

Catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO₂ aplicados na reação de oxidação preferencial do CO

(Ceramic catalysts based on CuO/CeO₂ used in the reaction of preferential oxidation of CO)

L. S. Neiva¹, A. Bispo¹, A. N. Simões¹, H. M. C. Andrade², L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, s/n, Salvador, BA, Brasil
lsoutoneiva@yahoo.com.br

Resumo

A oxidação preferencial do CO (PROX) é o método mais adequado para a purificação de fluxos gasosos ricos em H₂. Catalisadores de CuO/CeO₂ têm sido desenvolvidos e apresentados como uma alternativa bastante promissora para a reação de oxidação preferencial do CO-PROX-CO. O objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores cerâmicos a base de CuO/CeO₂ por meio do método de síntese Pechini, caracterizar e analisar as suas estruturas e avaliar a performance catalítica destes materiais aplicados na reação de PROX-CO. Foram desenvolvidas duas amostras de catalisadores cerâmicos à base CuO/CeO₂, uma contendo 0,1 mol de CuO e outra contendo 0,5 mol do mesmo óxido. De acordo com os resultados, ambas as amostras sintetizadas mostraram-se aptas a serem utilizadas em processos de conversão de CO para CO₂. No entanto, a amostra que continha 0,1 mol de CuO mostrou-se mais ativa cataliticamente do que a amostra que continha 0,5 mol da mesma espécie ativa catalítica.

Palavras-chave: catalisadores, CuO/CeO₂, método Pechini, Prox-CO.

Abstract

The preferential oxidation of CO (PROX) is the most suitable method for the purification of gas streams rich in H₂. CuO/CeO₂ catalysts have been developed and presented as a promising alternative for the preferential oxidation reaction of CO - CO-PROX. The aim this work is to synthesize CuO/CeO₂ ceramic catalysts by means of the synthesis Pechini's method, characterization and analysis the structures and evaluation of the performance of these materials used in catalytic reaction of CO-PROX. Two samples ceramic catalysts based on CuO/CeO₂ were synthesized, the first containing 0.1 mol of CuO and the second containing 0.5 mol of CuO. According to the results, both synthesized samples were ready to be used in a process of converting CO to CO₂. However, the sample containing 0.1 mol of CuO was more active than the catalyst sample containing 0.5 mol of the same active species.

Keywords: catalyst, CuO/CeO₂, Pechini's method, Prox-CO.

INTRODUÇÃO

A oxidação preferencial do CO (PROX) é o método mais adequado para a purificação de fluxos gasosos ricos em H₂ [1]. A oxidação do CO para CO₂ é uma reação química muito importante do ponto de vista de controle ambiental. Tradicionalmente essa reação é conduzida por metais nobres suportados em óxidos metálicos. No entanto, nos últimos anos, metais de transição, especialmente Cu, tem se mostrado um bom catalisador para essa reação [2].

A grande disponibilidade de cobre, associada ao seu baixo custo comparado aos metais nobres, tem tornado esse elemento um forte concorrente para atuar na reação catalítica de oxidação preferencial do CO. Além disso, estudos têm revelado que o cobre tem se mostrado altamente resistente a envenenamentos provocados por dióxido de carbono,

vapor d'água e compostos sulfurados também conhecidos por mercaptanas [3, 4]. Foi reportado que catalisadores de CuO/CeO₂ têm sido desenvolvidos e apresentados como uma alternativa bastante promissora para a reação de oxidação preferencial do CO-PROX, tendo em vista os seus excelentes atrativos: baixo custo e elevada seletividade de oxidação do CO [5]. Dentre os catalisadores à base de metais não nobres, o catalisador de Cu suportado em CeO₂ tem sido apontado como o melhor candidato para a reação de oxidação preferencial do CO, pois estes catalisadores podem operar dentro da faixa de temperatura 100-200 °C (valores de temperatura considerados baixos para esse tipo de reação catalítica) com considerável seletividade [6, 7]. Sistemas catalíticos à base de CuO/CeO₂ podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese de óxidos metálicos [8]. O método de síntese de óxidos metálicos denominado

método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, tem sido intensamente usado para a síntese de óxidos metálicos contendo cátions de elementos distintos. Este método foi desenvolvido por Pechini [9] e é baseado na quelação ou complexação de cátions por meio de um ácido hidrocarboxílico como é o ácido cítrico. Diversos precursores podem ser usados como fonte de cátions, no entanto, os nitratos metálicos são os precursores mais comuns [10]. Tendo este contexto por base, o objetivo deste trabalho é sintetizar catalisadores cerâmicos a base de CuO/CeO₂ por meio do método Pechini. Faz parte do objetivo deste trabalho submeter os catalisadores cerâmicos desenvolvidos a uma análise estrutural bem como a uma avaliação do desempenho catalítico dos mesmos na reação de oxidação preferencial do CO-PROX.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO₂ foram sintetizados pelo método Pechini com os seguintes precursores: ácido cítrico, nitrato de cério, nitrato de cobre e etilenoglicol, todos de alta pureza. Inicialmente, uma solução foi preparada contendo água destilada, nitratos (fontes dos íons metálicos), ácido cítrico e etilenoglicol; a mistura destes reagentes foi feita sob agitação constante a 70 °C. Após a adição de todos os reagentes a solução obtida foi aquecida à temperatura de ocorrência da reação de poliesterificação (~120 °C) para promover a formação de uma resina. A resina foi submetida a uma etapa de pré-calcinação (~400 °C) para eliminar o excesso de matéria orgânica oriunda do etilenoglicol; o produto desta etapa de pré-calcinação é um material carbonizado, no qual ainda há resquícios de matéria orgânica. O produto desta etapa de pré-calcinação foi desaglomerado e em seguida peneirado em malha 325 mesh (44 µm); este produto foi então submetido a uma etapa de calcinação a 700 °C. O objetivo desta etapa é promover a eliminação da matéria orgânica remanescente e, principalmente, promover a formação da fase desejada (CuO/CeO₂) na estrutura do material desenvolvido. O produto desta etapa de calcinação é o catalisador cerâmico desejado, à base de CuO/CeO₂, na forma de um pó cerâmico. Neste trabalho, duas amostras de catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO₂ foram sintetizadas por meio desta metodologia. A primeira amostra, denominada A1, contém 0,1 mol de CuO; a segunda amostra, denominada A2, contém 0,5 mol de CuO. Não foi necessária a realização de uma etapa de impregnação da fase ativa catalítica sobre um substrato ou suporte catalítico, etapa comumente presente em processos de desenvolvimento de catalisadores, uma vez que o método Pechini foi suficiente para a preparação por completo do sistema catalítico à base de CuO/CeO₂, dispensando a necessidade de etapas complementares para a síntese destes catalisadores. As amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas neste trabalho foram submetidas às seguintes caracterizações: análise estrutural por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu (DRX 6000, radiação CuK α , λ = 0,15418 nm); os dados

coletados nesta análise foram submetidos a um refinamento por meio do método de Rietveld com o software Maud; análise química por meio da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX-720; análise morfológica por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 FEG; análise textural por adsorção e dessorção de N₂, utilizando os métodos BET e BJH, em um equipamento Quantachrome Nova 3200e; determinação da distribuição dos tamanhos dos aglomerados de partículas em um equipamento CILAS 1064L; análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico TA Instr. SDT 2960 em uma faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C com taxa de aquecimento 10 °C/min e atmosfera N₂; por fim, as amostras de catalisadores cerâmicos foram submetidas a teste catalítico especificamente na reação de oxidação preferencial do CO (PROX) em um micro reator de bancada de leito fixo. As condições do teste catalítico foram as seguintes: vazão total do gás 100 mL/min, composição da carga gasosa a ser processada 70% H₂, 1% O₂, 1% CO e 28% He, na faixa de temperatura entre 50 e 210 °C em intervalos de 40 °C com 100 mg de amostra do catalisador. As condições do pré-tratamento das amostras foram 300 °C/h em atmosfera de He com fluxo de 30 mL/min. Os efluentes reacionais foram analisados em um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus 500 em uma coluna capilar Carboxen (30 m x 0,32 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão apresentados na Fig. 1 os difratogramas de raios X referentes aos dados coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras A1 e A2 sintetizadas por meio do método Pechini.

Apenas a amostra A2 apresenta fases segregadas formadas por CuO sobre a estrutura do catalisador cerâmico sintetizado. A amostra A1, referente ao catalisador cerâmico contendo 0,1 mol de CuO em sua estrutura, mostra-se aparentemente monofásica, pois apresenta apenas os picos de difração referentes à fase da matriz hospedeira - CeO₂. Isto é confirmado pela análise dos dados apresentados na Tabela I, que mostram os resultados da quantificação das fases e outras características estruturais determinadas pelo refinamento pelo método de Rietveld nos dados de difração de raios X das amostras A1 e A2 sintetizadas por meio do método Pechini. De acordo com dados apresentados na Tabela I, ambas as amostras sintetizadas apresentam dois tipos de fases compostas pelo óxido de cério em suas estruturas; os dois tipos de fases de CeO₂ formadas são do sistema cristalino cúbico e diferem apenas quanto aos seus valores de tamanho de cristalito; pode-se observar que a fase CeO₂ formada pelos cristalitos maiores possui um maior percentual mássico nas estruturas dessas duas amostras. Constata-se o que já havia sido observado nos difratogramas de raios X dessas amostras apresentados na Fig. 1, ou seja, a fase composta pelo óxido CuO não foi detectada na amostra

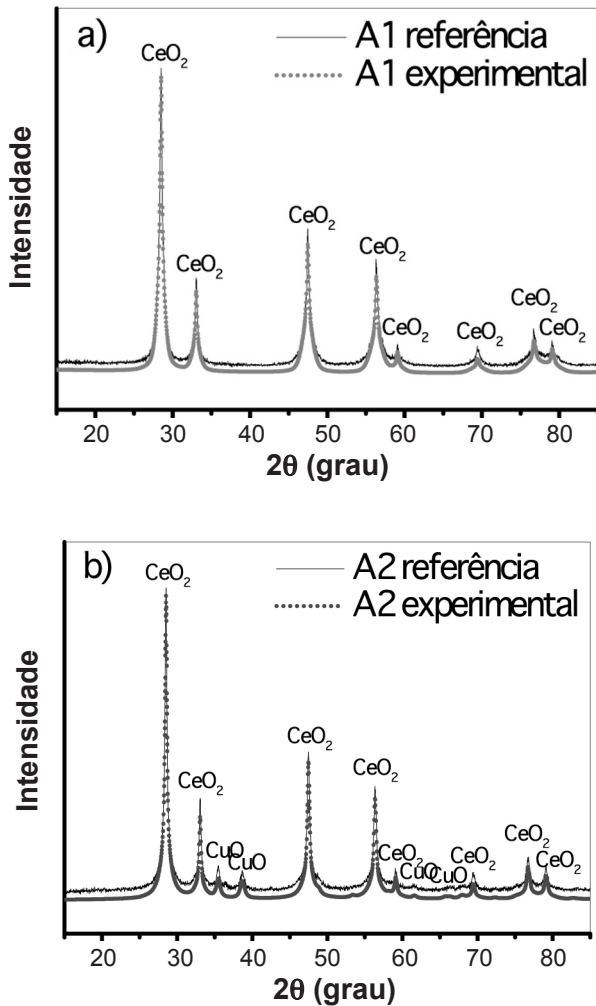


Figura 1: Difratomogramas de raios X referentes aos dados coletados antes e após o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 1: XRD patterns of the data collected before and after the refinement by Rietveld method for catalysts ceramic samples A1 and A2 synthesized by the Pechini method.]

A1. A explicação para isso certamente está no fato do valor da concentração de CuO (0,1 mol) contida na amostra A1 estar dentro do limite de solubilidade da estrutura atômica da matriz hospedeira que é o CeO₂, isto é, este valor da concentração de CuO contida em A1 certamente foi suficiente para que a difusão dos íons Cu²⁺ no interior da estrutura do CeO₂ aproveitasse ao máximo o limite de solubilidade desta última estrutura atômica. De forma que não sobrou Cu²⁺ em quantidade suficiente para formar uma fase segregada sobre a fase majoritária do CeO₂. Por outro lado, na amostra A2 foi detectada a fase composta por CuO com um percentual mássico de 14,0%; a presença desta fase segregada é um indicativo de que a concentração de CuO contida na amostra A2 (0,5 mol) está acima do limite de solubilidade da matriz hospedeira.

Os dados referentes aos resultados da análise química por meio da técnica EDX, apresentados na Tabela II,

Tabela I - Resultados da quantificação das fases e outras características estruturais determinadas por meio do método de Rietveld para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Table I - Results of quantification of the phases and other structural features determined by the Rietveld method for samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

Amostras	Fase	Sistema Cristalino	Percentual de massa (%)	Tamanho de cristalito (nm)
A1	CeO ₂	Cúbico	70,3	13,3
	CeO ₂	Cúbico	29,7	65,5
A2	CeO ₂	Cúbico	48,1	7,3
	CeO ₂	Cúbico	37,9	55,5
	CuO	Monoclínico	14,0	20,6

mostram que as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas neste trabalho por meio do método Pechini são predominantemente compostas pelos óxidos CeO₂ e CuO. Em ambas as amostras foram detectados os óxidos ZnO e NiO que provavelmente foram incorporados por meio de contaminantes presentes nos reagentes, nos recipientes ou nos fornos utilizados durante a metodologia de síntese ou ainda durante a manipulação destas amostras para realização da análise por EDX. O percentual de perda ao fogo apresentado foi determinado na temperatura de 1000 °C.

A Fig. 2 ilustra o resultado da avaliação morfológica realizada nas amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens com ampliação de 30.000x. As amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas, com formação de ilhas em uma estrutura perceptivelmente porosa. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais. Tendo se em vista, que é necessário que o material catalítico apresente uma estrutura porosa para otimizar a sua interação com a carga gasosa (H₂+CO) que estará em processamento quando no

Tabela II - Composição química determinada por meio da técnica EDX para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Table II - Chemical composition determined by EDX technique for samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

Amostras	CeO ₂ (%)	CuO (%)	ZnO (%)	NiO (%)	PF (%)
A1	90,97	7,89	0,18	0,12	0,84
A2	65,67	33,41	0,23	0,09	0,60

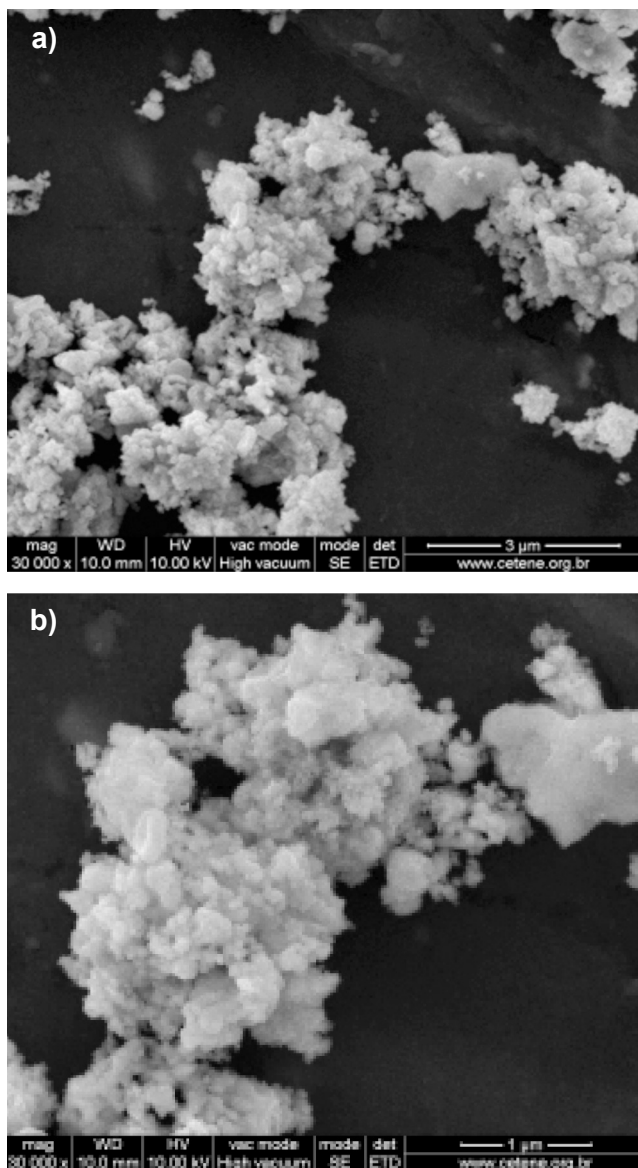


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini. [Figure 2: SEM micrographs of samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

momento da ocorrência da reação catalítica. Em um estudo que relata a síntese de catalisadores à base de CeO_2 , por meio do método da reação de combustão, são encontrados aspectos morfológicos muito semelhantes aos observados neste trabalho [11].

A Fig. 3 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 referentes aos resultados da análise textural nas amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini. Estas isotermas podem ser classificadas como tipo III, de acordo com a classificação IUPAC [12]; este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominantemente macroporosa (diâmetro médio de poros acima de 50 nm). O loop de histerese apresentado nestas isotermas, em ambos os casos entre 0,45 e 0,95 P/P_0 , é do tipo H3, revelando a presença de poros, em geral, formados

pela associação de agregados não rígidos de partículas, isto é, de fácil desaglomeração [13].

A seguir, na Tabela III, estão apresentados os valores referentes às características texturais como área superficial determinada pelo método BET e diâmetro médio de poro D_p determinados pelo método BJH referentes às amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

Os valores médios dos diâmetros de poro D_p das amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 são de dimensões macroporosas e estes valores médios dos diâmetros de poro D_p confirmam o tipo de porosidade revelada nas isotermas da Fig. 3.

Os perfis gráficos da distribuição de tamanho de poros, ilustrados na Fig. 4, referentes às amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini,

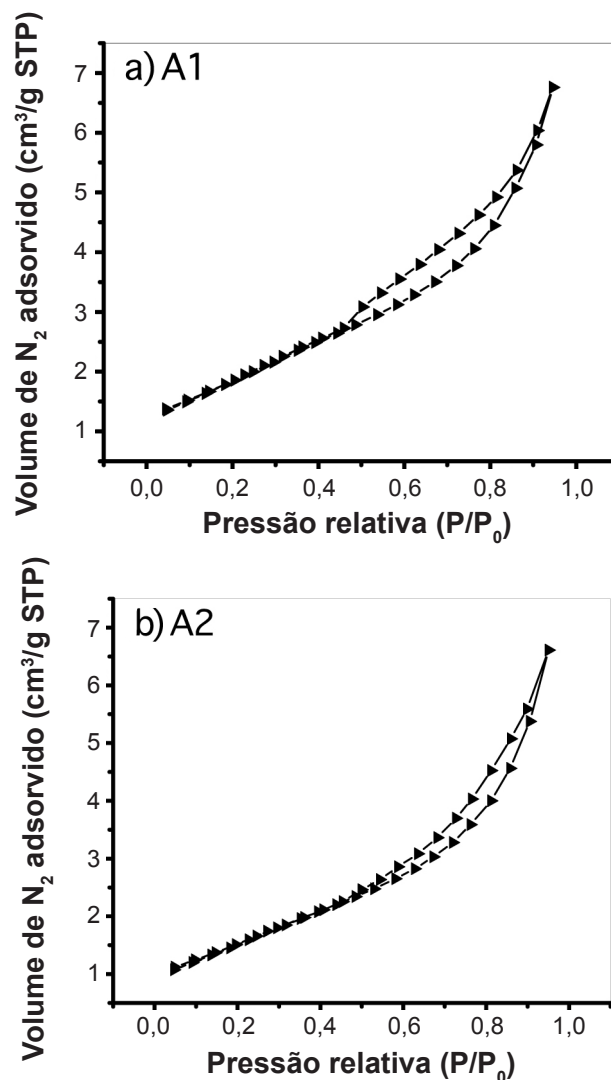


Figura 3: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 referente à análise textural das amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 3: Isotherms of adsorption and desorption of N_2 for textural analysis of samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

revelam que estes materiais catalíticos apresentam estruturas com dimensões predominantemente macroporosas, como já havia sido revelado por meio das isotermas ilustradas na Fig.

Tabela III - Área superficial determinada pelo método BET e diâmetro médio de poro determinado pelo método BJH para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Table III - Surface area determined by BET method and average pore diameter determined by the BJH method for the samples A1 and A2 ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	Dp (nm)
A1	16	387
A2	14	383

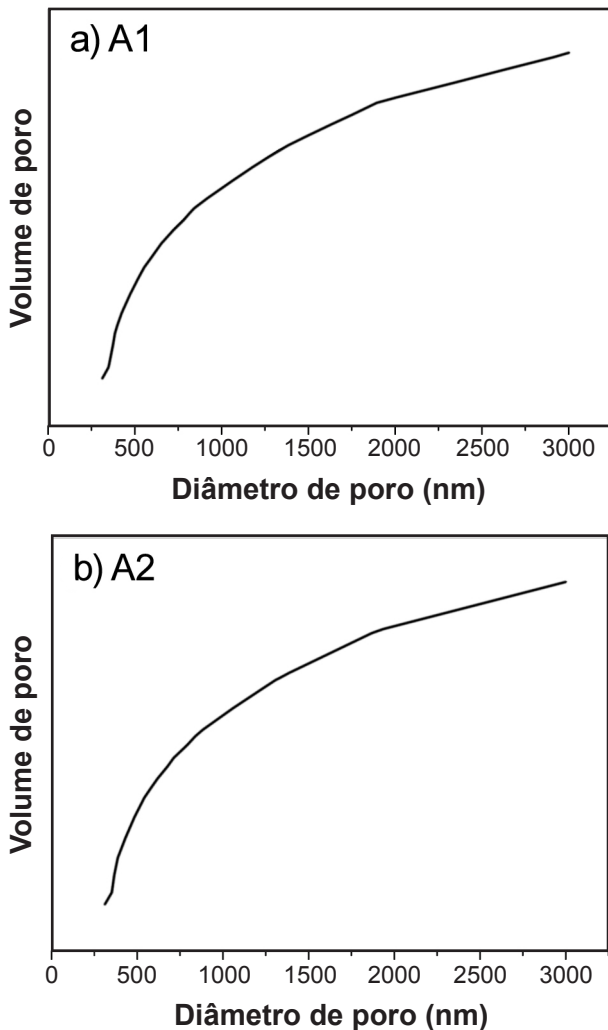


Figura 4: Perfis gráficos da distribuição dos diâmetros dos poros para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 4: Graphic profiles of the distribution of pore diameters for the samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

3 e pelos dados apresentados na Tabela III.

Na Fig. 5 estão apresentados os perfis gráficos da distribuição de tamanhos de aglomerados de partículas das amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini. Por meio destas curvas é possível observar que estas amostras de catalisadores analisadas apresentam perfis gráficos semelhantes. No entanto, a amostra A1, que possui a menor concentração de CuO, apresenta um menor diâmetro mediano $D_{50\%}$ de aglomerados de partículas. Desta forma, pode-se deduzir que a capacidade de aglomeração de partículas destes materiais a base de CuO/CeO₂ é diretamente proporcional ao valor da concentração de CuO inserida em suas estruturas.

O estudo do comportamento granulométrico de materiais compostos por óxidos individuais ou misturados pode levar a determinação de um comportamento granulométrico adequado para ser utilizado como parâmetro de controle, de acordo com os elementos ou substâncias que constituem o material e com as condições de obtenção dos mesmos [14];

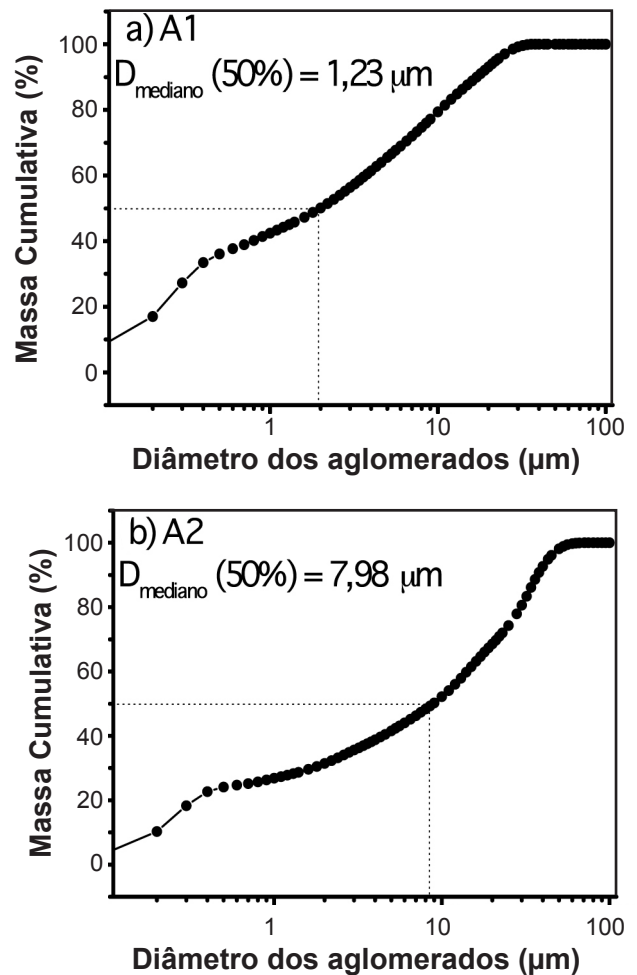


Figura 5: Perfis gráficos da distribuição de tamanho de aglomerados de partículas das amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 5: Graphic profiles of distribution of agglomerated particles size of samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

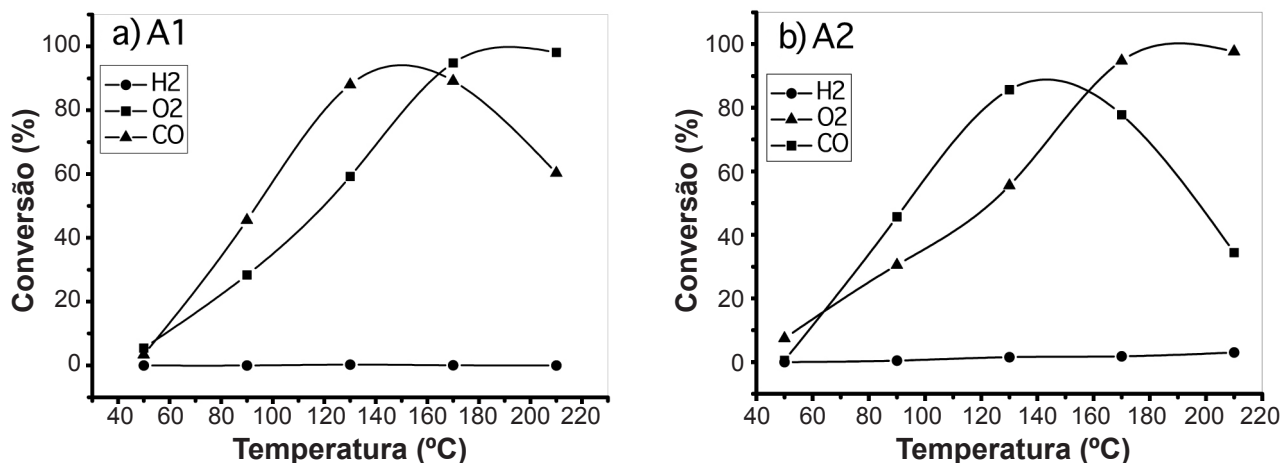


Figura 6: Conversão do CO em função da temperatura reacional para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 6: Conversion of CO as a function of reaction temperature for the samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

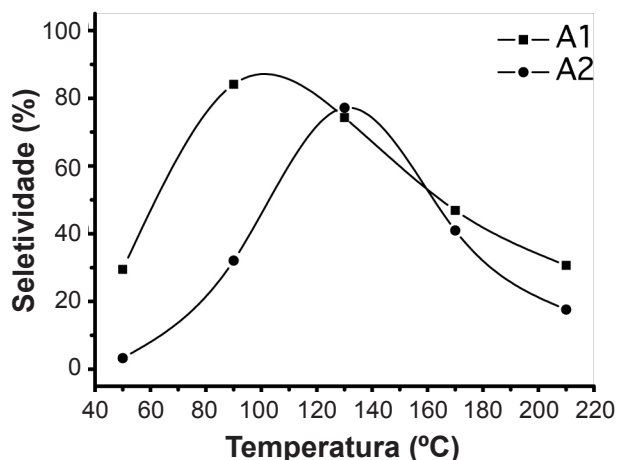


Figura 7: Seletividade em função da temperatura reacional para as amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 sintetizadas pelo método Pechini.

[Figure 7: Selectivity as a function of reaction temperature for the samples A1 and A2 of ceramic catalysts synthesized by the Pechini method.]

uma análise detalhada deste comportamento pode garantir a obtenção de produtos mais uniformes e padronizados.

De acordo com a análise termogravimétrica realizada nas amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 entre 25 e 1000 °C, estas amostras não apresentaram perda de massa em toda a faixa de temperatura estudada. A etapa de calcinação a 700 °C experimentada por estas amostras durante as suas sínteses certamente foi suficiente para eliminar toda a concentração de matéria orgânica ou umidade, por esta razão, estas amostras mantiveram-se inertes a perda de massa durante a análise termogravimétrica.

Na Fig. 6 a conversão do CO está apresentada por meio dos perfis gráficos das atividades catalíticas das amostras A1 e A2 em função da temperatura reacional.

As amostras A1 e A2 apresentam perfis gráficos de suas

atividades muito semelhantes, inclusive atingindo valores de percentual máximo de atividade muito próximos. A amostra A1 apresentou o valor de 89,2% como percentual máximo de atividade, enquanto que a amostra A2 apresentou o valor de 85,6%. Outra semelhança entre as duas amostras é que, em ambos os casos, os valores máximos de conversão do CO aconteceu na faixa de temperatura entre 120 e 180 °C. Mesmo considerando as performances catalíticas semelhantes destas amostras, observa-se que a amostra A1 que contém menor concentração de CuO apresentou percentuais mais elevados de conversão do CO, sendo assim, pode-se afirmar que não são necessários valores de concentração de CuO muito elevados para se atingir elevados percentuais de conversão de CO. Essa constatação é interessante sob o ponto de vista econômico. Pesquisas sobre a oxidação preferencial do CO sobre CuO-CeO₂ e CuO/CeO₂-TiO₂ também concluíram que diminuições do teor metálico da espécie ativa leva a aumentos na taxa de conversão do CO [15, 16].

Na Fig. 7 estão apresentadas as seletividades das amostras de catalisadores cerâmicos A1 e A2 em função das temperaturas reacionais. A amostra A1 apresenta-se mais seletiva, isto é, apresenta maiores valores percentuais de seletividade e em uma maior faixa de valores de temperatura reacional.

CONCLUSÕES

O método Pechini mostrou ser eficaz para a preparação de catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO₂ sem a necessidade de uma etapa de impregnação de espécie ativa catalítica. O método de Rietveld mostrou ser útil para quantificar e caracterizar as fases que compõem as estruturas dos materiais cerâmicos catalíticos desenvolvidos, além de estabelecer que o limite de solubilidade do CuO na matriz hospedeira do CeO₂ permite que uma concentração de CuO com valor inferior ou igual a 0,1 mol seja introduzida na estrutura desta matriz hospedeira sem provocar a formação de uma fase segregada, empregando-se o método de síntese

Pechini. As análises morfológicas e textural realizadas nas amostras de catalisadores cerâmicos revelaram que as amostras apresentam estrutura porosa formada por ilhas de aglomerados de partículas e que essas estruturas atômicas possuem dimensões predominantemente macroporosas. O teste catalítico na reação de oxidação preferencial do CO, PROX-CO, mostrou que entre a amostra de catalisador que continha 0,1 mol de CuO e a outra que continha 0,5 mol do mesmo óxido, a primeira apresentou melhor desempenho catalítico, isto é, apresentou valores percentuais mais elevados para a conversão do CO além de apresentar maior seletividade ao CO durante a reação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ANP/PRH-25 pelo financiamento e suporte destinados a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Qiang, W. Meiling, L. Yuan, B. Xue, *Mesoporous CeO₂-supported Co₃O₄ catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases*, Chinese J. Catalysis **28**, 11(2007) 953-957.
- [2] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO₂ catalysts*, Catalysis Today **93-95** (2004) 191-198.
- [3] G. Sedmark, S. Hocevar, J. Levec, *Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst*, J. Catalysis **222** (2004) 87-99.
- [4] Y. Liu, Q. Fu, M. F. Stephanopoulos, *Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts*, Catalysis Today **93-95** (2004) 241-246.
- [5] A. Wolf, F. Schuth, *A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts*, Appl. Catalysis A: General **226** (2002) 1-13.
- [6] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Adsorption and reaction of CO on CuO-CeO₂ catalysts prepared by the combustion method*, Catalysis Lett. **116** (2007) 15-22.
- [7] P. K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A. M. Lane, *Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu-Ce-Al catalysts*, J. Power Sources **147** (2005) 178-183.
- [8] R. Prasad, G. Rattan, *Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review*, Bull. Chem. Reaction Eng. & Catalysis **5**, 1(2010) 7-30.
- [9] M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor*, U.S. Patent 3,330,697 (July 11, 1967).
- [10] P.A. Lessing, *Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors*, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**, 5 (1989) 1002-1008.
- [11] L. S. Neiva, E. Leal, A. C. F. M. Costa, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, L. Gama, *Evaluation of the Cu doping effects in CeO₂ catalytic supports obtained by combustion reaction*, Mater. Sci. Forum **660-661** (2010) 899-903.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, IUPAC Recommendations **57**, 4 (1985) 603.
- [13] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, *Catálise heterogênea*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal (1987).
- [14] R. H. C. Lima, M. M. T. Moreno, *Uso da distribuição granulométrica como parâmetro de controle na elaboração da massa cerâmica de composição binária*, Cerâmica Industrial **14**, 5-6 (2009) 34-38.
- [15] C. G. Maciel, J. M. Assaf, *Estudo da Reação de Oxidação Preferencial do CO sobre o Sistema CuO/CeO₂-TiO₂*, Química Nova **33**, 9 (2010) 1910-1914.
- [16] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Ioannides, *PROX reaction over CuO-CeO₂ catalyst with reformat gas containing methanol*, Catalysis Comm. **9** (2008) 1656-1660. (Rec. 01/12/2011, Ac. 30/03/2012)