outro lado, a amostra contendo cobre e lantânio apresentou um difratograma indicativo de uma mistura das fases oxi-hidróxido de lantânio (LaOOH) e óxido de lantânio (La_2O_3) (Tabela 16).

Esses resultados mostram que todos os catalisadores são estáveis no meio reacional durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono.

A Tabela 17 mostra os tamanhos médios das cristal dos catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) e contendo cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$). Os difratogramas de raios X das amostras CuO-ZrO_2 e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ apresentaram apenas halos amorfos ou picos correspondentes a amostras mal cristalizadas, não sendo possível o cálculo do tamanho médio de cristal.

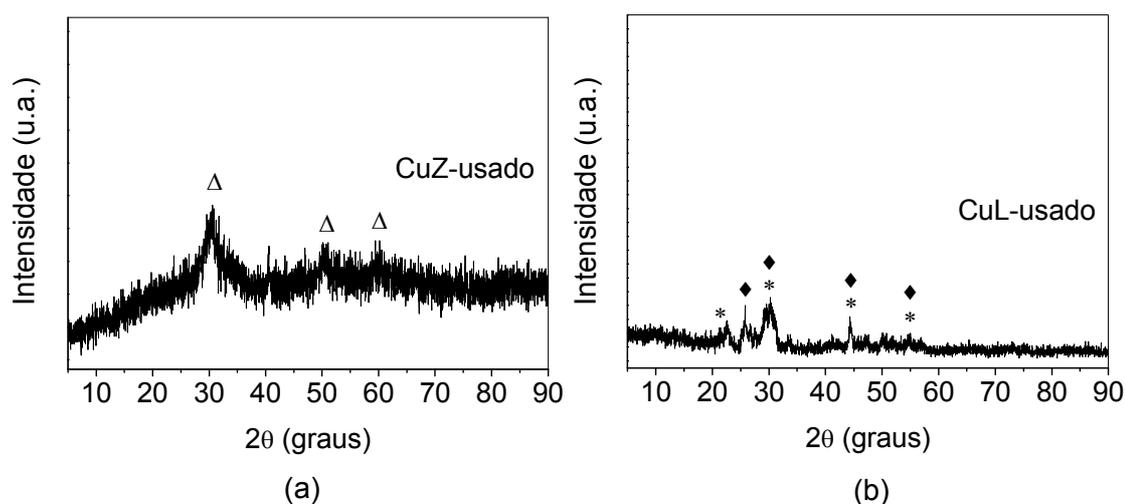


Figura 20. Difratogramas de raios X dos catalisadores CuO-ZrO_2 (a) e $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ (b) usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio. (Δ) ZrO_2 ; (*) LaOOH ; (\blacklozenge) La_2O_3 .

Tabela 15. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-ZrO₂ usado na oxidação preferencial do monóxido de carbono (Amostra CuZ).

ZrO ₂	CuZ
JCPDS	usado
88-1007	d(A)
d(A) _(hkl)	±0,05
2,95 ₍₁₀₁₎	2,94
1,81 ₍₁₁₂₎	1,82
1,54 ₍₂₂₆₎	1,54

(hkl): índices de Miller.

Tabela 16. Distâncias interplanares (d) do catalisador CuO-La₂O₃ usado na oxidação preferencial do monóxido de carbono (Amostra CuL).

La ₂ O ₃	LaOOH	CuL
JCPDS	JCPDS	usado
83-1344	77-2349	d(A)
d(A) _(hkl)	d(A) _(hkl)	±0,05
-	4,08 ₍₁₀₀₎	4,11
3,41 ₍₁₀₀₎	-	3,45
2,98 ₍₀₁₁₎	2,91 ₍₁₀₁₎	2,96
2,04 ₍₀₀₃₎	2,04 ₍₂₀₀₎	2,04
1,66 ₍₁₁₂₎	1,66 ₍₂₁₃₎	1,67

(hkl): índices de Miller.

No caso dos catalisadores contendo cobre, cério e lantânio (CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}), a adição do lantânio ao catalisador de cobre e céria (CuC), assim como o aumento da sua concentração no sólido, levaram à diminuição do tamanho médio de cristal. Por outro lado, nos catalisadores baseados em cobre, cério, zircônio e lantânio (CuO-Ce_{0,5-x/2}Zr_{0,5-x/2}La_xO_{2-x/2}) os valores dos tamanhos dos cristais foram próximos entre si. Além disso, foi observado que o tamanho dos cristais dos catalisadores não foi alterado durante a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. Isto está consistente com o fato de que as temperaturas empregadas na avaliação catalítica foram inferiores à temperatura de calcinação das amostras, de forma a evitar alterações estruturais e texturais durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono.

Tabela 17. Tamanho médio de cristal dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$) novos e usados na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostra	Tamanho médio de cristal dos catalisadores novos (nm)	Tamanho médio de cristal dos catalisadores usados (nm)
CuC	25	21
CuCL-0,05	18	21
CuCL-0,10	17	18
CuCL-0,15	17	16
CuCL-0,20	14	13
CuCZ	10	10
CuCZL-0,05	12	12
CuCZL-0,10	11	11
CuCZL-0,15	11	10
CuCZL-0,20	10	9

4.5 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os resultados das medidas de área superficial específica dos catalisadores obtidos são mostrados na Tabela 18. Pode-se observar que a adição de lantânio, aos catalisadores de cobre e cério (CuC) e de cobre, cério e zircônio (CuCZ) levou a aumentos desse parâmetro. Foi, também, observado que os catalisadores contendo

Tabela 18. Medidas de área superficial específica (Sg) dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$); e dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostra	Sg ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CuC	37
CuCL-0,05	57
CuCL-0,10	51
CuCL-0,15	61
CuCL-0,20	72
CuCZ	89
CuCZL-0,05	99
CuCZL-0,10	112
CuCZL-0,15	121
CuCZL-0,20	118
CuZ	124
CuL	36

zircônio apresentaram áreas superficiais específicas mais elevadas que aqueles isentos desse metal. Esses resultados indicam que o lantânio e o zircônio atuam como agentes anti-sinterizantes de sólidos baseados em cobre e cério.

No caso dos catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), o aumento da área superficial específica, causado pela adição do lantânio aos sólidos baseados em cobre e cério, pode ser atribuído à diminuição

do tamanho médio de cristal, como mostrado pelos resultados de difração de raios X (Seção 4.4, Tabela 17). O aumento da área superficial específica dos sólidos, causado pelo zircônio nos catalisadores contendo cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) também pode ser atribuído ao menor tamanho médio de cristal. Em concordância com esses resultados, outros trabalhos relataram o efeito de diminuição do tamanho médio de cristal, pela adição de lantânio ou de zircônio ao óxido de cério (LEITENBURG et al., 1996; RATSANAMY et al., 2004).

Esse efeito pode ser explicado considerando que a presença de dopantes, tais como o íon Zr^{4+} , retarda a velocidade de crescimento das partículas de óxido de cério, conduzindo a uma estabilização da sua área superficial específica (LEITENBURG et al., 1996; PIJOLAT et al., 1995). No caso do lantânio, os resultados obtidos estão de acordo com um trabalho anterior (KUBSCH et al., 1991 apud KASPAR et al., 1999), em que foi observada uma estabilização da área superficial específica quando dopantes terras raras, como o lantânio, foram adicionados por co-precipitação e formaram óxidos mistos com o óxido de cério. Neste caso, os dopantes com raios iônicos maiores que aquele do cério (Ex.: La^{3+} , Nd^{3+} e Y^{3+}) inibiram a perda de área superficial específica. Foi observado um enriquecimento dos íons trivalentes na superfície dos sólidos, o que levou à conclusão de que o mecanismo de estabilização da área superficial específica do óxido de cério por esses dopantes envolve o enriquecimento da superfície dos materiais com íons M^{3+} , impedindo o crescimento dos cristais de óxido de cério e, conseqüentemente, inibindo a perda de área superficial específica.

O efeito de diminuição do tamanho médio de cristal, entretanto, não pode explicar a variação nos valores de área superficial específica entre os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. Neste caso, supõe-se que a adição do lantânio alterou a porosidade do material, elevando a quantidade de poros menores, o que pode explicar o aumento da área superficial específica com a concentração de lantânio nos sólidos. Em um trabalho anterior (ANEGGI et al., 2012) foi observado que a adição do zircônio ao óxido de cério levou a uma modificação na porosidade do óxido, sendo verificada uma diminuição no número de poros com diâmetro entre 10 e 50 nm e um aumento no número de poros com diâmetro entre 3 e 10 nm.

As amostras contendo cobre e zircônio (CuZ) e cobre e lantânio (CuL) apresentaram os valores mais alto (CuZ) e mais baixo (CuL) de área superficial

específica. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos em outros trabalhos envolvendo óxidos de zircônio (LABAKI et al., 2003) ou de lantânio (LIMA et al., 2008, MOURA et al., 2008), obtidos a partir da precipitação dos íon metálicos correspondentes pela reação com um hidróxido de metal alcalino ou hidróxido de amônio. Foi mostrado que o óxido de zircônio comumente apresenta área superficial específica mais elevada que o óxido de lantânio. Como exemplo, enquanto foi observado um valor de $73 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (LABAKI et al., 2003), com uma amostra de óxido de zircônio calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, sob fluxo de ar, uma amostra de óxido de lantânio, calcinada nestas condições, apresentou uma área superficial específica de $36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (LIMA et al., 2008).

4.6 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

Os termogramas de redução dos catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) estão apresentados na Figura 21. Todas as amostras mostraram perfis de redução semelhantes, com dois picos de redução sobrepostos, em temperaturas inferiores a $272 \text{ }^\circ\text{C}$, associados à redução do óxido de cobre para a formação do cobre metálico (TANG et al., 2005). Além disso, foi observado um sinal amplo de consumo de hidrogênio em temperaturas acima de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi atribuído à redução do óxido de cério (AYASTUY et al., 2006; TANG et al., 2005).

Em relação à redução do óxido de cobre, a presença dos dois picos sobrepostos em baixa temperatura sugere a presença de óxido de cobre em diferentes interações com a matriz sólida (LIU et al., 2004; MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2009). O primeiro pico (α) foi atribuído à redução de partículas dispersas de óxido de cobre (CuO_x), que se reduzem em temperaturas próximas à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e à redução de íons isolados em interação mais forte com o óxido de cério, que se reduzem em aproximadamente $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (LIU et al., 2004). Por outro lado, o segundo pico (β) foi associado à redução de partículas maiores de óxido de cobre (CuO), que se reduzem em temperaturas acima de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (LIU et al., 2004). No caso do presente trabalho, observou-se que a redução do óxido de cobre foi facilitada, uma vez

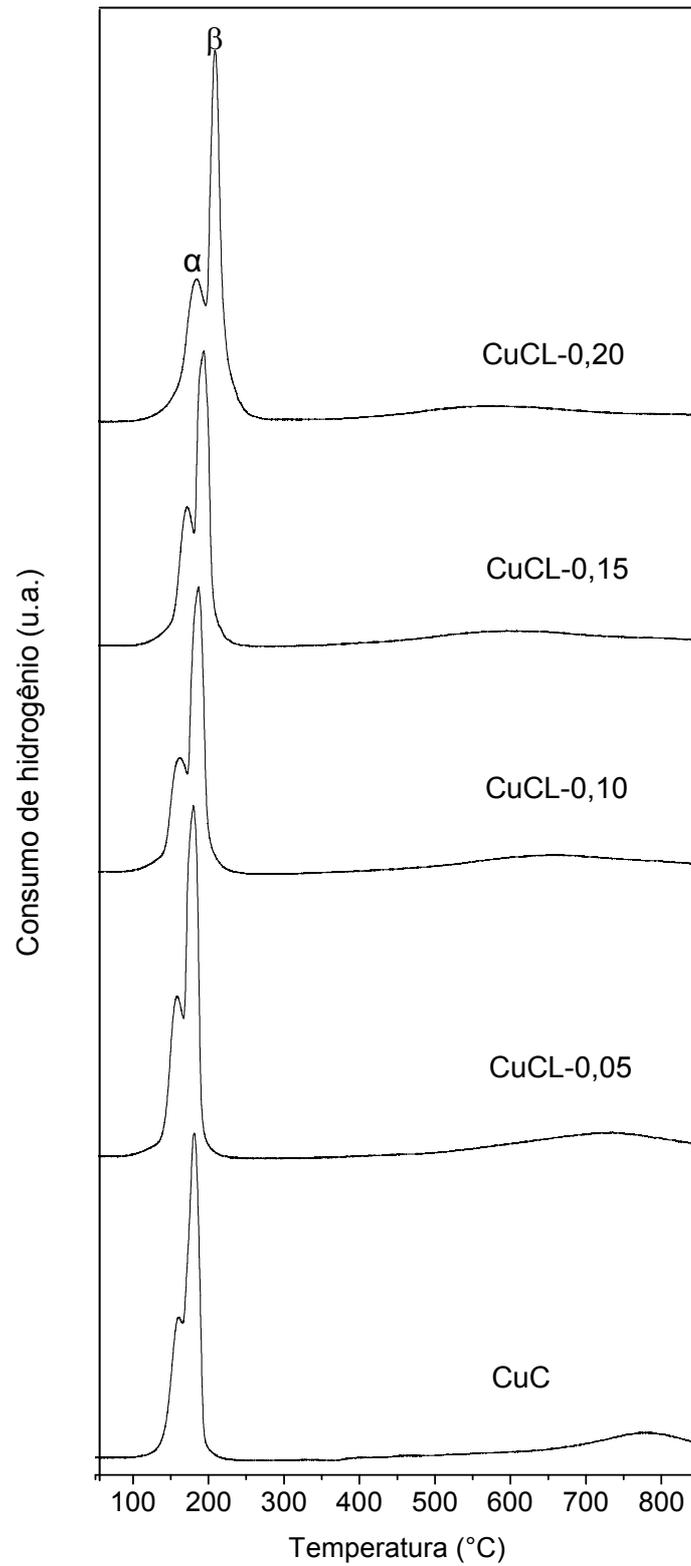


Figura 21. Termogramas de redução dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

que este sólido, quando puro, se reduz entre 180 e 460 °C (AYASTUY et al., 2012; CHEN et al., 2006; TANG et al., 2005). De fato, foi mostrado (BERA et al., 2001), através de experimentos envolvendo voltametria cíclica, que os potenciais de redução relativos aos pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e Cu^+/Cu^0 , no catalisador de cobre suportado em óxido de cério, foram mais altos (-0,12 e -0,40 V, respectivamente) do que no óxido de cobre puro (-0,28 e -0,50 V, respectivamente) ou do que no catalisador de cobre suportado em óxido de zircônio (-0,38 e -0,55 V, respectivamente), indicando que as espécies de cobre em interação com o óxido de cério requerem menos energia para serem reduzidas do que quando estão no óxido de cobre ou em interação com o óxido de zircônio.

As curvas de redução dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ foram semelhantes (Figura 21), mas algumas diferenças puderam ser observadas entre elas. Foi observado que, com exceção da Amostra CuCL-0,05, o aumento da concentração de lantânio nas amostras fez com que os picos de redução do cobre fossem deslocados para temperaturas mais altas. Além disso, foi observado que o pico de redução do óxido de cério, que aparece entre 750 e 850 °C na curva da amostra CuC, foi deslocado para temperaturas mais baixas com a adição de lantânio e com o aumento do teor deste metal nas amostras. Dessa forma, conclui-se que o aumento do teor de lantânio, nesses catalisadores, dificulta a redução do óxido de cobre e facilita a redução do óxido de cério.

A Tabela 19 apresenta os resultados de temperatura de redução e de consumo de hidrogênio, referentes à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. Pode-se observar que o aumento da quantidade de lantânio deslocou a faixa de temperatura de redução do óxido de cobre para valores mais elevados. Além disso, houve o deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais altas, com exceção da amostra com o teor mais baixo de lantânio (CuCL-0,05). Esses resultados indicam que a presença do lantânio, em quantidades superiores àquela da Amostra CuCL-010, dificulta a redutibilidade do cobre. Foi observado que os valores experimentais do consumo de hidrogênio foram bem superiores aos valores teóricos, o que foi atribuído à redução de camadas superficiais do óxido de cério, que podem ser reduzidas concomitantemente com o óxido de cobre, fazendo com que o consumo de hidrogênio seja mais elevado do que aquele necessário para a redução do óxido de cobre nos sólidos, em

Tabela 19. Temperatura de redução e consumo de hidrogênio referente à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

Amostra	Temperatura de redução			Consumo de hidrogênio	
	faixa (°C)	pico α (°C)	pico β (°C)	teórico ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	experimental ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
CuC	110-219	160	181	869	1116
CuCL-0,05	86-224	154	176	861	1140
CuCL-0,10	87-236	160	183	854	1147
CuCL-0,15	101-248	168	190	842	1150
CuCL-0,20	95-272	180	205	836	1375

concordância com outros trabalhos (TANG et al., 2005; MARTÍNEZ-ARIAS et al., 2009). Essa redução do óxido de cério, na faixa de temperatura de redução do óxido de cobre, pode ser atribuída ao efeito de *spillover* do hidrogênio, no qual a molécula desse gás se dissocia na superfície do cobre metálico e posteriormente migra para o óxido de cério, reduzindo-o (AYASTUY et al., 2012; KYDD et al., 2011, POKROVSKY e BELL, 2006).

Os catalisadores contendo cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$) apresentaram termogramas semelhantes àqueles dos catalisadores isentos de zircônio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), como mostra a Figura 22. Entretanto, pode-se perceber que a redução do cobre nos sólidos contendo zircônio ocorreu em temperaturas mais altas do que naqueles isentos deste metal, o que pode ser associado a uma interação mais forte do cobre com o óxido de cério e zircônio, levando a uma quantidade mais alta de íons isolados na matriz sólida e/ou pode ser associado à presença de partículas grandes de óxido de cobre (LIU et al., 2004, RATNASAMY et al., 2004). Neste caso, observou-se um pico de consumo de hidrogênio entre 210 e 226 °C e outro pico em temperaturas mais baixas (TANG et al., 2005). Além disso, da mesma forma como observado nos termogramas dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, foi observado consumo de hidrogênio acima de 350 °C, que foi atribuído à redução do óxido de cério (AYASTUY et al., 2006; TANG et al., 2005).

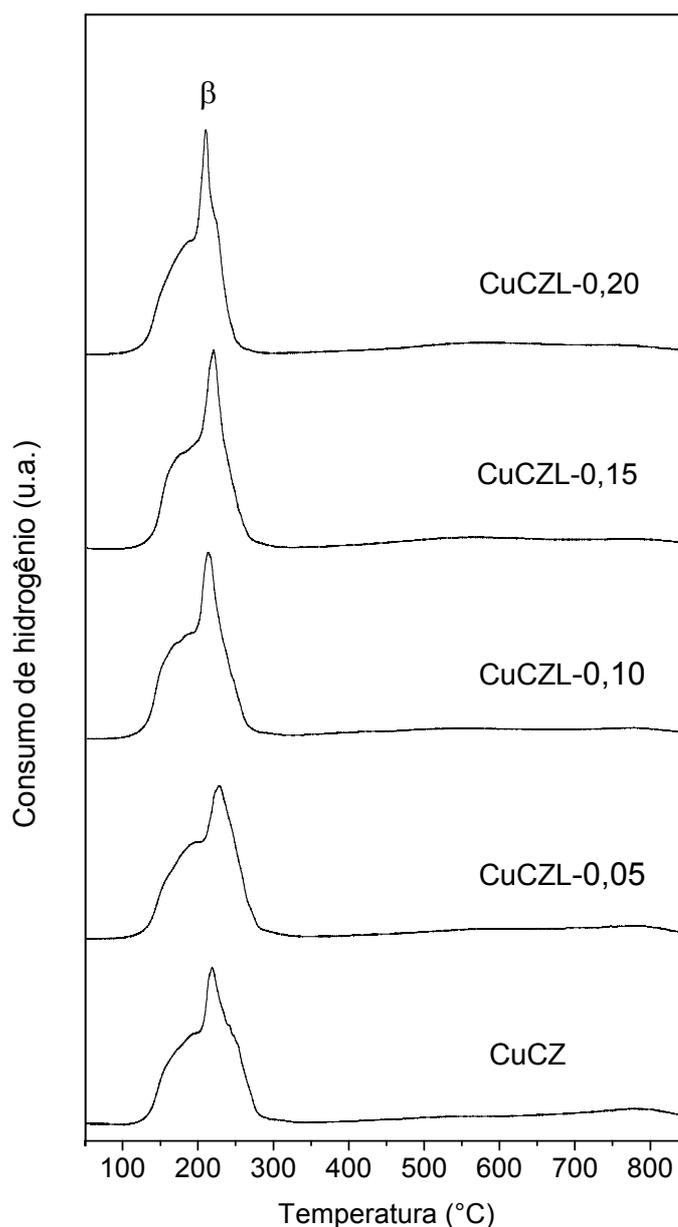


Figura 22. Termogramas de redução dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Em relação à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, a Tabela 20 apresenta os resultados de temperatura de redução e de consumo de hidrogênio. Nesses catalisadores, o aumento da quantidade de lantânio nos sólidos provocou o deslocamento da faixa de temperatura de redução do óxido de cobre para valores mais baixos; dessa forma,

Tabela 20. Temperatura de redução e consumo de hidrogênio referente à redução do óxido de cobre nos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,05; 0,10, 0,15$ e $0,20$). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostra	Temperatura de redução			Consumo de hidrogênio	
	faixa (°C)	pico α (°C)	pico β (°C)	teórico ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	experimental ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
CuCZ	115-333	-	219	792	1466
CuCZL-0,05	90-333	-	226	793	1423
CuCZL-0,10	95-298	-	210	785	1460
CuCZL-0,15	100-295	-	217	799	1448
CuCZL-0,20	96-292	-	210	791	1432

conclui-se que a presença do lantânio facilitou a redução do cobre. Pode-se também observar que o consumo de hidrogênio apresentado pelos catalisadores contendo zircônio, na faixa de temperatura de redução do óxido de cobre, foi mais alto do que o valor teórico relativo à redução do óxido de cobre presente nas amostras. Esse consumo extra de hidrogênio foi associado à redução do óxido de cério superficial em interação com o óxido de cobre, assim como observado nas amostras isentas de zircônio (AYASTUY et al., 2012; TANG et al., 2005).

Além disso, pode-se notar que o consumo de hidrogênio associado à redução do óxido de cério superficial, na faixa de temperatura de redução do óxido de cobre, foi mais alto nos catalisadores contendo zircônio do que nos sólidos isentos deste metal. Esses resultados mostram que a redução do óxido de cério superficial, na presença do cobre, é facilitada pela adição de zircônio, mesmo quando se obtêm um óxido de estrutura tetragonal (ou uma mistura das fases cúbica e tetragonal), em concordância com um trabalho anterior (POKROVSKY e BELL, 2006).

Não foi possível calcular o consumo de hidrogênio associado à redução do óxido de cério (acima de 350 °C), pois não foi observado o fim do processo de redução até 850 °C, não se podendo integrar a região do termograma em temperaturas elevadas.

Os termogramas das amostras contendo apenas cobre e zircônio (CuZ), ou apenas cobre e lantânio (CuL) estão apresentados na Figura 23. A curva da Amostra CuZ mostrou dois picos de redução, entre 145 e 302 °C, que foram associados à

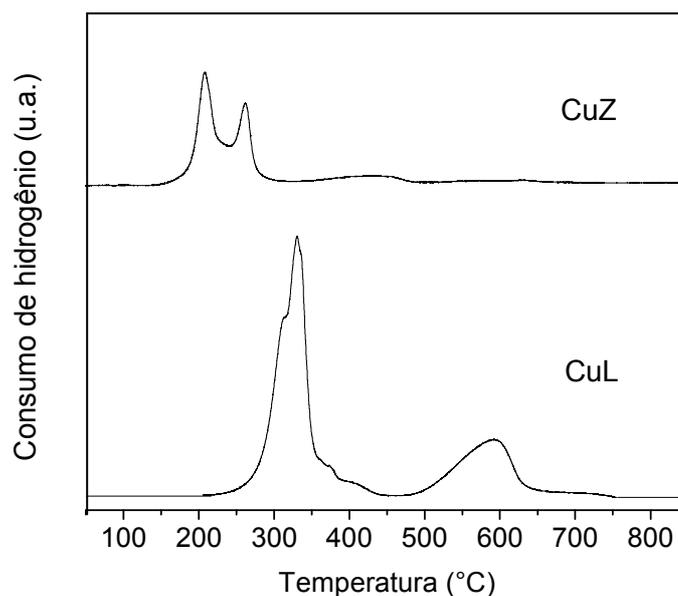


Figura 23. Termogramas de redução dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.

redução do óxido de cobre. Neste caso, o consumo de hidrogênio obtido experimentalmente foi de $626 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, que é um valor próximo ao valor teórico ($669 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$), indicando que apenas uma pequena percentagem do cobre no catalisador não foi reduzida entre 145 e $302 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi também observado um baixo consumo de hidrogênio acima de $336 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi associado à redução de carbonatos superficiais ou nitratos residuais no sólido. Neste caso, a possibilidade de redução do óxido de zircônio foi descartada, pois se observou que esse processo não ocorre em temperaturas abaixo de $927 \text{ }^\circ\text{C}$ (RATNASAMY et al., 2004).

Por outro lado, a amostra contendo cobre e lantânio apresentou uma curva com dois picos largos de redução. O primeiro, entre 233 e $450 \text{ }^\circ\text{C}$, deveria ser associado à redução do óxido de cobre (CuO); entretanto, o consumo de hidrogênio experimental ($1285 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) foi superior ao valor teórico calculado referente à redução do óxido de cobre ($773 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). Essa diferença pode ser atribuída à redução concomitante de espécies carbonato superficiais e espécies nitrato residuais (BERNAL et al., 1987; WANG et al.; 2010). O segundo pico, entre 480 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$ foi associado à redução de espécies carbonato (WANG et al.; 2010). Foi observado (BERNAL et al., 1987; WANG et al.; 2010) que a redução de espécies

carbonato presentes no óxido de lantânio ocorre a partir de 500 °C. Entretanto, a presença de metais na superfície do óxido de lantânio pode promover a redução dessas espécies em temperaturas tão baixas quanto 200 °C (BERNAL et al., 1987).

4.7 MEDIDAS DE CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO

As medidas de capacidade de estocagem de oxigênio foram realizadas empregando catalisadores selecionados. Foi analisado o catalisador que apresentou os valores mais altos de atividade e seletividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono, entre aqueles contendo cobre, cério e lantânio, que foi a Amostra CuCL-0,05 e o catalisador de referência dessa série (Amostra CuC). Além disso, foi selecionado o catalisador que apresentou os valores mais altos de atividade e seletividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono, entre aqueles contendo cobre, cério, zircônio e lantânio e um sólido de referência, que foram as Amostras CuCZL-0,05 e CuCZ, respectivamente. As Amostras CuZ e CuL também foram analisadas, como materiais de referência.

Os resultados na Tabela 21 mostraram que os catalisadores contendo cério foram aqueles que apresentaram os valores mais elevados de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e de capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC). Este resultado está em concordância com o fato conhecido (BOARO *et al.*, 2004) de que essa propriedade é característica do óxido de cério. A sua redução reversível, alternando rapidamente entre as espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} , torna esse material capaz de incorporar e liberar oxigênio, de forma que os compostos contendo óxido de cério geralmente apresentam valores consideráveis de capacidade de estocagem de oxigênio (BOARO et al., 2004; MADIÉRE et al., 1999).

Pode-se observar que a incorporação do zircônio aos catalisadores contendo cobre e cério, ou contendo cobre, cério e lantânio, conduziu à diminuição dos valores de OSC e OSCC. Este resultado pode ser atribuído à presença da fase

Tabela 21. Valores de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e de capacidade de estocagem completa de oxigênio (OSCC), a 400 °C, dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$); e dos catalisadores $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostras	OSC ($\mu\text{mol O/g}_{\text{cat}}$)	OSCC ($\mu\text{mol O/g}_{\text{cat}}$)
CuC	1381	1392
CuCL-0,05	1507	1709
CuCZ	855	972
CuCZL-0,05	1068	1229
CuZ	229	266
CuL	582	585

tetragonal nas amostras contendo zircônio, que não favorece a mobilidade do oxigênio. Por outro lado, a difusão do oxigênio na estrutura cúbica é mais rápida, o que favoreceu a mobilidade do oxigênio nas amostras isentas de zircônio, que apresentaram os valores mais elevados de capacidade de estocagem de oxigênio (FORNASIERO et al., 1995; ROSSIGNOL et al., 1999; TROVARELLI et al., 2001).

Um estudo anterior (FORNASIERO et al., 1995) mostrou que a adição de óxido de zircônio ao óxido de cério, até 50%, aumenta a mobilidade do oxigênio no sólido, desde que a estrutura cúbica seja mantida. Neste caso, ocorre um decréscimo no volume da célula cúbica devido ao menor raio iônico do íon Zr^{4+} (0,084 nm) em relação ao raio do íon Ce^{4+} octaédrico (0,094 nm). Esta contração da célula unitária pode fornecer uma explicação para o aumento da mobilidade do oxigênio no sólido, uma vez que a difusão do oxigênio na estrutura cúbica do óxido de cério é descrita por um mecanismo de vacâncias (KOFSTAD, 1972 apud FORNASIERO et al., 1995). Neste caso, uma célula unitária menor requer menos energia para o deslocamento de íons oxigênio no retículo cristalino, aumentando a mobilidade do oxigênio no óxido de cério e zircônio. Por outro lado, em óxidos de estrutura tetragonal, a adição de zircônio causa um aumento da tetragonalidade, que é a razão entre os parâmetros c e a (c/a) da célula unitária tetragonal. A esta distorção

na estrutura tetragonal foi atribuída uma anisotropia na mobilidade do oxigênio, diminuindo sua mobilidade no sólido, em relação à mobilidade observada na estrutura cúbica (FORNASIERO et al., 1995).

A variação da mobilidade do oxigênio no óxido de cério, em função da adição de zircônio, também foi explicada através do cálculo do espaço entre os cátions do sólido, por onde ocorre a migração dos íons oxigênio. Segundo Fornasiero e colaboradores (1995), o espaço para a migração dos ânions oxigênio, na estrutura cúbica, aumenta com a substituição do íon Ce^{4+} pelo íon Zr^{4+} , apesar da contração da célula. Por outro lado, na estrutura tetragonal, o aumento do teor de zircônio não aumenta o espaço de migração do oxigênio, o que foi atribuído ao aumento da razão entre os parâmetros de rede c e a (c/a).

Outra explicação para a mobilidade mais baixa do oxigênio na estrutura tetragonal do óxido de cério e zircônio, em relação àquela observada na estrutura cúbica, refere-se à formação vacâncias de oxigênio. Este tipo de defeito estrutural aumenta a difusão do oxigênio no óxido. Foi observado (FORNASIERO et al., 1995) que a elevação do teor de zircônio no óxido de cério, quando mantida a estrutura cúbica, causou um aumento no número de defeitos estruturais associados à presença de vacâncias de oxigênio. Este resultado foi atribuído à tensão no sólido causada pela contração da célula unitária devido à adição de zircônio. Por outro lado, não foi observado o aumento no número de vacâncias de oxigênio com o aumento do teor de zircônio no óxido de estrutura tetragonal ($ZrO_2 \geq 50\%$), o que foi atribuído à expansão do parâmetro c da célula tetragonal, compensando a tensão causada pela contração da célula unitária e mantendo o número de vacâncias de oxigênio constante (FORNASIERO et al., 1995; KASPAR et al., 1999).

A presença do lantânio elevou a capacidade de estocagem de oxigênio tanto dos catalisadores baseados em cobre e cério ($CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$), como daqueles contendo cobre, cério e zircônio ($CuO-Ce_{0,5-x/2}Zr_{0,5-x/2}La_xO_{2-x/2}$). Esses resultados estão em concordância com um trabalho anterior (WANG et al., 2010), que mostrou que a adição de lantânio ao óxido de cério elevou a redutibilidade deste material, o que comumente é associado a um aumento da capacidade de estocagem de oxigênio. Este aumento nos valores de OSC e OSCC 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 substitui íons cério (4+)

no óxido de cério, é necessária uma vacância de oxigênio (2-) para equilibrar a carga eletrônica do sólido (CAO et al., 2009). Estas vacâncias aumentam a taxa de difusão da espécie O^{2-} , elevando a capacidade de estocagem de oxigênio (CAO et al., 2009; FORNASIERO et al., 1995).

Como esperado, as Amostras CuZ e CuL apresentaram capacidades de estocagem de oxigênio inferiores àquelas dos óxidos contendo cério. Nesse caso, os valores de OSC e OSCC observados podem ser associados à redução e à oxidação do óxido de cobre durante os experimentos. Além disso, os valores mais elevados da amostra baseada em cobre e lantânio (CuL), em relação àqueles da amostra baseada em cobre e zircônio (CuZ), podem ser atribuídos à reação do monóxido de carbono com a superfície básica da amostra, levando à formação de espécies carbonato (BOARO et al., 2004; MADIÉ et al., 1999).

4.8 TROCA ISOTÓPICA COM OXIGÊNIO-18 ($^{18}O_2$)

Foram realizados experimentos de troca isotópica com as mesmas amostras selecionadas para as medidas de capacidade de estocagem de oxigênio. Empregou-se o catalisador mais ativo e seletivo na oxidação preferencial do monóxido de carbono, entre aqueles contendo cobre, cério e lantânio (Amostra CuCL-0,05) e o catalisador de referência dessa série (Amostra CuC). Além disso, foi selecionado o catalisador que apresentou os valores mais altos de atividade e seletividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono, entre aqueles contendo cobre, cério, zircônio e lantânio e um sólido de referência, que foram as Amostras CuCZL-0,05 e CuCZ, respectivamente. As Amostras CuZ e CuL também foram analisadas, como materiais de referência.

A Figura 24 apresenta as curvas de velocidade de troca isotópica em função da temperatura e a Tabela 22 indica as faixas de temperatura, a temperatura de velocidade máxima e a velocidade máxima de troca isotópica. Pode-se observar que a troca isotópica de cada amostra foi iniciada em diferentes temperaturas; apenas as

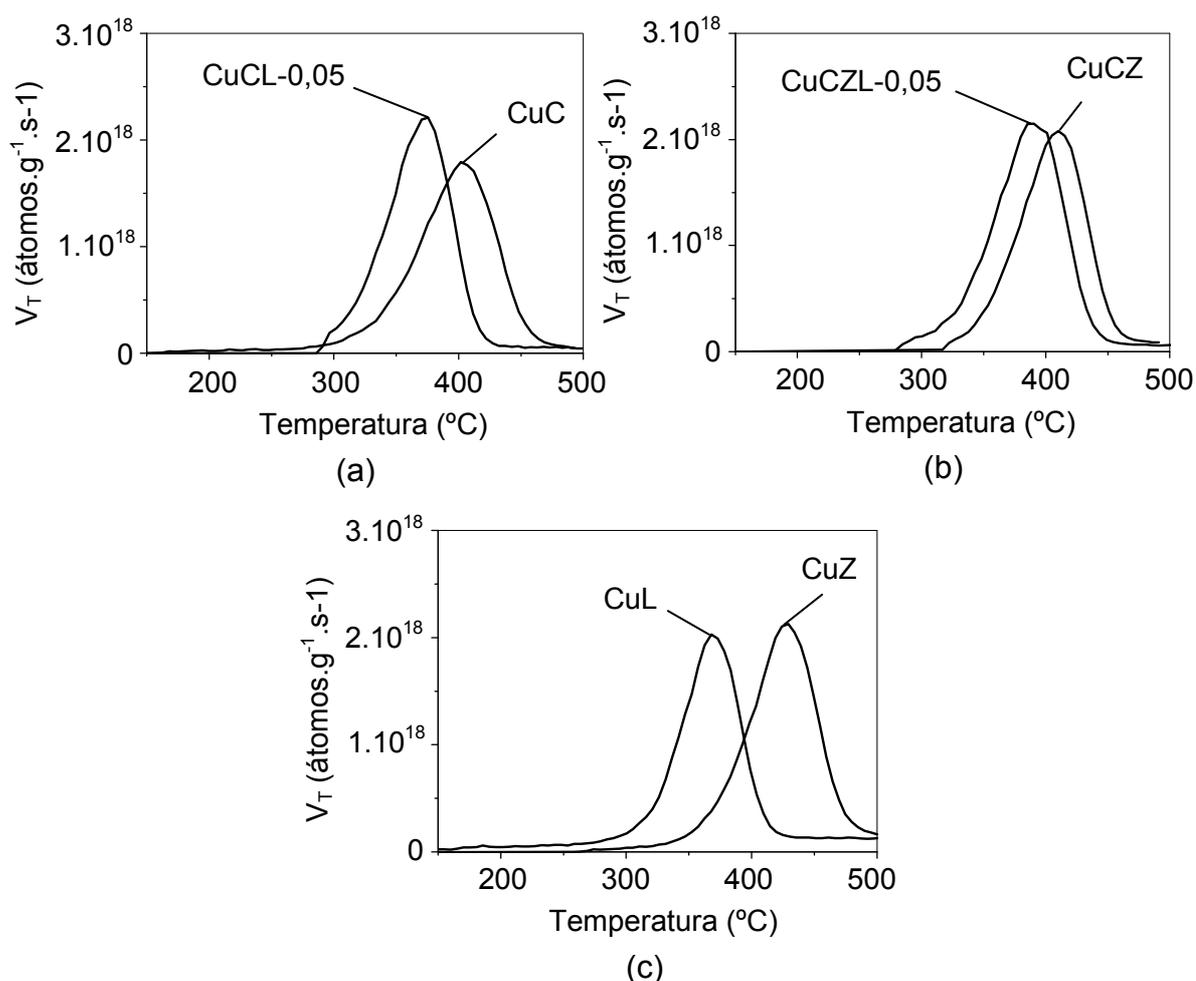


Figura 24. Curvas de velocidade de troca isotópica de oxigênio-18 (V_T) em função da temperatura, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 (c). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostras CuC e CuL sofreram troca isotópica a partir de 150 °C; as demais amostras sofreram troca isotópica em temperaturas mais altas, a partir de 270 °C. No caso das Amostras CuC e CuL, foi observado que vacâncias de oxigênio existentes no óxido de cério (MADIER et al., 1999) e no óxido de lantânio (KALENIK e WOLF, 1992) podem ser responsáveis pela mobilidade do oxigênio nesses óxidos.

Um comportamento similar foi observado em relação à temperatura de velocidade máxima de troca isotópica, podendo-se observar que a amostra de cobre e lantânio (CuL) apresentou o valor mais baixo. Por outro lado, a amostra de cobre e

Tabela 22. Faixa de temperatura, temperatura de velocidade máxima e velocidade máxima de troca isotópica dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Amostra	Faixa de temperatura de troca isotópica (°C)	Temperatura de velocidade máxima de troca isotópica (°C)	Velocidade máxima de troca isotópica ($\times 10^{18}$ átomos.g ⁻¹ .s ⁻¹)
CuC	150-479	402	1,8
CuCL-0,05	291-443	375	2,2
CuCZ	318-486	410	2,1
CuCZL-0,05	281-470	390	2,2
CuZ	270-500	429	2,1
CuL	150-440	368	2,0

zircônio (CuZ) mostrou o valor mais elevado, o que pode ser associado à estrutura tetragonal desse sólido, que não favorece a mobilidade do oxigênio (KASPAR et al., 1999). De fato, dentre as amostras contendo cério, observou-se que a presença do zircônio elevou a temperatura de velocidade máxima de troca isotópica, o que também pode ser atribuído à estrutura tetragonal desses sólidos. Por outro lado, a presença do lantânio diminuiu a temperatura de velocidade máxima de troca, o que pode ser associado a um aumento do número de vacâncias de oxigênio, causada pela inserção do íon La^{3+} na rede cristalina dos sólidos. Como discutido anteriormente, para cada dois íons terra-rara (3+) que substituí íons cério (4+) no óxido de cério, é necessária uma vacância de oxigênio (2-) para equilibrar a carga eletrônica do sólido (CAO et al., 2009). Estas vacâncias aumentam a taxa de difusão da espécie O^{2-} (CAO et al., 2009; FORNASIERO et al., 1995), elevando a mobilidade do oxigênio no sólido. Pode-se também observar que as Amostras CuCL-0,05 e CuCZL-0,05 apresentaram os valores mais elevados de velocidade máxima de troca isotópica, embora em temperaturas diferentes. Estes valores mais elevados estão associados à presença de números mais altos de átomos de oxigênio móveis nas amostras, mostrando que a inserção do lantânio nos catalisadores baseados em cobre e cério ou cobre, cério e zircônio aumentou a mobilidade do oxigênio nos sólidos (CAO et al., 2009; FORNASIERO et al., 1995).

O número de átomos de oxigênio-18 trocados em função da temperatura está mostrado na Figura 25. Neste caso, foi observado que a amostra de cobre e lantânio (CuL) e aquela de cobre, cério e lantânio (CuCL-0,05) foram as que apresentaram os valores mais elevados até 400 °C. Por outro lado, a 500 °C, os valores mais elevados passaram a ser os das amostras contendo zircônio (CuCZL-0,05, CuZ e CuCZ). Esses resultados mostram que o óxido de zircônio é capaz de efetuar a troca isotópica apenas em temperaturas elevadas. De fato, em outro trabalho (MADIER et al., 1999), a temperatura de velocidade máxima de troca isotópica do óxido de zircônio puro foi observada acima de 500 °C.

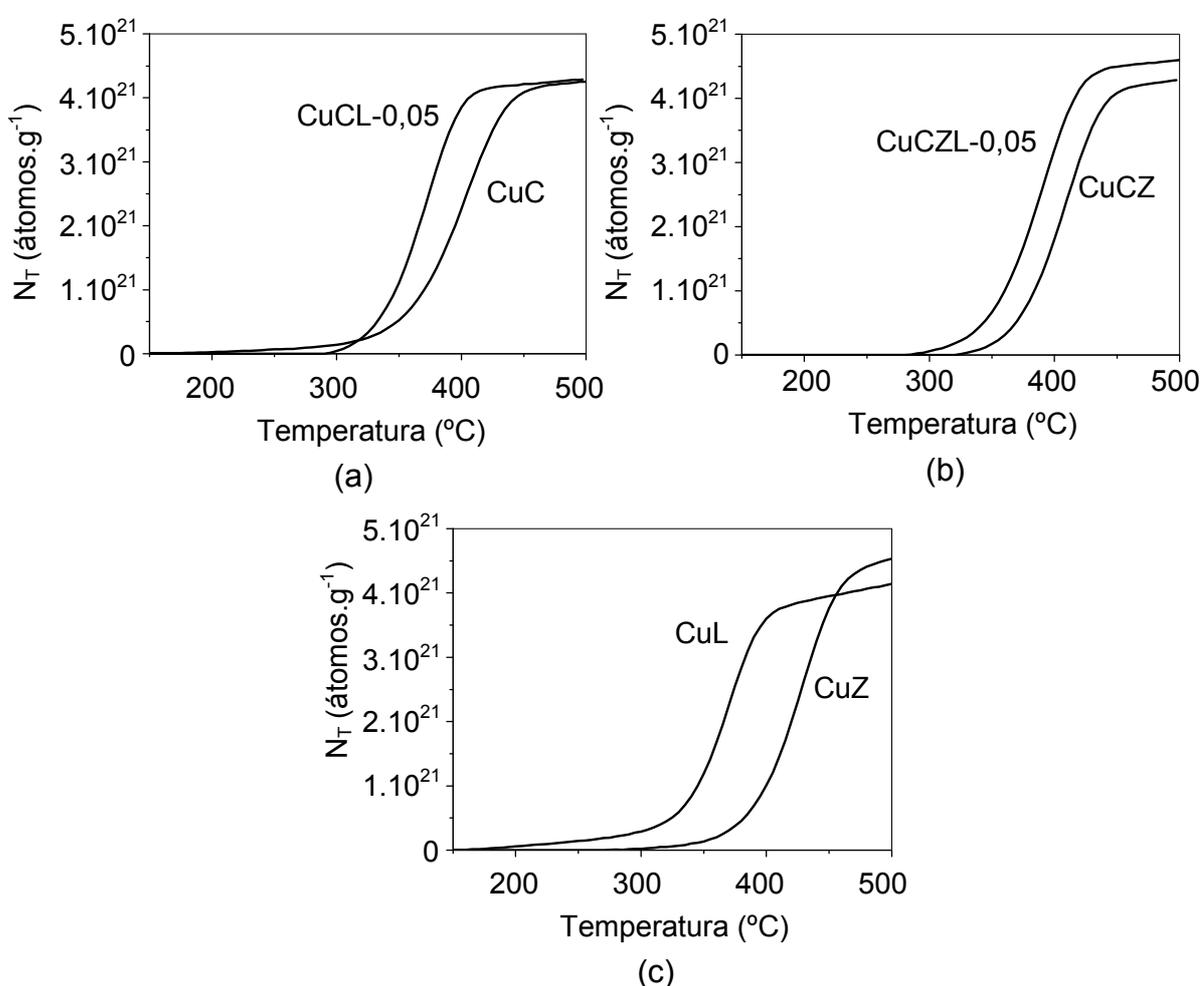
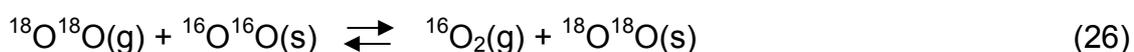


Figura 25. Número de átomos de oxigênio trocados (N_T) em função da temperatura empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 (c). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

Para identificar o tipo de mecanismo de troca isotópica sobre os catalisadores, foram traçadas as curvas de pressão parcial dos isotopômeros $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ e $^{18}\text{O}_2$ em função da temperatura (Figura 26). O mecanismo de troca isotópica pode ocorrer de acordo com a Equação 25, consistindo em uma heterotroca simples, que envolve apenas um átomo de oxigênio do óxido ou de acordo com a Equação 26, por uma heterotroca múltipla, que envolve dois átomos de oxigênio do óxido. O mecanismo de heterotroca pode ser determinado no início da reação, pelo aparecimento das espécie $^{16}\text{O}_2(\text{g})$ ou $^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{g})$ na fase gasosa (MADIER et al., 1999). De acordo com os dados na Figura 26, todas as amostras apresentaram o isotopômero $^{16}\text{O}_2(\text{g})$ no início da reação, o que sugere a ocorrência do mecanismo de heterotroca múltipla em todos os casos. Entretanto, o mecanismo de heterotroca simples tornou-se importante com o aumento da temperatura, pois foi observado um aumento da pressão parcial do isotopômero $^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{g})$ com a elevação desse parâmetro, superando a pressão parcial da espécie $^{16}\text{O}_2(\text{g})$ (MADIER et al., 1999).



Outro experimento, realizado à temperatura constante de 375 °C, objetivou avaliar a mobilidade do oxigênio nos catalisadores em função do tempo de reação (Figura 27). Pode-se observar que a adição do lantânio ao catalisador de cobre e cério, ou ao catalisador de cobre, cério e zircônio, aumentou a mobilidade do oxigênio nos materiais. Neste caso, após 900 s (15 min) de análise, observou-se que os catalisadores contendo cobre, cério e lantânio (CuCL-0,05), e cobre, cério, zircônio e lantânio (CuCZL-0,05) foram os que apresentaram os valores mais elevados de número de átomos de oxigênio trocados.

Em relação aos resultados das Amostras CuZ e CuL, observou-se que o catalisador contendo cobre e zircônio (CuZ) foi o que apresentou os valores mais baixos de número de átomos de oxigênio trocados, o que também está associado à baixa mobilidade do oxigênio no óxido de zircônio (FORNASIERO et al., 1995; KASPAR et al., 1999). Por outro lado, a amostra de cobre e lantânio (CuL) apresentou os valores mais altos de número de átomos de oxigênio trocados, o que

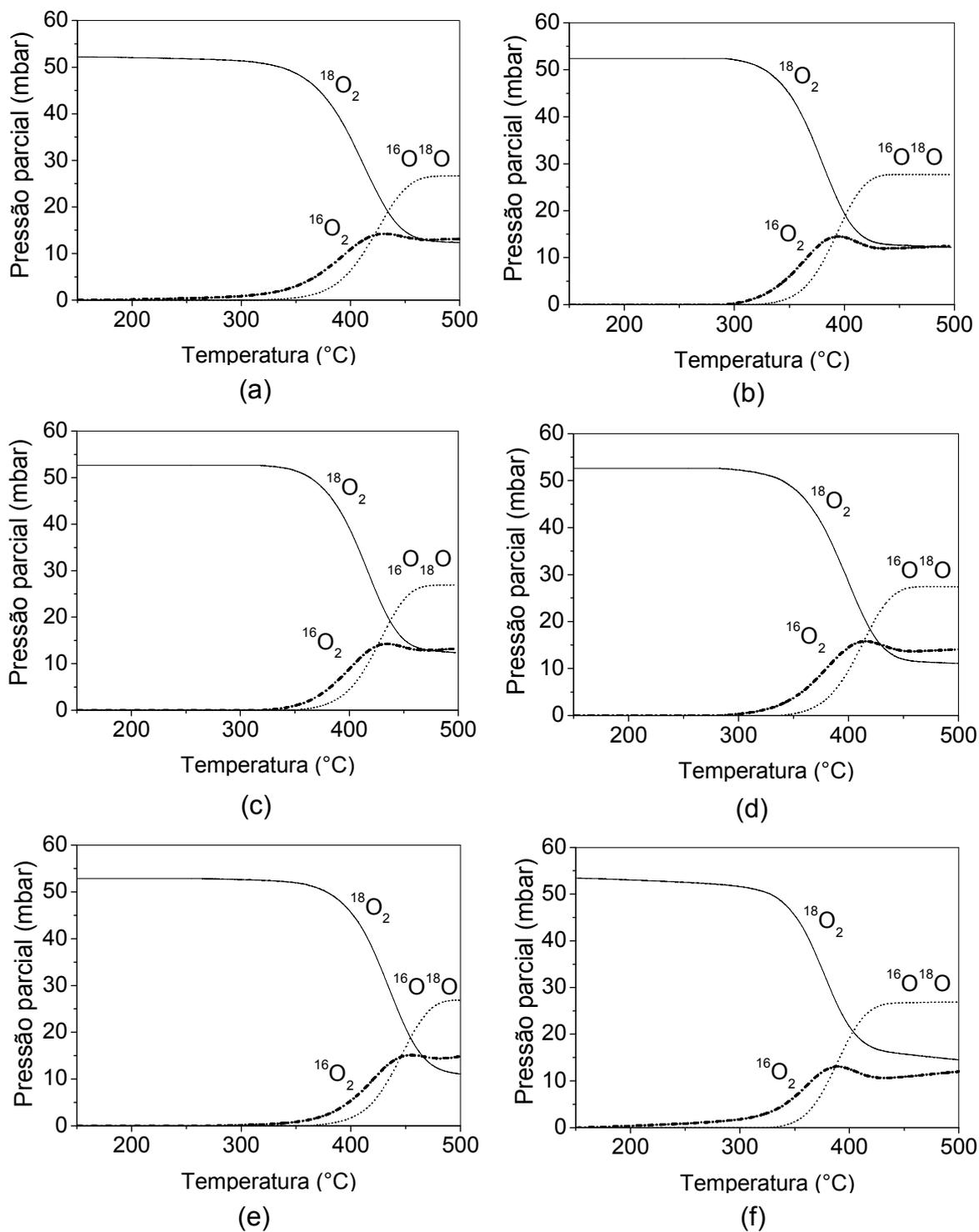


Figura 26. Variação da pressão parcial dos isotopômeros de oxigênio, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 . CuC (a); CuCL-0,05 (b); CuCZ (c); CuCZL-0,05 (d); CuZ (e); CuL (f). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

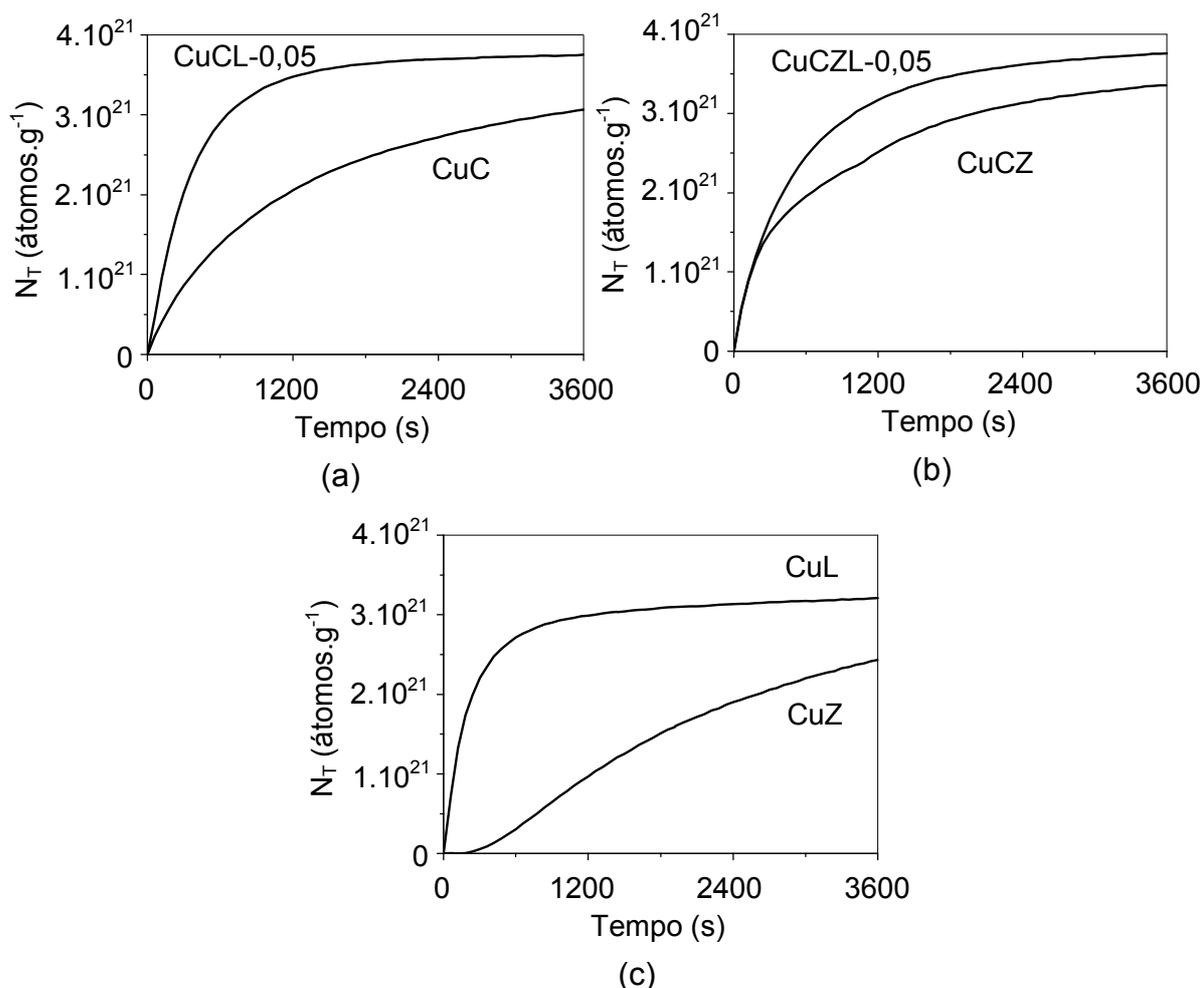


Figura 27. Número de átomos de oxigênio trocados (N_T) em função do tempo, a 375 °C, empregando os catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (a) e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ (b) ($x = 0,0; 0,05$) e do tipo $\text{CuO-La}_2\text{O}_3$ e CuO-ZrO_2 (c). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

mostra uma mobilidade mais elevada do oxigênio no sólido e pode ser associado à presença de vacâncias de oxigênio (KALENIK e WOLF, 1992).

Os experimentos de troca isotópica estão de acordo com as medidas de capacidade de estocagem de oxigênio. De fato, eles mostraram que a adição do lantânio ao catalisador de cobre e cério, ou ao catalisador de cobre, cério e zircônio, aumentou a mobilidade do oxigênio nos sólidos. Também foi mostrado que os catalisadores contendo zircônio apresentaram mobilidade do oxigênio mais baixa em relação aos catalisadores isentos deste metal, o que foi atribuído à estrutura tetragonal dos sólidos baseados em zircônio. Os resultados também mostraram uma

alta mobilidade do oxigênio no catalisador baseado em cobre e lantânio, o que foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio no sólido.

4.9 AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO

As Figuras 28 a 30 mostram os resultados referentes à primeira etapa de avaliação dos catalisadores. Neste caso, os catalisadores foram previamente reduzidos a 300 °C por 2 h e avaliados com uma carga reacional contendo 5,4% de monóxido de carbono, 2,7% de oxigênio, 47% de hidrogênio e 45% de nitrogênio ($\text{CO/O}_2 = 2$; $\text{W/F} \cong 0,002 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$), em diferentes temperaturas na faixa entre 300 e 150 °C.

No caso dos catalisadores baseados em cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), todos os valores de conversão do monóxido de carbono foram superiores a 50% (Figura 28a). O sólido isento de lantânio (CuC) e aquele com o teor mais baixo de lantânio (CuCL-0,05) conduziram a valores de conversão mais elevados. Neste caso, a atividade dos catalisadores variou em função do teor de cério dos sólidos, sendo que as amostras com os teores mais elevados de cério foram as mais ativas. Ademais, todos os catalisadores foram seletivos ao dióxido de carbono, como mostra a Figura 28b. Pode-se observar que os catalisadores CuC e CuCL-0,05 apresentaram os valores mais elevados de seletividade a dióxido de carbono, o que também pode ser associado aos teores mais elevados de cério dessas amostras. Além disso, a conversão do oxigênio foi total sobre todos os catalisadores.

Os resultados na Figura 28 também mostraram que a conversão do monóxido de carbono e a seletividade a dióxido de carbono aumentaram com a temperatura, provavelmente devido ao favorecimento das reações de oxidação do hidrogênio e de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos, que mostraram que temperaturas mais altas que 150-200 °C favorecem a reação de oxidação do hidrogênio (AVGOROPOULOS

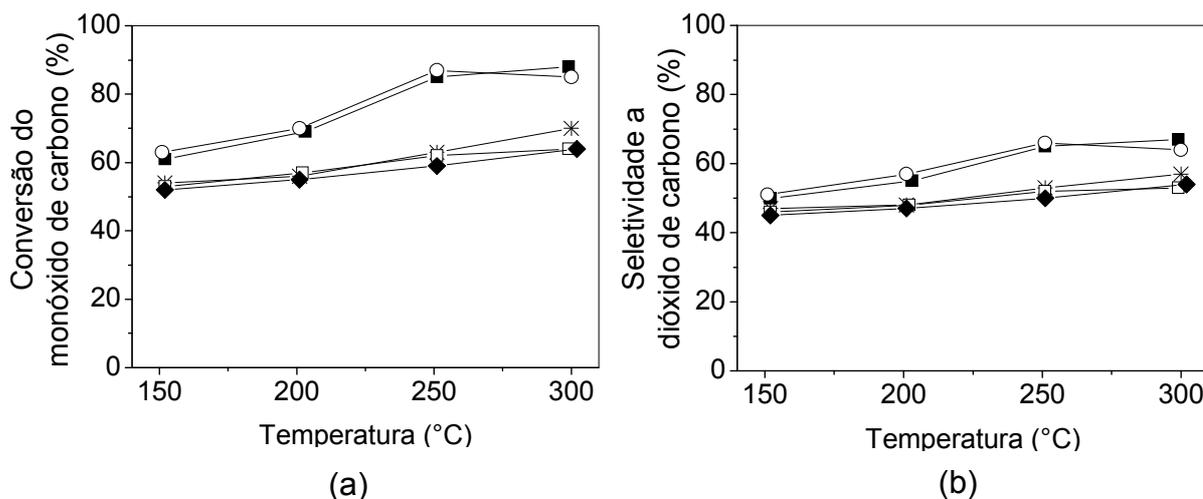


Figura 28. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCL-0,10 (*); CuCL-0,15 (□); CuCL-0,20 (◆). Cu = cobre, C = cério, L = lantânio.

et al., 2002; LEE e KIM, 2008), diminuindo a seletividade a dióxido de carbono. Por outro lado, a reação de oxidação do hidrogênio conduz ao aumento da produção de água no sistema, o que pode favorecer a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. De forma semelhante ao observado neste trabalho, Mariño e colaboradores (2004) observaram um aumento na conversão do monóxido de carbono e na seletividade a dióxido de carbono quando empregaram temperaturas superiores a 175 °C e catalisadores do tipo $2\%\text{Pt}/\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ e $2\%\text{Ir}/\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ na oxidação preferencial do monóxido de carbono. O efeito observado foi causado pelo favorecimento da reação de oxidação do hidrogênio, produzindo mais água no sistema e intensificando a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.

Os resultados apresentados na Figura 28 mostraram que a presença do lantânio não aumentou a atividade e a seletividade do catalisador de cobre e cério (CuC) na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Embora o catalisador com a concentração mais baixa de lantânio tenha apresentado atividade e seletividade

similares àsquelas do catalisador de cobre e cério, os sólidos com concentrações superiores de lantânio apresentaram atividades e seletividades inferiores. Como citado anteriormente, este fato pode estar associado ao conteúdo de cério desses materiais. Outros trabalhos também mostraram que a atividade dos catalisadores baseados em cobre e óxido de cério na oxidação referencial 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 (CHEN et al., 2006; RATNASAMY et al., 2004). Isto está de acordo com o mecanismo de reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono proposto por Lee e Kim (2008), segundo o qual o monóxido de carbono adsorve sobre o óxido de cobre e migra para a interface com o óxido de cério, onde ocorre a reação de oxidação.

No caso dos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, os valores de conversão do monóxido de carbono e de seletividade a dióxido de carbono (Figura 29) foram mais elevados abaixo de 200 °C. Foram observadas diminuições nos valores de conversão do monóxido de carbono e na seletividade a dióxido de carbono com o aumento da temperatura. Essas variações foram associadas ao desfavorecimento da reação de oxidação do monóxido de carbono e ao favorecimento da reação de oxidação do hidrogênio, devido ao aumento de temperatura (LEE e KIM, 2008). Além disso, pode-se observar que os valores não diminuíram de forma acentuada com o aumento da temperatura, mas observando uma estabilização. Esse comportamento pode ser associado ao favorecimento da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, que contribui tanto para o aumento da conversão do monóxido de carbono como para o aumento da seletividade a dióxido de carbono. Também foi observada que a conversão do oxigênio foi total em todos os casos.

Foi observado que a presença do lantânio não melhorou a atividade e a seletividade dos catalisadores baseados em cobre, cério e zircônio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$). Além disso, da mesma forma como observado com os catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$), aqueles com as concentrações mais elevadas de lantânio foram os que apresentaram os valores de atividade e seletividade mais baixos. Esse comportamento foi atribuído a uma 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

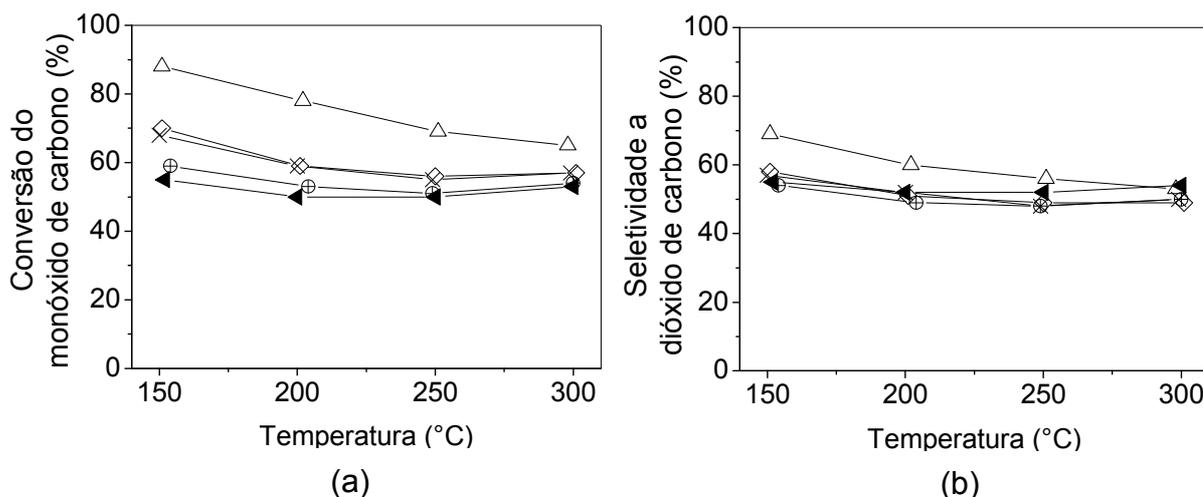


Figura 29. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$). CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (\diamond); CuCZL-0,10 (X); CuCZL-0,15 (\oplus); CuCZL-0,20 (\blacktriangleleft). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

carbono (CHEN et al., 2006; LEE e KIM, 2008).

Comparando os resultados apresentados pelos catalisadores do tipo $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, pode-se observar que os sólidos contendo zircônio apresentaram os valores mais elevados de conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono a 150 °C, que foi a temperatura mais baixa empregada. Os catalisadores empregados na oxidação preferencial do monóxido de carbono devem ser ativos em baixas temperaturas, de forma a favorecerem a reação de oxidação do monóxido de carbono (AVGOROPOULOS et. al., 2002; LEE e KIM, 2008). Neste caso, os valores mais elevados de atividade e seletividade, em baixa temperatura, das amostras contendo zircônio podem ser associados à redutibilidade mais alta do óxido de cério superficial nessas amostras, como mostrado nos experimentos de redução à temperatura programada. Dessa forma, a transição entre as espécies Ce^{4+} e Ce^{3+} é facilitada, favorecendo a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. A reação ocorre na interface entre o óxido de cobre e o óxido de cério e tem a redução do óxido de cério como uma das etapas de seu mecanismo (LEE e KIM, 2008). Por

outro lado, os catalisadores isentos de zircônio, ou com teor mais elevado de cério, mostraram-se mais ativos em temperaturas mais altas, o que foi atribuído à atividade mais elevada desses sólidos na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. Nesse contexto, Barbier e colaboradores (1993), estudando catalisadores de platina suportada em alumina dopada com céria, observaram que o aumento da concentração de céria no catalisador favoreceu a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, concluindo que a céria tem um papel importante na atividade do catalisador nesta reação.

Os resultados de conversão do monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono das Amostras CuZ e CuL estão apresentados na Figura 30. Ambos os catalisadores apresentaram resultados inferiores de conversão e de seletividade em relação àqueles das amostras contendo cério, o que mostra a importância do sistema cobre/céria na oxidação preferencial do monóxido de carbono. Observou-se que a Amostra CuZ desativou (conversão do oxigênio $\cong 0\%$) quando a temperatura foi diminuída de 200 para 150 °C. Por outro lado, valores de conversão do oxigênio iguais a 100 % foram obtidos empregando a amostra CuL, em todas as temperaturas estudadas, e empregando a Amostra CuZ, em temperaturas acima de 150 °C.

As Figuras 31 a 32 mostram os resultados referentes à segunda etapa de avaliação catalítica. Neste caso, os catalisadores foram previamente reduzidos a 160 °C por 30 min e avaliados com uma carga reacional contendo 2,0% de monóxido de carbono, 2,0% de oxigênio e 70% de hidrogênio, em balanço de hélio ($\text{CO}/\text{O}_2 = 1$; $\text{W}/\text{F} = 0,0005 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$), a 150 °C. Além disso, também foram estudados os efeitos da presença de 10% de dióxido de carbono ou 2% de água no sistema. Foram avaliados apenas os catalisadores que apresentaram os valores mais altos de atividade e seletividade na etapa anterior (Amostras CuC, CuCL-0,05, CuCZ e CuCZL-0,05), além dos catalisadores isentos de cério (CuZ e CuL).

Nesses experimentos, optou-se por observar qual o efeito de uma redução em temperatura mais baixa e por um tempo mais curto, visto que, a ausência de processo prévio de redução também tem conduzido a elevados valores de atividade e seletividade na oxidação preferencial do monóxido de carbono, em trabalhos envolvendo catalisadores de cobre e cério, ou cobre cério e zircônio (RATNASAMY et al., 2004). Entretanto, a presença de uma quantidade elevada de hidrogênio na carga reacional, e monóxido de carbono, podem também levar à redução do

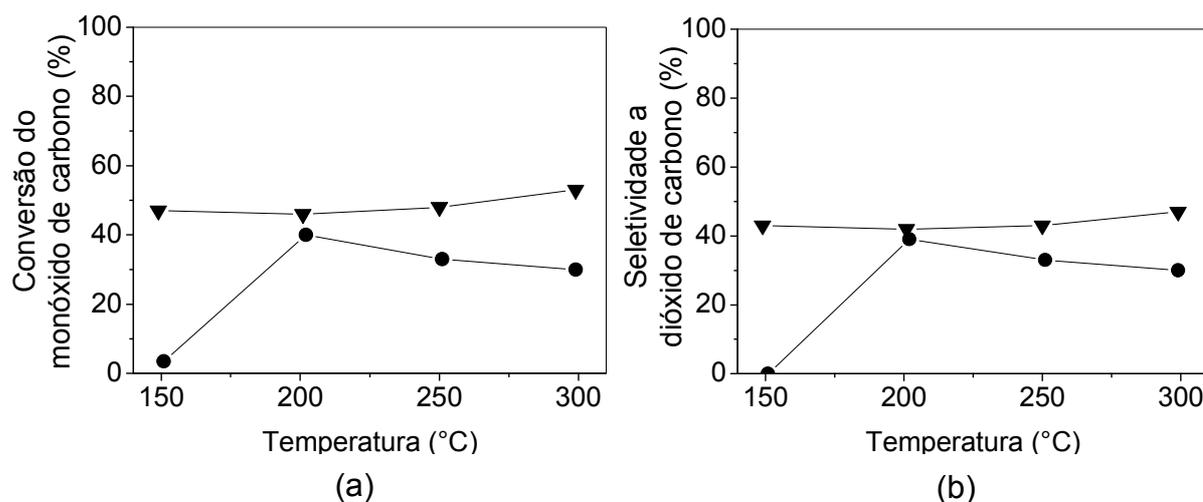


Figura 30. Curvas de (a) conversão do monóxido de carbono em e (b) seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono, empregando os catalisadores CuO-ZrO₂ e CuO-La₂O₃. CuZ (●); CuL (▼). Cu = cobre, Z = zircônio, L = lantânio.

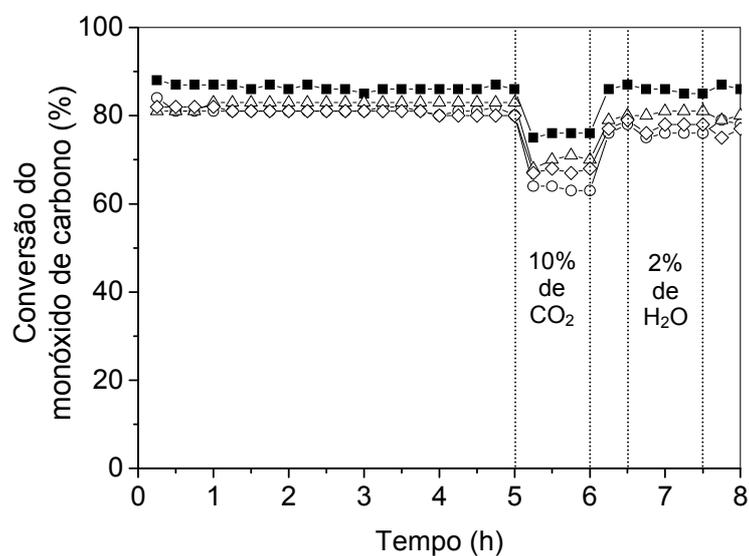


Figura 31. Curvas de conversão do monóxido de carbono em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores CuO-Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2} e CuO-Ce_{0,5-x/2}Zr_{0,5-x/2}La_xO_{2-x/2} (x = 0,0; 0,05). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (◇). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

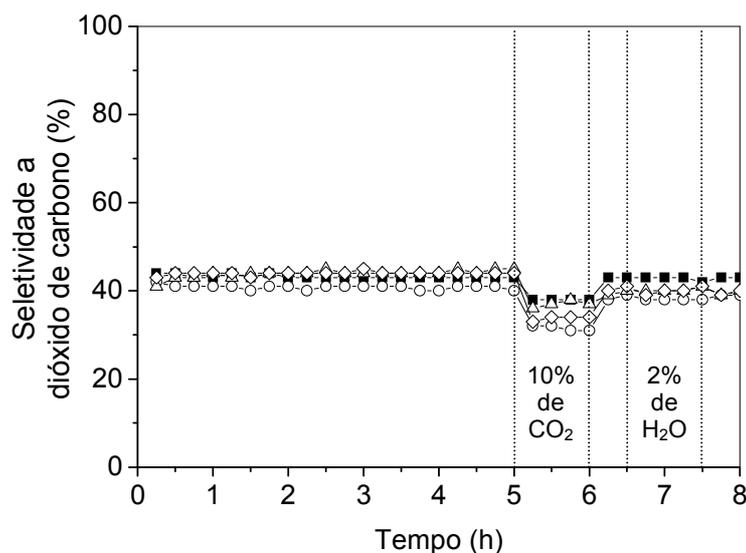


Figura 32. Curvas de seletividade a dióxido de carbono em função do tempo na oxidação preferencial do monóxido de carbono sobre os catalisadores $\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ e $\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0,0; 0,05$). CuC (■); CuCL-0,05 (O); CuCZ (Δ); CuCZL-0,05 (◇). Cu = cobre, C = cério, Z = zircônio, L = lantânio.

catalisador durante o processo de oxidação preferencial.

De acordo com os resultados na Figura 31, as Amostras CuC, CuCL-0,05, CuCZ e CuCZL-0,05 conduziram a valores elevados de conversão do monóxido de carbono (80 a 90 %), durante as primeiras 5 h de reação. Após este tempo, observou-se que a introdução de 10 % de dióxido de carbono no sistema diminuiu a atividade dos catalisadores, o que pode ser atribuído à quimissorção dessa substância sobre o óxido de cério, inibindo a propriedade redox deste material (AYASTUY et al., 2006; RATNASAMY et al., 2004). Pode-se observar que as amostras sofreram perdas de atividade próximas, entre 11 e 20 %. Entretanto, foi observado que, com a remoção do dióxido de carbono do sistema, a atividade dos catalisadores foi elevada. Por outro lado, a adição de 2% de água ao sistema, não causou variações significativas na conversão do monóxido de carbono, indicando que os catalisadores avaliados são resistentes à desativação pela presença de 2 % água na carga reacional.

A seletividade dos catalisadores a dióxido de carbono (Figura 32) variou entre 40 e 50 % durante as primeiras 5 h de reação. Provavelmente, teriam sido obtidos valores superiores caso fossem empregadas temperaturas mais baixas. Como discutido anteriormente, o emprego de temperaturas acima de 150 °C favorece a oxidação do hidrogênio (LEE e KIM, 2008), enquanto a oxidação do monóxido de carbono é favorecida em temperaturas mais baixas. Os resultados na Figura 32 também mostraram que a seletividade a dióxido de carbono foi afetada com a adição de 10 % de dióxido de carbono ao sistema. Entretanto, as amostras sofreram perdas de atividade próximas, entre 12 e 22 %. Por outro lado a seletividade não foi afetada significativamente pela adição de 2% de água.

Em relação à conversão do oxigênio, as amostras CuC, CuCL-0,05, CuCZ e CuCZL-0,05 apresentaram o valor de 100 % durante as 8 h de reação. De outra forma, as Amostras CuL e CuZ apresentaram valores próximos a 0%. Os resultados apresentados pelas Amostras CuZ e CuL podem estar associados à não redução do cobre na etapa prévia de redução a 160 °C por 30 min. De fato, os perfis de redução à temperatura programada dessas amostras (Seção 4.6, Figura 23) indicam que a redução da amostra CuZ é iniciada em 160 °C, enquanto a da amostra CuL é iniciada em 233 °C. Entretanto, pode não haver uma correlação direta entre os dados obtidos nos experimento de redução à temperatura programada e as condições empregadas na redução prévia da avaliação catalítica, uma vez que o primeiro experimento é de natureza dinâmica, enquanto o outro é de natureza estática. Contudo, comparando esses resultados com os da primeira etapa de avaliação catalítica, quando as amostras foram reduzidas a 300 °C por 2 h, pode-se observar que, naqueles experimentos, a Amostra CuZ praticamente foi desativada quando a temperatura foi diminuída para 150 °C, enquanto a Amostra CuL permaneceu ativa.

5 CONCLUSÕES

5.1 Catalisadores contendo cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) e catalisadores contendo cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$), ativos na oxidação preferencial do monóxido de carbono, podem ser preparados através da técnica de precipitação simultânea. Essa metodologia produz sólidos com concentrações de cobre, cério, zircônio e lantânio mais baixas que aquelas esperadas, o que foi associado às perdas por peptização, durante a lavagem dos precipitados, à presença de contaminantes (íons cloreto ou nitrato) e à hidratação dos sólidos e/ou formação de carbonatos, devido à exposição à umidade e ao dióxido de carbono da atmosfera.

5.2 Sólidos baseados em cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) ou em cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$), obtidos por precipitação simultânea, possuem espécies carbonato monodentado, devido à adsorção do dióxido de carbono atmosférico. Os sólidos isentos de zircônio apresentaram a estrutura cúbica de face centrada, enquanto aqueles contendo zircônio mostraram a estrutura tetragonal. Não foram observadas fases segregadas contendo zircônio, lantânio ou cobre, sugerindo que esses metais estão dispersos na estrutura do óxido de cério, formando soluções sólidas. Alternativamente, eles podem ter formado fases não cristalinas ou com tamanho médio de cristal muito pequeno, não podendo ser detectadas por difração de raios X.

5.3 A adição de lantânio a catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, por técnicas de precipitação, leva a um aumento de área superficial específica, atribuído à diminuição do tamanho médio de cristal do material; em presença de zircônio, a área superficial específica também é aumentada, mas não há uma diminuição do tamanho de cristal, sugerindo uma modificação na porosidade dos sólidos. No caso dos sólidos isentos de zircônio, a formação de cristais menores foi atribuída à inibição do crescimento dos cristais de óxido de cério causada pela presença do lantânio.

5.4 A adição de zircônio a catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, conduz à produção de sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas, o que pode ser atribuído à inibição do crescimento dos cristais de óxido de cério causada pelo zircônio.

5.5 A adição de lantânio, a catalisadores baseados em óxido de cobre e cério, dificulta a redução do óxido de cobre; um comportamento inverso é observado em presença de zircônio. Dessa forma, catalisadores contendo cobre, cério, lantânio e zircônio são mais redutíveis que aqueles isentos de zircônio.

5.6 A adição de lantânio a catalisadores baseado em óxidos de cobre e cério, ou cobre, cério e zircônio, eleva a capacidade de estocagem de oxigênio, o que foi atribuído a um aumento no número de vacâncias de oxigênio nos sólidos. Além disso, a capacidade de estocagem de oxigênio de catalisadores baseados em óxidos de cobre, cério e lantânio, de estrutura cúbica, é superior àquela de óxidos de cobre, cério, lantânio e zircônio, que mostraram a presença da estrutura tetragonal. Essa diferença foi atribuída à mobilidade mais alta do oxigênio na estrutura cúbica.

5.7 A adição de lantânio a catalisadores baseado em óxidos de cobre e cério, ou cobre, cério e zircônio, eleva o número de átomos de oxigênio trocáveis em experimentos de troca isotópica com oxigênio – 18, o que está associado a um aumento da mobilidade do oxigênio no sólido. Por outro lado, a presença do zircônio inibe a mobilidade do oxigênio, o que foi atribuído à presença da fase tetragonal nos sólidos contendo este metal.

5.8 Catalisadores baseados em cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) são ativos e seletivos na oxidação preferencial do monóxido de carbono entre 150 e 300 °C. Esses sistemas conduziram a um aumento na conversão do monóxido de carbono e na seletividade a dióxido de carbono com a temperatura até 300 °C, o que foi atribuído à sua atividade na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, favorecida pelo alto teor de óxido de cério nas amostras.

5.9 Catalisadores baseados em cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) são ativos e seletivos na oxidação preferencial do monóxido de carbono entre 150 e 300 °C. Esses sólidos conduziram a conversões a monóxido de carbono e seletividade a dióxido de carbono mais elevadas na mais baixa temperatura empregada (150 °C), o que foi atribuído ao favorecimento da oxidação preferencial do monóxido de carbono com a diminuição da temperatura e à elevada redutibilidade do óxido de cério nas amostras contendo zircônio.

5.10 A adição de lantânio a catalisadores baseados em óxidos de cobre, cério e lantânio ou óxidos de cobre, cério, zircônio e lantânio não aumenta a sua atividade ou a seletividade dos catalisadores na oxidação preferencial do monóxido de carbono, entre 150 e 300 °C. Esses parâmetros são favorecidos pelo aumento do teor de cério, que é mais baixo nas amostras com os teores mais elevados de lantânio. Com a diminuição do teor de cério, a interação do óxido de cobre com o óxido de cério diminui, com a consequente diminuição da região de interface entre esses dois componentes, onde ocorre a oxidação do monóxido de carbono.

5.11 Catalisadores baseados em óxidos de cobre, cério e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05$) e em óxidos de cobre, cério, zircônio e lantânio ($\text{CuO-Ce}_{0,5-x/2}\text{Zr}_{0,5-x/2}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,0; 0,05$) apresentam perda de atividade e de seletividade, durante a oxidação preferencial do monóxido de carbono a 150 °C, quando 10 % de dióxido de carbono é adicionado à carga reacional. Essa desativação foi atribuída à quimissorção do dióxido de carbono pelo óxido de cério, inibindo a propriedade redox deste óxido. Entretanto, a atividade dos catalisadores foi recuperada com a remoção do dióxido de carbono da carga reacional. Por outro lado, os catalisadores apresentaram resistência à perda de atividade e de seletividade na presença de 2 % de água na carga reacional.

5.12 O catalisador baseado em óxido de cobre, cério e zircônio, isento de lantânio (Amostra CuCZ), é o mais promissor para a oxidação preferencial do monóxido de carbono, apresentando uma redutibilidade elevada e conduzindo aos valores mais altos de conversão do monóxido de carbono (88 %) e seletividade a

dióxido de carbono (69 %), a 150 °C. Esta foi a temperatura mais baixa empregada durante os experimentos de avaliação catalítica.

6 PERSPECTIVAS

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

6.1 Sintetizar e caracterizar amostras isentas de cobre e comparar os resultados obtidos com os apresentados neste trabalho, de forma a avaliar o efeito do cobre nas propriedades dos catalisadores sintetizados.

6.2 Realizar a incorporação do cobre nos catalisadores pelo método de impregnação e avaliar o efeito do método de preparação na atividade e na seletividade dos catalisadores.

6.3 Investigar o efeito do lantânio sobre a dispersão do cobre nos catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEGGI, E.; LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A. On the role of lattice/surface oxygen in ceria–zirconia catalysts for diesel soot combustion. **Catalysis Today**, v. 181, p. 108-115, 2012.

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

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159-176, 1999.

AVGOUROPOULOS, G; IOANNIDES, I.; PAPADOPOULOUS, C; BATISTA, J; HOCEVAR, S; MATRALIS, H.K. A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. **Catalysis Today**, v. 75, p. 157–167, 2002.

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

AVGOUROPOULOS, G.; 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, p. 237–247, 2008.

AYASTUY, J.L.; GIL-RODRÍGUEZ, A.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2231–2242, 2006.

AYASTUY, J.L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Promotion effect of Sn in alumina-supported Pt catalysts for CO-PROX. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 895–900, 2011.

AYASTUY, J.L.; GURBANI, A.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37, p. 1993-2006, 2012.

BARBIER, J.; DUPREZ, D. Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, p. 61–83, 1993.

BERA, P.; MITRA, S.; SAMPATH, S.; HEGDE, M.S. Promoting effect of CeO₂ in a Cu/CeO₂ catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO₂ matrix. **Chemical Communications**, p. 927–928, 2001.

BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; GARCIA, R.; RODRIGUEZ-IZQUIERDO. Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 66, p. 139-145, 1983.

BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; GARCIA, R.; RAMIREZ, F.; RODRIGUEZ-IZQUIERDO, J.M. Preparation of lanthana supported rhodium catalyst. Occurrence of heavy carbonation phenomena on the support. **Applied Catalysis**, v. 31, p. 267–273, 1987.

BIDEBERRIPE, H.P.; RAMALLO-LÓPEZ, J.M.; FIGUEROA, S.J.A.; JAWORSKI, M.A.; CASELLA, M.L.; SIRI, G.J. Ge-modified Pt/SiO₂ catalysts used in preferential CO oxidation (CO-PROX). **Catalysis Communications**, v.12, p. 1280-1285, 2011.

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

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

BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The dynamics of oxygen Storage in ceria–zirconia model catalysts measured by CO oxidation under

stationary and cycling feedstream compositions. **Journal of Catalysis**, v. 193, p. 338–347, 2000.

BOARO, M.; GIORDANO, F.; RECCHIA, S.; DAL SANTO, V.; GIONA, M.; TROVARELLI, A. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, p. 225–237, 2004.

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

CAPUTO, T.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 42–53, 2008.

CHEN, Y.; LIAW, B.; CHEN H. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 427 – 435, 2006.

CHIN, S.Y.; ALEXEEV, O.S.; AMIRIDIS, M.D. Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over Ru catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, p. 157–166, 2005.

CHOI, Y; STENGER, H.G. Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 246–254, 2004.

COSTELLO, C.K.; KUNG, M.C.; OH, H.S.; WANG, Y.; KUNG, H.H. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 232, p. 159–168, 2002.

CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 1471–1474, 2003.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. Diffraction III: real samples. In: _____ **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001a. cap. 5, p. 167-184.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. Structure of polycrystalline aggregates. In: _____ **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001b. cap. 14, p. 385-433.

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, p. 499–510, 1998.

DONG, F.; SUDA, A.; TANABE, T.; NAGAI, Y.; SOBUKAWA, H.; SHINJOH, H.; SUGIURA, M.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Characterization of the dynamic oxygen migration over Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts by ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange reaction. **Catalysis Today**, v. 90, p. 223–229, 2004.

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

FONSECA, J.S.L.; FERREIRA, H.S.; BION, N.; PIRAULT-ROY, L.; RANGEL, M.C.; DUPREZ, D.; EPRON, F. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction. **Catalysis Today**, v. 180, p. 34-41, 2012.

FORNASIERO, P.; DIMONTE, R.; RAO, G.R.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction and the oxygen storage capacity on the structural-properties. **Journal of Catalysis**, v. 151, p. 168-177, 1995.

GUO, G.; CHEN, Y.; YING, W. Thermal, spectroscopic and X-ray diffractational analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 308–314, 2004.

HAN, Y.F.; KAHLICH, M.J.; KINNE, M.; BEHM, R.J. CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation—performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/ γ -Al₂O₃, and Pt/ γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 50 p. 209–218, 2004.

HARRIS, D.C. Análise gravimétrica e por combustão. In: _____. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. cap. 27, p. 685-701.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244–260, 2009.

HUANG, C.; CHEN, Y.; SU, C.; HSU, C. The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX reaction. **Journal of Power Sources**, v. 174, p. 294–301, 2007.

ILIEVAA, L.; PANTALEO, G.; IVANOVA, I.; ZANELLAC, R.; VENEZIA, A.M.; ANDREEVA, D. A comparative study of differently prepared rare earths-modified ceria-supported gold catalysts for preferential oxidation of CO. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 6505-6515, 2009.

IRUSTA, S.; MUNERA, J.; CARRARA, C.; LOMBARDO, E.A.; CORNAGLIA, L.M. A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 147–158, 2005.

IVANOVA, A.S. Structure, texture, and acid–base properties of alkaline earth oxides, rare earth oxides, and binary oxide systems. **Kinetics and Catalysis**, v. 46, No. 5, p. 620–633, 2005.

JOHNSTON, B.; MAYO, M. C.; KHARE, A. Hydrogen: The energy source for the 21st century. **Technovation**, v. 25, p. 569-585, 2005.

KALENIK, Z.; WOLF, E.E. Transient isotopic studies of the role of lattice oxygen during oxidative coupling of methane on Sr promoted lanthanum oxide. **Catalysis Today**, v. 13, p. 255-264, 1992.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285-298, 1999.

KIM, D.H.; CHA, J.E. A CuO-CeO₂ mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures. **Catalysis Letters**, v. 86, p. 107-112, 2003.

KIM, Y.H.; PARK, E.D.; LEE, H.C.; LEE, D.; LEE, K.H. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, p. 253–259, 2009.

KOFSTAD, P. **Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Oxides**. New York: Wiley, 1972.

KUBSCH, J.E.; RIECK, J.S.; SPENCER, N.D. Catalysis and automotive pollution control II, A. Crucg (Ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 125-138, 1991.

KUSTROWSKI, P.; SULKOWSKA, D.; CHMIELARS, L.; RAFALSKA-LASOCHA, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, p. 11-22, 2005.

KYDD, R.; FERRI, D.; HUG, P.; SCOTT, J.; TEOH, W.Y.; AMAL, R. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO. **Journal of Catalysis**, v. 277, p. 64–71, 2011.

LABAKI, M.; LAMONIER, J.F.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E.A.; ABOUKAIS, A. Influence of the preparation method on the activity and stability of copper–zirconium

catalysts for propene deep oxidation reaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 227, p. 63–75, 2003.

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

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

LEE, H.C.; KIM, D.H. Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O. **Catalysis Today**, v. 132, p. 109–116, 2008.

LEITENBURG, C.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; CAVANI, F.; BINI, G. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, p. 161–173, 1996.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C.A.; AVILLEZA, R.R.; SILVA, M.I.P.; FRAGA, M.A. APPEL, L.G. Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 203–210, 2005.

LI, G.; MAO, Y.; LI, L.; FENG, S.; WANG, M.; YAO, X. Solid solubility and transport properties of nanocrystalline(CeO₂)_{1-x}(BiO_{1.5})_x by hydrothermal conditions. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 1259–1266, 1999.

LIMA, S.P.; VICENTINI, V.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M.C.. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, v.133–135, p. 925–930, 2008.

LIOTTA, L.F.; DI CARLO, G.; PANTALEO, G.; VENEZIA, A.M. Supported gold catalysts for CO oxidation and preferential oxidation of CO in H₂ stream: Support effect. **Catalysis Today**, v. 158, p. 56-62, 2010.

LIU, Y; FUB, Q; STEPHANOPOULOS, M.F. Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 241–246, 2004.

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

LU, S.; ZHANG, C.; LIU, Y. Carbon nanotube supported Pt-Ni catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich gases. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1939–1948, 2011.

LUBISCU, N.M.L.; VIEIRA, S.C.; SANTANA, I.V. **Manual de estilo Acadêmico: Monografias, Dissertações e Teses**. 4. ed. Salvador: Edufba, 2008.

MADIER, Y.; DESCORME, C.; LE GOVIC, A.M.; D. DUPREZ. Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.10999-11006, 1999.

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

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

MARTI, F.B.; CONDE, F.L.; JIMENO, S.A. Clasificación analítica de los aniones. In: _____. **Química Analítica Cualitativa**. 5. Ed. Madrid: Paraninfo, 1964, cap. 14, p. 395-405.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; HUNGRÍA, A.B.; MUNUERA, G.; GAMARRA, D. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 207–216, 2006.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; GAMARRA, D.; FERNANDEZ-GARCÍA, M.; HORNÉS, A.; BERA, P.; KOPPÁNY, Z.; SCHAY, Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts. **Catalysis Today**, v. 143, p. 211–217, 2009.

MIGUEL-GARCÍA, I.; PARRES-ESCLAPEZ, S.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; BUENO-LÓPEZ, A. H₂ assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 848–852, 2010.

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

MONYANON, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; PONGSTABODEE, S. Preferential oxidation of carbon monoxide in simulated reformed gas over PtAu/Ce_xZn_yO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3234–3242, 2010.

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, p. 149–156, 2007.

MOURA, J.S.; SOUZA, M.O.G.; RANGEL, M.C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 3627–3630, 2008.

NIU, H.; YANG, Q.; TANG, K. A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals. **Materials Science and Engineering B**, v. 135, p. 172–175, 2006.

ODIER, E.; SCHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C. Non-stationary catalytic cracking of methane over ceria-based catalysts: mechanistic approach and catalyst optimization. **Catalysis Today**, v. 127, p. 230–237, 2007.

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

OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and decomposition of some rare earth (RE = La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 556–559, 2006.

PANTEIX, P.J.; JULIEN, I.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; ABÉLARD, P. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 313–320, 2006.

PARK, E.D.; LEE, D.; LEE, H.C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. **Catalysis Today**, v. 139, p. 280–290, 2009.

PARK, M.; SHIN, S.C.; CHOI, C.L.; LEE, D.H.; LIM, W.T.; KOMARNENI, S.; KIM, M.C.; CHOI, J.; HEO, N.H. Role of framework on NH₄NO₃ occlusion in zeolite pores. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 50, p. 91–99, 2001.

PIJOLAT, M.; PRIN, M.; TOURET, M.S.O; NORTIER, P. Thermal stability of doped ceria: experiment and modeling. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, p. 3941–3948, 1995.

PILLAI, U.R.; DEEVI, S. Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 146–151, 2006.

PINJARI, D.V.; PANDIT, A.B. Room temperature synthesis of crystalline CeO₂ nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method.

Ultrasonics Sonochemistry, v. 18, p. 1118-1123, 2011.

POKROVSKI, K.A.; BELL, A.T. An investigation of the factors influencing the activity of Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 276–286, 2006.

Catalysis, v. 241, p. 276–286, 2006.

POLSTER, C.S.; ZHANG, R.; CYB, M.T.; MILLER, J.T.; BAERTSCH, C.D. Selectivity loss of Pt/CeO₂ PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. **Journal of Catalysis**, v. 273, p. 50–58, 2010.

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/CeO₂ under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 1–16, 2006.

QUADRO, E.B.; DIAS, M.L.R.M.; AMORIM, A.A.M.; RANGEL, M.C. Chromium and copper-doped magnetite catalysts for the high temperature shift reaction, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 51-59, 1999.

RAND, D.A. J.; DELL, R.M. The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries? **Journal of Power Sources**, v. 144, p. 568-578, 2005.

RATNASAMY, P.; SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; MANIKANDAN, P.; SENTHIL KUMARAN, R.S.; SACHIN, M.; SHETTI, V.N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 455–465, 2004.

RODRIGUES, L.A.; MASCHIO, L.J.; SILVA, R.E.; SILVA, M.L.C.P. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 630–636, 2010.

ROSSIGNOL, S.; MADIER, Y.; DUPREZ, D. Preparation of zirconia - ceria materials by soft chemistry. **Catalysis Today**, v. 50, p. 261-270, 1999.

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

ROSSIGNOL, C.; ARRIL, S.; MORFIN, F.; PICCOLO, L.; CAPS, V.; ROUSSET, J. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 476–483, 2005.

ROSYNEK, M.P.; MAGNUSON, D.T. Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide. **Journal of Catalysis**, v. 46, 412-413, 1977.

ROYER, S.; DUPREZ, D.; KALIAGUINE, S. Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 364–375, 2005.

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

SCIRÈ, S.; CRISAFULLI, C.; RICCOBENE, P.M.; PATANÈ, G.; PISTONE, A. Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 66-75, 2012.

SEBASTIAN, V.; IRUSTA, S.; MALLADA, R.; SANTAMARÍA, J. Selective oxidation of CO in the presence of H₂, CO₂ and H₂O, on different zeolite-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 242-251, 2009.

SEDMAK, G.; HOCEVAR, S.; LEVEC, J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 213, p. 135–150, 2003.

SELIM, S.A.; ISMAIL, M.I. Structural changes and surface properties of thermally treated ceric oxide hydrate. **Thermochimica Acta**, v. 47, p. 27-36, 1981.

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

SQUIRE, G.D.; LUC, H.; PUXLEY, D.C. In situ X-ray diffraction study of lanthanum oxide catalysts during the oxidative coupling of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 108, p. 261-278, 1994.

STEFANIC, G.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. The effect of mechanical treatment of zirconium (IV) hydroxide on its thermal behavior. **Thermochimica Acta**, v. 259, p. 225-234, 1995.

STORARO, L.; LENARDA, M.; MORETTI, E.; TALON, A.; PORTA, F.; MOLTRASIO, B.; CANTON, P. Gold stabilized aqueous sols immobilized on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ as catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, p. 435-442, 2010.

TABAKOVA, T.; AVGOUROPOULOS, G.; PAPAVALILIOU, J.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F.; TENCHEV, K.; VINDIGNI, F.; IOANNIDES, T. CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 256–265, 2011.

TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 116–125, 2005.

TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; POZDNYAKOVA-TELLINGER, O.; KRÖHNERT, J.; VASS, E.M.; HÄVECKER, M.; ZAFEIRATOS, S.; SCHNÖRCH, P.; JENTOFT, P.C.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R. Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts.

Journal of Catalysis, v. 249, p. 318–327, 2007.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 584–591, 2001.

WANG, Y.; LIANG, S.; CAO, A.; THOMPSON, R.L.; VESER, G. Au-mixed lanthanum/cerium oxide catalysts for water gas shift. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 89–95, 2010.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

WILKES, M.F.; HAYDEN, P.; BHATTACHARYA, A.K. Catalytic studies on ceria lanthana solid solutions I. Oxidation of methane. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 286–294, 2003.

WOOTSCH, A.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 259–266, 2004.

WU, Z.; ZHU, H.; QIN, Z.; WANG, H.; HUANG, L.; WANG, J. Preferential oxidation of CO in H₂-rich stream over CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 204–212, 2010.

WU, X.; WU, X.; LIANG, Q.; FAN, J.; WENG, D.; XIE, Z.; WEI, S. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. **Solid State Sciences**, v. 9, p. 636–643, 2007.

XU, G.; ZHANG, Z. Preferential CO oxidation on Ru/Al₂O₃ catalyst: An investigation

by considering the simultaneously involved methanation. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 64–77, 2006.

ZOU, H.; DONG, X.; LIN, W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2893–2898, 2006.