

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ANÓDICOS A BASE DE ÓXIDOS
MISTOS PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Liana Franco Padilha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D. Sc.

Prof. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2007

PADILHA, LIANA FRANCO

Desenvolvimento de Catalisadores
Anódicos a base de Óxidos Mistos
para a Oxidação Parcial do Metano
[Rio de Janeiro] 2007

VII, 99.p 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.
Engenharia Química, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Catálise heterogênea
2. Síntese e caracterização de catalisadores óxidos mistos
3. Reação de oxidação parcial do metano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre esteve guiando meus passos através dos conselhos de pessoas boas vindos na hora certa.

Agradeço grandemente ao Prof. Schmal por ter acreditado em mim, me dado coragem nas horas em que tudo parecia dar errado e principalmente pelo apoio no término desta dissertação. Ao Prof. Victor pelo apoio, atenção, orientação e facilidades técnicas.

Aos técnicos do NUCAT anexo, Célio e Ayr pela ajuda na unidade cromatográfica e pela paciência em resolver os vários problemas desta. Aos técnicos do bloco I: Anacleto pela paciência e disponibilidade em realizar e *repetir* as várias análises que lhe pedi; ao Ricardo pelas análises de TG; à Sônia pela ajuda com as análises de MEV e Carlos André pelos resultados de DRX.

As pesquisadoras Dora, Isabela e Elisa pela grande orientação e disponibilidade para ajudar no que fosse preciso. Aos meus colegas de trabalho André, Silvia, Érika, Crisóstomo e Wagner pelas explicações e discussões de artigos.

A minha amiga Radha, grande incentivadora, sempre me apoiando e orientando em todos os aspectos, além de ter sido meu porto seguro nos momentos de dificuldade.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que conheci nestes anos de estudos no PEQ, alguns se tornaram amigos, muitos foram companheiros e com certeza todos me deixaram grandes ensinamentos.

Agradeço as Indústrias Químicas Taubaté – IQT, em especial ao Wlamir e Flávio que abdicaram de vários dias do meu trabalho junto à empresa para que esta dissertação pudesse ser concluída.

Por fim, agradeço aos meus pais e minhas irmãs que, mesmo a distância, sempre estiveram presentes apoiando minhas escolhas e me ajudando a alcançar meus objetivos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ANÓDICOS A BASE DE ÓXIDOS
MISTOS PARA A OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Liana Franco Padilha

Outubro/2007

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

O desenvolvimento de anodos para SOFC's requer um material catalítico capaz de transformar o metano diretamente em hidrogênio gerando energia elétrica, além de apresentar boa condutividade eletrônica. Nesse contexto, foram preparados óxidos de CeO_2 e ZrO_2 e óxidos mistos de CuCe , CeZr e CuZr . Estes materiais foram caracterizados quanto à estrutura e morfologia usando técnicas de DRX *in situ* com diferentes pré-tratamentos. Ao mesmo tempo foram caracterizados os sítios superficiais, usando TPD de NO com diferentes pré-tratamentos. Os catalisadores foram testados na oxidação parcial do metano variando-se a temperatura, tempo e condições de pré-tratamento. Os resultados mostraram que soluções sólidas ou óxidos mistos bem definidos foram formados, indicando vacâncias nos óxidos mistos e propriedades oxi-redutoras. Nos catalisadores CuCe e ZrO_2 observou-se em torno de 700-800⁰C produção incomum de etileno, sugerindo o acoplamento oxidativo do CH_4 . Este resultado é importante, já que a produção de etileno é da ordem de 80%. Nos catalisadores CuZr e CeZr observou-se formação de H_2 entre 500-600⁰C, sendo a metade da composição de equilíbrio químico já em baixas conversões e portanto longe do equilíbrio termodinâmico. A formação de H_2 se manteve constante num grande intervalo de temperatura. Este fato é importante para aplicação em célula a combustível.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M. Sc.)

DEVELOPMENT OF ANODES CATALYSTS BASED OF OXIDES COMPOUNDS TO
METHANE PARCIAL OXIDATION

Liana Franco Padilha

October/2007

Advisors: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The development of anodes to SOFC's requires a catalytic material capable to convert methane directly into hydrogen, supplying electric energy, and yet possessing a good electronic conductivity. In this context, the oxides CeO_2 e ZrO_2 and compounds oxides CuCe , CeZr e CuZr were prepared. The structure and morphology of these materials were characterized using XRD in situ with different pre-treatments. At the same time, were evaluated the superficial catalytic sites using TPD of NO with different pre-treatments. The catalysts were tested at the methane partial oxidation reaction varying the temperature, time and pre-treatment conditions. The results showed that solid solutions or compounds oxides well defined were formed, suggesting the presence of vacancies and oxi-reducers properties. In the catalysts CuCe and ZrO_2 were observed uncommon production of ethylene between $700\text{-}800^\circ\text{C}$, suggesting methane oxidative coupling. These results are very important since the ethylene production is in the order of 80%. In the catalysts CuZr and CeZr , the formation of H_2 was observed in the range of $500\text{-}600^\circ\text{C}$, half part of the equilibrium composition in low conversions, therefore very far from the thermodynamic equilibrium. The presence of H_2 was constant in a wide temperature range, however mainly with lower CO and hydrocarbons concentrations. This fact is very important to fuel cells applications.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO.....	1
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1.	Células do tipo SOFC	11
II.2.	Seleção de materiais alternativos para anodos da SOFC	15
II.2.1.	Catalisador de CuCe	15
II.2.2.	Catalisador de CuCe	20
II.2.3.	Catalisador de CeZr	24
II.2.4.	Catalisador de CuZr	26
II.3.	Reações do Metano.....	28
II.3.1.	Efeito da relação CH ₄ /O ₂	31
II.3.2.	Efeito da temperatura de reação.....	32
II.3.3.	Efeito do tipo de catalisador	32
III.	METODOLOGIA	34
III.1.	Preparação dos catalisadores	34
III.2.	Caracterização dos catalisadores.....	36
III.2.1.	Determinação das propriedades texturais	36
III.2.2.	Fluorescência de Raios-X (FRX)	36
III.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
III.2.4.	Redução à Temperatura Programada (TPR).....	37
III.2.5.	Difração de Raios-X (DRX)	37
III.2.6.	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	38
III.2.7.	Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	38
III.3.	TESTES CATALÍTICOS	40
III.3.1.	Pré-Tratamento	41
IV.	RESULTADOS	42
IV.1.	Caracterização dos catalisadores	42
IV.1.1.	Propriedades Físicas	42
IV.1.2.	Fluorescência de Raios-X (FRX)	48
IV.1.3.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	49
IV.1.4.	Difração de Raios-X (DRX).....	51
	Sistema CuCe.....	51
	Sistema CuZr	58
	Sistema CeZr	61
IV.1.5.	Redução a Temperatura Programada (TPR).....	62
	Sistema CuCe.....	62
	Sistema CuZr	64
	Sistema CeZr	65
IV.1.6.	Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	66
IV.1.7.	TPD de NO.....	69

Amostra de CuCe	69
Amostra de CeO ₂	72
Amostra de CuZr.....	73
Amostra de ZrO ₂	74
Amostra de CeZr _(a)	75
IV.2. Testes Catalíticos.....	77
IV.2.1. Reação de Oxidação Parcial do Metano.....	77
Equilíbrio Termodinâmico	77
IV.2.2. Efeito da temperatura.....	78
Atividade	78
Composição	80
<input type="checkbox"/> Catalisador CuCe.....	80
<input type="checkbox"/> Catalisador de CuZr	82
<input type="checkbox"/> Catalisador de CeZr	84
<input type="checkbox"/> Catalisador de ZrO ₂	85
IV.2.3. Efeito do tempo	86
V. DISCUSSÃO.....	88
VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FINAIS	91
VI.1. Conclusões.....	91
VI.2. Sugestões finais	92
VII. BIBLIOGRAFIA.....	93

I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a humanidade tem se preocupado amplamente com a poluição ambiental devido aos problemas gerados pelo desenvolvimento econômico baseado na indústria do petróleo. Além disso, sabe-se que esta fonte de energia não é renovável e se esgotará nos próximos 50 anos, mas o efeito já é sentido nos dias de hoje com o crescente aumento do preço do barril de petróleo.

As altas emissões de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis têm gerado sérios problemas ambientais como o aquecimento global, a chuva ácida e o efeito estufa. Neste contexto, os governos estão controlando e restringindo cada vez mais a emissão de poluentes na atmosfera. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) americana tem regulamentado os limites máximos para emissão de gases poluentes em automóveis e caminhões com o intuito de aumentar os esforços das indústrias automobilísticas para construir motores com emissões mínimas.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) também estipulou limites máximos para emissão de gases poluentes juntamente com prazos para serem atingidos. Estima-se que um carro movido à gasolina emite 0,85g/km de NO_x , sendo 7 vezes maior que o máximo estipulado pelo CONAMA para entrar em vigor a partir de 2009 (RESOLUÇÃO CONAMA N° 18, de 6 de maio de 1986).

Dessa forma, têm-se buscado por fontes alternativas de energia que, além de não poluir o meio ambiente, são renováveis. Exemplos de fontes renováveis incluem a energia solar (painel solar, célula fotovoltaica), a energia eólica (turbina eólica, cata-vento), a energia hídrica (roda d'água, turbina aquática) e a biomassa (matéria de origem vegetal). Outra fonte renovável que têm recebido grande atenção da comunidade científica é a utilização de H_2 para geração de energia através de células a combustível. Estes sistemas possuem praticamente emissão zero de poluentes e podem ser empregados tanto em aplicações móveis como estacionárias.

O primeiro veículo de demonstração, usando a tecnologia de células a combustível foi um ônibus de 9,75 m de comprimento, rodado pela Ballard em 1993. O "New Electric Bus" ou NEBUS da DaimlerChrysler completou o serviço regular em uma linha especial no centro da cidade de Hamburgo, para demonstrar seu desempenho em condições reais de serviço, para a empresa Hamburger Hochbahn AG. A DaimlerChrysler também está testando o NEBUS nas ruas de Stuttgart, Alemanha. As primeiras versões comerciais protótipo do NEBUS espera-se que estejam disponíveis para provas em frotas dentro de um ano. Demonstrações estão sendo consideradas para o México e o Brasil (FUEL CELLS 2000).

Existem muitos usos para as células a combustível além de fornecer energia para ônibus, elas também estão sendo estudadas para utilização em barcos, trens, aviões, scooters e também bicicletas. As grandes montadoras já possuem seu protótipo de automóvel movido a células a combustível sendo testados e investimentos consideráveis estão sendo feitos para a redução de custos.

As aplicações são as mais diversas como, por exemplo, máquinas para a colheita da uva, aspiradores e sinalização de estradas. Células a combustível em miniatura estão sendo testadas em telefones celulares, laptops e equipamentos eletrônicos portáteis, estão a caminho nos mercados. As aplicações estacionárias também estão bastante desenvolvidas, sendo testadas em hospitais, centrais de cartões de crédito, delegacias de polícia e bancos nos países desenvolvidos. Plantas de tratamento de águas residuais e aterros sanitários, também estão usando células a combustível para converter o gás metano que produzem e gerar eletricidade.

No Brasil, os institutos de pesquisa juntamente com as universidades possuem diversos projetos visando o estudo e o incremento tecnológico de células a combustível para a produção de eletricidade, como forma de buscar fontes alternativas de geração de energia não poluente e que sejam renováveis.

Apesar de todos estes esforços, ainda existem diversas questões a serem desenvolvidas. Os principais componentes das células a combustível (anodo, catodo, eletrólito e interconectores) utilizados atualmente são caros e sua durabilidade é pequena. Além disso, a obtenção mais atrativa do H₂ em grande escala no mundo é a partir da reforma a vapor de combustíveis fósseis, principalmente o metano. Dessa forma a esgotabilidade e a poluição ambiental entram em cena novamente.

A reforma a vapor do metano (gás natural) produz uma mistura de H₂ e CO na relação H₂/CO = 3 (PEÑA et al., 1996). O monóxido de carbono deve ser eliminado para utilização em células a combustível de baixas temperaturas (0 – 200°C), pois pode envenenar os componentes desta. Os processos atuais de remoção do CO ainda têm dificuldades para se atingir os limites mínimos necessários para não causar envenenamento.

Por outro lado, células a combustível que utilizam temperaturas elevadas (800 – 1000°C) podem ser alimentadas com outros tipos de combustíveis; como por exemplo, metano, metanol, hidrocarbonetos mais pesados; por não apresentarem problemas de envenenamento, pois o CO também pode ser convertido em energia. Entretanto, alguns problemas estruturais, bem como a necessidade de novos materiais que possam operar em temperaturas intermediárias (500 – 700°C), ainda estimulam as pesquisas para viabilizar a ampla utilização destas células a combustível.

Portanto, existem muitos desenvolvimentos a serem realizados para produzir células a combustível de forma economicamente atrativa.

Este trabalho se propõe a estudar a obtenção de materiais a serem empregados como catalisadores no anodo de células a combustível de temperaturas intermediárias utilizando o metano como combustível. Para tanto foram sintetizados catalisadores não estequiométricos à base de Cu, Ce e Zr através da co-precipitação, com a finalidade de obter uma solução sólida destes compostos e empregá-los na oxidação parcial do metano (POM).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As células a combustível são células galvânicas que convertem energia química de uma reação em energia elétrica por meio de corrente iônica. Existem diversos tipos de células a combustível sendo classificadas pelo tipo de eletrólito e conseqüentemente pela temperatura de operação como será apresentado posteriormente. A estrutura básica das células a combustível é igual para todos os tipos, consistindo de dois eletrodos separados por um eletrólito os quais são conectados a um circuito externo. Os eletrodos são expostos a fluxos de gás ou líquido para serem alimentados com combustível ou oxidante (por exemplo, hidrogênio ou oxigênio). Os eletrodos devem ser permeáveis ao gás ou ao líquido e, portanto devem possuir uma estrutura porosa. A estrutura e a forma da difusão gasosa nos eletrodos são complexas e necessitam de consideráveis otimizações para aplicações práticas (CARRETE et al., 2001).

Comumente é encontrado na literatura que as células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot, ou é mais eficiente que as máquinas térmicas, pois não estão sujeitas a segunda lei da termodinâmica (ARMOR et al., 1999; PEÑA et al., 1996 e FUEL CELL HANDBOOK, 1998).

Entretanto, esse conceito é um tanto precipitado, sendo mais satisfatório entender as diferenças de eficiência teórica entre as células a combustível e as máquinas térmicas pelo fato de que se compararmos a mesma eficiência de máquina, a primeira não é limitada pela temperatura como a segunda. Este grau de liberdade da célula a combustível provê um grande benefício, pois, quando se tenta atingir uma eficiência mais alta, a temperatura não é fator limitante (FUEL CELL HANDBOOK, 1998).

Essa vantagem das células a combustível depende, entretanto, de como os combustíveis que serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio e dióxido de carbono (CARRETE et al., 2001).

Um esquema básico dos componentes de uma célula a combustível pode ser visualizado na Figura 1.

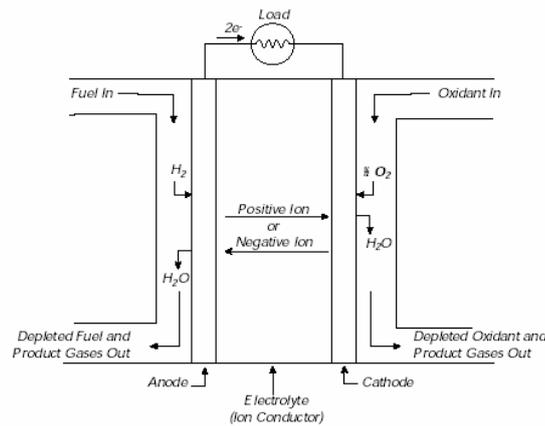


Figura 1. Esquema básico de uma célula a combustível (FUEL CELL HANDBOOK, 1998).

Nota-se pela Figura 1 que a espécie de íon transportado pode diferir, influenciando o local de produção e remoção da água. O íon que será conduzido pelo eletrólito pode ser tanto positivo ou negativo dependendo do tipo de célula. Se o íon condutor for positivo, o combustível (usualmente hidrogênio) passará na superfície do anodo gerando energia elétrica pela oxidação eletroquímica do combustível. No caso de íon condutor negativo, o oxidante, normalmente oxigênio, passará pelo catodo gerando energia elétrica pela redução eletroquímica deste.

Teoricamente qualquer substância capaz de ser oxidada quimicamente pode ser alimentada ao anodo da célula. Da mesma maneira, o oxidante pode ser qualquer fluido que pode ser reduzido na taxa requerida. O gás hidrogênio foi escolhido num primeiro momento devido à sua alta atividade; por ser produzido a partir de hidrocarbonetos para aplicações terrestres e por causa da sua alta densidade de energia quando estocado criogenicamente para aplicações em espaços reduzidos como no espaço. O oxigênio, da mesma maneira, é normalmente utilizado como oxidante por ser obtido facilmente e economicamente viável do ar atmosférico para aplicações terrestres e, novamente, por ser armazenado em ambientes pequenos (FUEL CELL HANDBOOK, 1998).

A natureza desta interface tem um papel crítico no desempenho da célula a combustível, como citado anteriormente. Os gases reagentes se difundem através de um filme eletrólito fino que “molha” os poros do eletrodo e reage eletroquimicamente nesta superfície. Se o eletrodo poroso contém uma quantidade excessiva de eletrólito, a passagem dos gases reagentes por ele pode ser restringida e desta maneira reduzir a performance eletroquímica do eletrodo poroso. Assim, um balanço cuidadoso deve ser mantido entre o eletrodo, eletrólito e a fase gasosa na estrutura porosa (FUEL CELL HANDBOOK, 1998).

Muitas das pesquisas tecnológicas recentes estão preocupadas em diminuir a espessura dos componentes da célula enquanto melhoram a estrutura do eletrodo e eletrólito, com o objetivo de obter performances mais elevadas e estáveis com custo reduzido.

Para a PEMFC o hidrogênio é alimentado ao anodo da célula sendo oxidado por um catalisador separando-se em um próton e em um elétron, os quais tomam diferentes caminhos até o catodo. O próton passa através do eletrólito o qual não pode ser permeável ao gás alimentado. Os elétrons criam uma corrente separada que pode ser utilizada antes que regressem ao catodo, para reunir-se novamente com o hidrogênio e o oxigênio em uma molécula de água (PARK et al., 2000; ARMOR et al., 1999 e CARRETE et al., 2001). Esta pode ser formada no anodo se o tipo de eletrólito utilizado for permeável ao íon oxigênio (ou carbonato) como é o caso das células a combustível de alta temperatura (CARRETE et al., 2001).

As células a combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e conseqüentemente quanto à temperatura de operação (WENDT et al., 2000 e FUEL CELLS 2000). Destacam-se dois grupos principais:

As células de alta temperatura de operação:

- Célula a carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ – eutético a 700 °C;
- Células cerâmicas (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell), ZrO_2 estabilizadas com Y_2O_3 a 900 °C.

As células de baixa temperatura de operação:

- Células alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell), KOH a 80 °C;
- Células a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), atualmente membrana Nafion a 80 °C;
- Célula a ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), 103% em massa de H_3PO_4 a 200 °C.

Uma exceção dessa classificação consiste na DMFC (direct methanol fuel cell) onde o combustível metanol é alimentado diretamente no anodo. Na tabela 1 podem ser visualizados os tipos de células a combustível que estão sendo utilizadas e desenvolvidas (CARRETE et al., 2001).

Tabela 1. Tipos de célula a combustível (adaptado de CARRETE et al., 2001).

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. de Operação (°C)	<100	60 – 120	60 – 120	160 – 220	600 – 800	800 – 1000 (pode ser usada temp. baixas: 500 – 700)
Reação no anodo	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reação no catodo	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicação	Transporte, Espaço, Militar e Sistema de estocagem de energia			Sistemas de potência estacionários para geração de calor e energia	Sistemas de potência estacionários para geração de calor e energia e transporte (trens, barcos, etc.)	
Potência fornecida	Plantas modulares pequenas 5 – 150kW	Plantas modulares pequenas 5 – 250kW	Plantas peq. 5kW	Plantas pequenas a médias 50kW – 11MW	Pequenas plantas de força 100kW – 2MW	Pequenas plantas de força 100 – 250kW
Carga do íon condutor no eletrólito	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}

Para se avaliar o conceito final de uma célula a combustível é necessário adotar critérios relacionados à performance e custos da mesma. Potências típicas para uma célula unitária estão entre $0,5 \text{ W.m}^{-2}$ com uma voltagem de $0,7 \text{ V}$ e $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$

com 85% de conversão. Esses valores diminuirão para múltiplas células devido às perdas resistivas. Nenhuma especificação acima é realista para altas densidades de potência, sendo improvável atingi-las na prática e em qualquer caso quando é adicionada a variável térmica (STEELE et al., 1996).

Assim, na maioria das aplicações é necessário um conjunto de células combinadas em paralelo formando um empilhamento (stack). Para tanto se faz necessário uma série de equipamentos (processamento do combustível, acondicionamento da energia, recuperação do calor, sistema de refrigeração, etc.) para operar o sistema e controlar os parâmetros importantes para garantir o abastecimento de combustível e oxidante (WENDT et al., 2002 e FUEL CELL 2000). Os "stacks" podem ainda ser combinados em módulos sendo utilizadas em qualquer aplicação.

Utiliza-se a denominada placa bipolar (interconector) que separa o anodo de uma célula do catodo da célula seguinte. Estas placas (óxidos de terras raras com a estrutura perovskita) devem ser estáveis quimicamente, ser boas condutoras de eletricidade e resistir ao ataque químico do eletrólito. As unidades de célula são normalmente dispostas verticalmente como mostra a Figura 2 (WENDT et al., 2002).

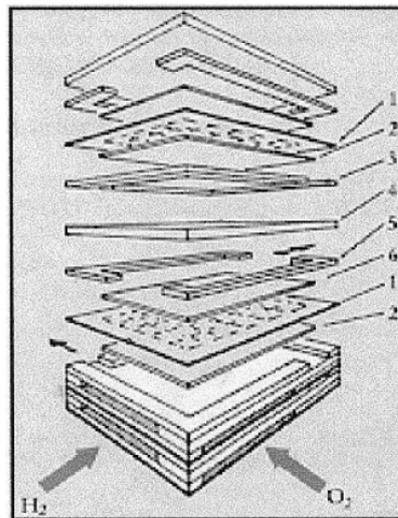


Figura 2. Montagem de um empilhamento de unidades de células a combustível: (1) Placa bipolar, (2) catodo, (3) moldura do catodo, (4) eletrólito, (5) moldura do anodo e (6) anodo.

O principal combustível para células a combustível é o hidrogênio, porém a sua obtenção e armazenamento dificultam sua utilização. O hidrogênio tem sido estocado em materiais como nanotubos, fibras de carbono, metais híbridos e uma variedade de compostos químicos. Álcoois e hidrocarbonetos como o metanol e o gás metano têm

sido uma opção para estocar hidrogênio. Alguns álcoois/hidrocarbonetos podem fornecer uma mistura rica em hidrogênio através da sua reforma através de diferentes processos. As formas mais comuns de obter hidrogênio consistem na oxidação parcial, na reforma catalítica a vapor e na reforma autotérmica. O hidrogênio também é gerado como subproduto da obtenção de gás cloro (Cl_2) a partir de cloreto de sódio (NaCl). Um esquema geral da produção de hidrogênio pode ser visualizado na Figura 3. (CARRETE et al., 2001).

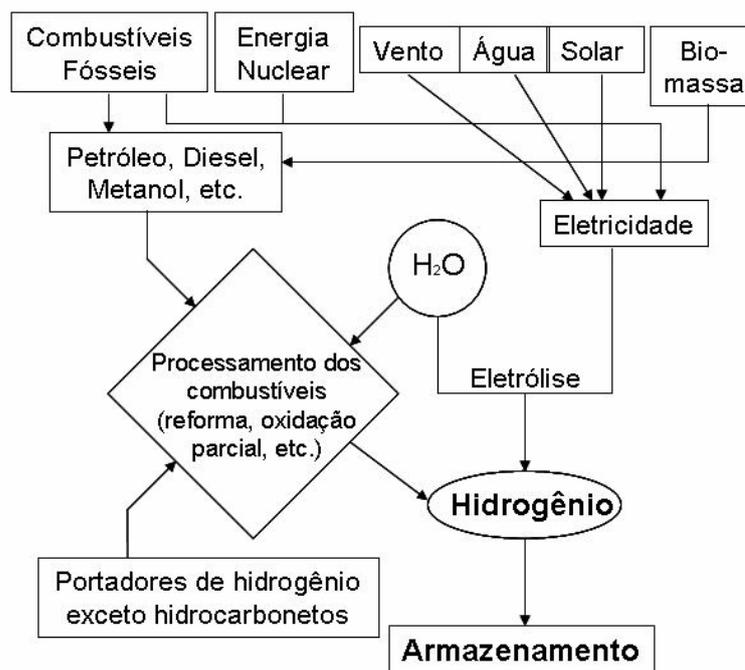


Figura 3. Rotas de produção possíveis do hidrogênio (adaptado de CARRETE et al., 2001).

Outra abordagem amplamente estudada é a oxidação eletroquímica direta de hidrocarbonetos secos para gerar energia elétrica com um grande potencial de acelerar o uso de células a combustível nos transportes e distribuição de energia (STEELE et al., 1999). O metano tem sido oxidado eletroquimicamente com sucesso, mas a suscetibilidade para a formação de carbono a partir de outros hidrocarbonetos que podem estar presentes ou as pobres densidades de potência tem impossibilitado a aplicação deste combustível em aplicações práticas (ROSS et al., 1996; PEÑA et al., 1996 e CARRETE et al., 2001). PARK et al., 2000 apresentaram a oxidação eletroquímica direta de vários hidrocarbonetos (metano, etano, 1-buteno, n-butano e tolueno) utilizando uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) a temperaturas de 700 e 800 °C com um anodo composto por cobre e céria (ou céria dopada com samária). Foi demonstrado que os produtos finais da oxidação são CO_2 e água e que

densidades de potências razoáveis podem ser alcançadas. A observação que a célula a combustível de óxido sólido pode operar com hidrocarbonetos secos, incluindo combustíveis líquidos, SEM reforma, sugere que este tipo de células poderia prover uma alternativa às tecnologias de células a combustível baseadas em hidrogênio (PARK et al., 2000).

Um sistema de células a combustível que inclui um “reformador de combustível” pode usar o hidrogênio contido em qualquer combustível – desde o gás natural até o metanol, inclusive a gasolina. Já que a célula a combustível depende da química e não da combustão, as emissões de um sistema deste tipo seriam muito menores que os processos de combustão a partir de combustíveis mais limpos (WENDT et al., 2000). Na Figura 4 é mostrado um diagramas de blocos do processo de reforma de um combustível primário (para a obtenção de hidrogênio) associado a um sistema de célula a combustível, bem como, a inclusão de uma etapa adicional (PROX – oxidação seletiva de CO) de purificação do gás para células PEMFC.

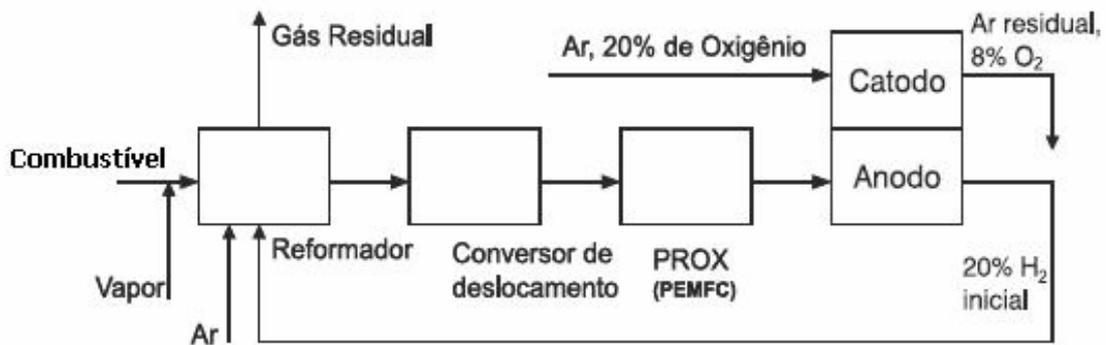


Figura 4. Diagrama de blocos de um sistema de reforma do gás natural em células a combustível do tipo PEMFC.

Células a combustível de altas temperaturas (MCFC e SOFC) possuem energia suficiente para que a reforma do combustível ocorra dentro da célula, processo este comumente chamado de “reforma interna”. A Figura 5 apresenta um diagrama do sistema de reforma interna para MCFC a partir do gás natural, onde o metano é alimentado diretamente no anodo, SEM necessidade da etapa de reforma do metano para geração de H₂ e CO seguida de limpeza utilizada na reforma externa.

alta condutividade e atividade catalítica (CARRETTE et al., 2001 e ATKINSON et al., 2004).

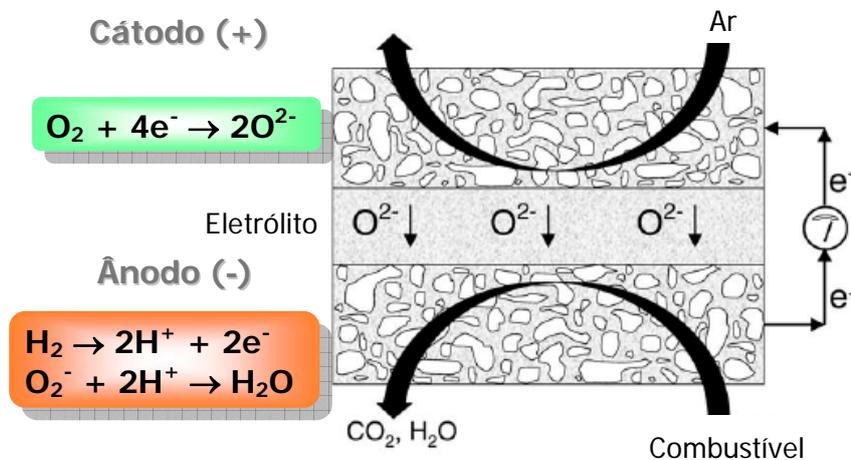


Figura 6. Diagrama do princípio de operação da célula a combustível de óxido sólido (GORTE e VOHS, 2003).

O eletrólito deve ser denso o suficiente para separar o ar que entra pelo catodo e o combustível do anodo, mas possuir alta condutividade iônica para permitir a migração dos ânions oxigênio e ser um isolante eletrônico (GORTE e VOHS, 2003). O eletrólito da SOFC normalmente utilizado é a zircônia estabilizada com Ítria (YSZ) que oferece um bom transporte dos íons óxidos enquanto bloqueia o transporte eletrônico (CARRETTE et al., 2001 e ATKINSON et al., 2004).

Os componentes da SOFC são preparados com diferentes técnicas levando-se em conta que a célula pode ser auto-suportada, ou seja, os eletrodos/eletrólito suportam a estrutura SEM a necessidade de outro substrato ser usado como suporte. Ou ainda o material empregado nos eletrodos e eletrólito pode participar do substrato que será usado como suporte (CARRETTE et al., 2001 e ATKINSON et al., 2004).

O método empregado na fabricação do anodo depende do projeto do dispositivo. No projeto planar da célula a combustível de óxido sólido há uma tendência para o uso do anodo como suporte, garantindo a estabilidade mecânica para as células unitárias. Esta configuração permite o uso de técnicas relativamente simples e de baixo custo para a conformação da célula unitária, tais como colagem de fita e calandragem de fita. Nestes métodos, uma camada do corpo verde do compósito zircônia estabilizada com ítria – óxido de níquel (YSZ-NiO) é usado como substrato para uma camada do eletrólito. A camada do compósito YSZ-NiO tem espessuras típicas entre 0,5 e 1 mm (GORTE et al., 2004).

No projeto tubular da célula a combustível, ao contrário, o anodo não tem a função de prover a estabilidade mecânica da célula unitária e uma suspensão é depositada sobre o eletrólito (CARRETTE et al., 2001). A redução do NiO pode ser feita na própria célula a combustível em um ciclo de aquecimento em atmosfera redutora antes do funcionamento do dispositivo. De fato, uma das limitações do compósito YSZ-Ni é a baixa tolerância a ciclos de oxidação e redução, que ocasionam uma variação volumétrica. Portanto, a operação de uma célula a combustível de óxido sólido deve ter procedimentos especificados para prevenir a oxidação do compósito (STEELE et al., 1996). Altas densidades de potência (1,8 MW/cm², ~ 3,5 mA/cm² a 0,5 mV) já foram obtidas para células a combustível de óxido sólido usando o anodo YSZ-Ni a 800 °C (KIM et al., 1999). Este compósito atende satisfatoriamente aos requisitos de desempenho, mas apresenta problemas de degradação para longos tempos de utilização e baixa compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com o do eletrólito, devido à alta concentração da fase metálica. Por outro lado, as altas temperaturas de operação da célula a combustível e a alta concentração metálica do compósito tornam desnecessário o uso de metais nobres no anodo (GORTE e VOHS, 2003).

Materiais cerâmicos e metálicos especiais têm sido estudados para diminuir a temperatura de operação. Porém, para temperaturas mais baixas, melhores catodos e eletrólitos mais condutíveis devem ser analisados. Eletrólitos baseados em CeO₂ são mais condutivos que YSZ e em conjunto com materiais de aço inoxidável ferrítico podem formar um modelo de SOFC atrativo (CARRETTE et al., 2001).

O anodo deve ser capaz de catalisar a reação do combustível com O²⁻ do eletrólito e conduzir os elétrons gerados desta reação para o circuito externo (GORTE e VOHS, 2003). Anodos para SOFC comumente utilizados são baseados em níquel (Ni), sendo formados por uma mistura de NiO e pequenas partículas de zircônia estabilizada com ítrio – YSZ chamada de Ni – YSZ cermet. O Ni possui o papel duplo de catalisador para a oxidação do hidrogênio e condutor de corrente elétrica, porém também catalisa a formação de filamentos de carbono a partir de hidrocarbonetos em condições redutoras (CARRETTE et al., 2001 e ATKINSON et al., 2004).

Este material tem sido adotado como anodo pela maioria das SOFC desde 1970. Entretanto o desempenho do Ni – ZrO₂ cermet é muito dependente da sua microestrutura e devido à complexidade dos possíveis mecanismos de reação poucos avanços tem sido realizados num entendimento detalhado do comportamento do anodo (STEELE et al., 1996). Além disso, a maioria dos estudos utiliza H₂/H₂O como combustível ao invés do H₂O/CH₄, o qual é mais importante tecnologicamente. Contudo, taxas de reação fenomenológicas têm sido formuladas para reforma de CH₄

em anodos de Ni-ZrO₂, e RODEGARD et al. (1995) concluíram que as taxas obtidas a 1000°C por diferentes pesquisadores estão na mesma ordem de grandeza, embora as energias de ativação calculadas exibissem diferenças significativas (0,6 – 1 eV).

Atualmente, grande parte dos esforços da pesquisa de materiais de anodo visa à obtenção de materiais para células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (TI – SOFC) e que permitam a oxidação direta de hidrocarbonetos, como o gás natural. Os compósitos à base de Ni apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre e, principalmente, à deposição de carbono na superfície do metal para combustíveis hidrocarbonetos. Esta deposição superficial de carbono leva à formação de camadas de grafite nas partículas de Ni e resulta na destruição do anodo (GORTE e VOHS, 2003 e FLORIO et al., 2004).

Para garantir a reforma completa do combustível, principalmente em temperaturas intermediárias, o cermet Ni - YSZ necessita de excesso de vapor d'água para evitar o depósito de carbono. Esta recirculação de vapor d'água no anodo causa um agravamento no desempenho e também um aumento do custo da célula a combustível (LU et al., 2003a). Uma camada de céria:íttria (CeO₂:Y₂O₃) entre o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria e o compósito Ni – YSZ já foi utilizada como catalisadora para a reforma do metano em uma célula a combustível operando a 650°C; entretanto, a temperatura de operação não deve ser elevada acima de 700°C para evitar a deposição de carbono na superfície do Ni (FLORIO et al., 2004).

Uma alternativa ao uso de compósitos como anodos de célula a combustível de óxido sólido é o uso de óxidos que apresentam condutividade mista e atividade catalítica para as reações de interesse, e que também atendam às demais exigências necessárias para este componente. Para viabilizar a oxidação direta em célula a combustível de óxido sólido é interessante o uso de óxidos condutores eletrônicos como catalisadores. O oxigênio disponível na superfície destas cerâmicas inibe a deposição de carbono nestes anodos, permitindo oxidação direta e estabilidade em longos períodos; entretanto, são relativamente baixas as densidades de potência obtidas em células que usam estes materiais (GORTE e VOHS, 2003). Diferentemente dos compósitos, nos quais a otimização do desempenho envolve um controle microestrutural e o uso de aditivos, os anodos óxidos ainda se encontram no estágio de definição de uma composição mais adequada.

Mesmo que alguns Embora anodos catalíticos para oxidação direta de hidrocarbonetos em célula a combustível de óxido sólido já tenham sido desenvolvidos, o desempenho destes anodos ainda não atinge os níveis do compósito Ni – YSZ operando com hidrogênio. Portanto, ainda é necessário melhorar as propriedades catalíticas destes anodos. Existe uma clara necessidade de estudos

fundamentais das reações catalíticas que ocorrem nos anodos da célula a combustível de óxido sólido; de fato, nem mesmo a reação de oxidação do hidrogênio nos compostos Ni – YSZ é totalmente conhecida (ATKINSON et al., 2004).

II.2. SELEÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA ANODOS DA SOFC

II.2.1. Catalisador de CuCe

O anodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível e o eletrólito. De acordo com STEELE et al. (1996) a seleção de materiais alternativos para uso em células a combustível do tipo SOFC devem seguir os seguintes critérios:

- Boa condutividade eletrônica, preferencialmente $> 10^2 \text{ s.cm}^{-1}$ para os potenciais de operação do anodo (0,7 – 0,9 v). Provavelmente o comportamento do tipo n é preferível;
- Desordenamento predominante da rede aniônica para aumentar os coeficientes de difusão e possivelmente a condutividade protônica;
- Altos valores para a cinética de troca superficial de oxigênio;
- Fabricação de filmes aderentes com problemas de processamento minimizados;
- Compatibilidade com o substrato do eletrólito sólido (expansão térmica e valores de interdifusão);
- Estabilidade no ambiente do anodo incluindo espécies gasosas como H_2 , H_2O , CO , CO_2 etc.

Antes de se considerar materiais alternativos, alguns comentários são apropriados sobre a degradação frequentemente observada em anodos de Ni-ZrO₂.

A maior desvantagem do eletrodo de Ni-ZrO₂ cermet é que este promove a quebra catalítica de hidrocarbonetos, fazendo com que carbono seja depositado em sua superfície inativando o material em temperaturas de operação intermediárias. Esta rápida deposição de carbono torna os cermets de Ni não adequados para a oxidação direta do metano entre 500 e 700°C (ATKINSON et al., 2004).

Isto ocorre, pois em temperaturas abaixo de 700°C a pressão parcial do oxigênio no compartimento do anodo poderia ser alta o bastante para formar NiO em condições típicas de operação como indicado na Figura 7.

Para contornar estas limitações foi adicionado óxido de cério no anodo, mas a temperatura de reação não pode diminuir de 700°C sem a ocorrência de deposição de carbono (ATKINSON et al., 2004).

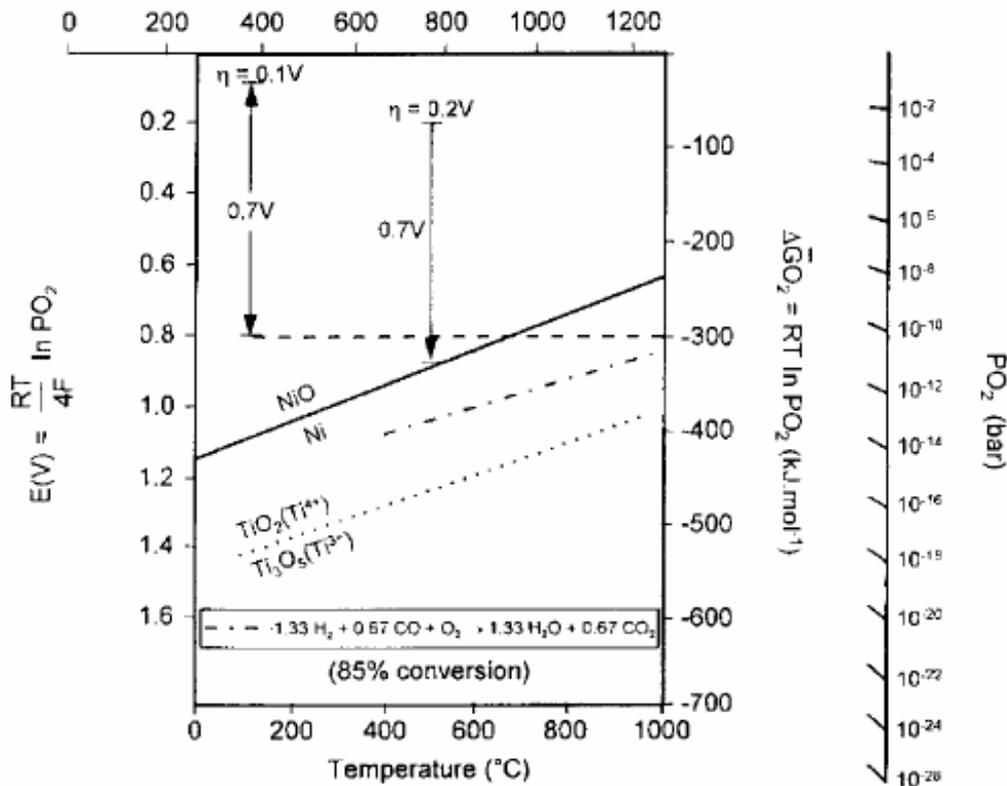


Figura 7. Energia de ativação, pressão parcial do O₂ e voltagem com relação à temperatura (STEELE et al., 1996).

Como citado anteriormente, para gases combustíveis contendo CH₄ a presença de Ni promove a formação de carbono depositado e é desejado evitar o uso deste material sempre que possível, particularmente porque NiO é formado a temperaturas abaixo de 700°C (Figura 7). Para óxidos a oxidação catalítica de hidrocarbonetos envolve o oxigênio da (lattice) rede (mecanismo Mars Van Krevelen), e existem algumas evidências que a presença de condutividade protônica pode também ativar a adsorção das moléculas de CH₄.

Um grande número de materiais óxidos tem sido examinado pelo Imperial College incluindo La_{0,8}Ca_{0,2}CrO₃, Ti_{0,97}Nb_{0,03}O₂, Mg_{0,3}Nb_{0,1}Ti_{2,6}O₅, Sm₂Ti_{1,9}Nb_{0,1}O₇ e CrTi₂O₅. Entretanto, ainda não foi possível desenvolver com esses compostos um material com fase única que seja estável no range das pressões parciais do oxigênio associado com a operação típica dos anodos e exibindo suficiente condutividade eletrônica. Valências mistas de titanatos (Ti⁴⁺/Ti³⁺) como CrTi₂O₅ exibem excelentes condutividades eletrônicas a 954°C para baixos valores de p_{o2} (<10 – 17 bar), mas forma novas fases quando a pressão parcial de oxigênio aumenta (Figura 7).

Comportamento similar pode ser esperado para composições de titanato investigadas por TAO e IRVINE (2003). Fica óbvia a dificuldade de desenvolver novos materiais óxidos com fase simples que satisfaça todos os critérios acima mencionados, então uma estratégia mais produtiva deverá ser examinar o comportamento anódico dos óxidos que são conhecidos por ativar CH_4 , e confiar na segunda fase para a função de coletor de corrente. Possíveis materiais para o papel catalítico incluem SM_2O_3 , LaYO_3 dopado, juntamente com CaTiO_3 dopado, e SrTiO_3 dopado.

A fase de condutividade eletrônica poderia ser um óxido, possivelmente um metal, e numa avaliação preliminar poderia ser incluído os carbetos (carbides), oxicarbeto, silicatos, “bondes”, particularmente para temperaturas de operação baixas ($\sim 500^\circ\text{C}$) (STEELE et al., 1996).

As pesquisas recentes têm aumentado sua atenção para materiais anódicos que possam ser empregados na oxidação direta de hidrocarbonetos, ou seja, sem a etapa de reforma dos combustíveis para CO e H_2 . A princípio, uma SOFC pode operar com qualquer combustível que seja capaz de reagir com íons óxidos fornecidos pelo eletrólito. Na prática, as altas temperaturas de operação na presença de hidrocarbonetos podem levar a formação de carbono, como citado anteriormente.

ATKINSON et al. (2004) apontaram três estratégias possíveis para oxidação direta de hidrocarbonetos. Uma delas é usar o anodo convencional (Ni-YSZ cermets), mas modificar as condições de operação da célula a combustível. Para temperaturas intermediárias, a taxa de deposição de carbono pode ser relativamente baixa para que os ânions O^{2-} que chegam ao anodo e os vapores gerados pela oxidação do metano removam o carbono depositado na medida em que ele é gerado.

Outra estratégia para desenvolver SOFC que possam operar diretamente com combustíveis de hidrocarbonetos envolve anodos feitos de cerâmica eletronicamente condutiva, que também devem ser tolerantes para formação de carbono. Desempenho razoável pode ser alcançado com uso direto de metano que usa um anodo feito de titanato de estrôncio dopado com lantânio; porém a adição de céria como dopante neste SrTiO_3 aumentou o desempenho significativamente. Performances razoáveis com metano também podem ser obtidas utilizando-se anodos de céria dopada com gadolínia. Geração de energia estável pode ser obtida a partir de metano e propano com anodos baseado em LaCrO_3 dopada com Mn, YSZ e 5% de Ni. A adição de Ni em quantidades pequenas o bastante para evitar a formação de carbono pode aumentar o desempenho dos anodos de LaCrO_3 . Desempenho similar tem sido alcançado usando Ni e Ru substituindo os cromitos de lantânio, e mais recentemente as perovskitas $(\text{La,Sr})\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ tem apresentado bons desempenhos e boa estabilidade química.

A última estratégia citada, e que será investigada nesta dissertação, é a substituição de Ni – Cermets com combinações que contenham cobre e céria. O Cu é relativamente inerte para as reações de formação de carbono que ocorrem com Ni, e operações estáveis foram observadas com uma gama bastante grande de hidrocarbonetos. Reações de pirólise em fase gasosa com anodos de Cu – YSZ ainda podem levar a formação de carbono, porém o cobre tende a formar poliaromáticos como o naftaleno e antraceno ao invés de grafite. Têm-se sugerido que os compostos aromáticos aumentam o desempenho do anodo provendo condutividade eletrônica adicional (Figura 8).

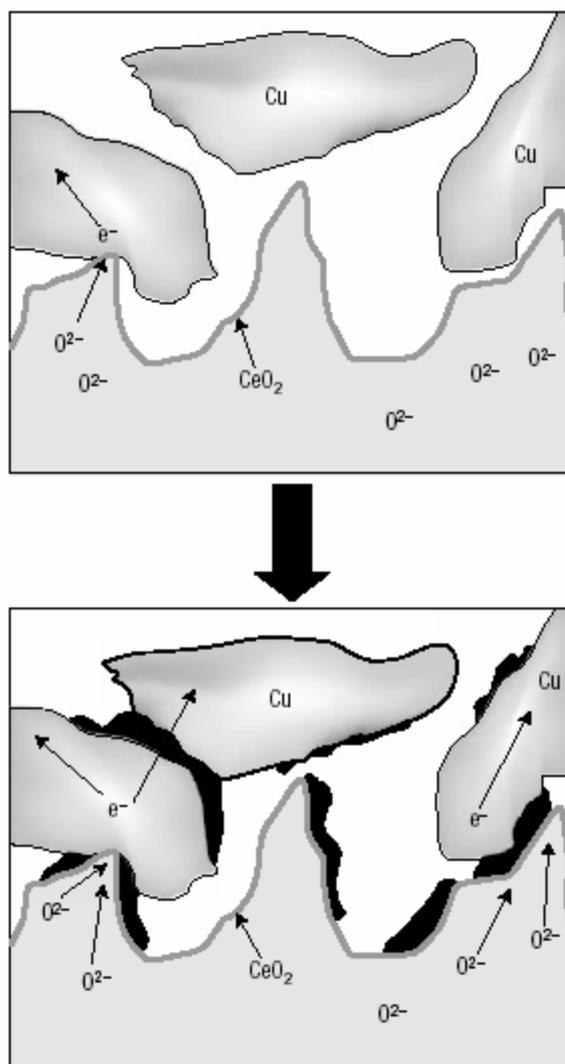


Figura 8. Esquema microestrutural de Cu/CeO₂ YSZ (ou SDC) mostrando o ganho de corrente após deposição de alcatrão pela exposição inicial ao butano sob condições operacionais (ATKINSON et al., 2004).

PARK et al. (2000), reportaram a utilização da oxidação eletroquímica direta de vários hidrocarbonetos (metano, etano, 1-buteno, n-butano e tolueno) em SOFC nas temperaturas de 700°C e 800°C utilizando anodos de cobre-céria ou samária-céria. Foi demonstrado que os produtos finais de reação são H₂O e CO₂ e que razoáveis densidades de potência podem ser atingidas. Na Figura 9 podem-se visualizar as densidades de corrente medidas em uma SOFC com anodo de Cu e Ce para o potencial de 0,4V a 700°C. Nota-se que metano, etano e 1-butano podem ser usados como combustíveis diretamente ao anodo para produzir energia elétrica.

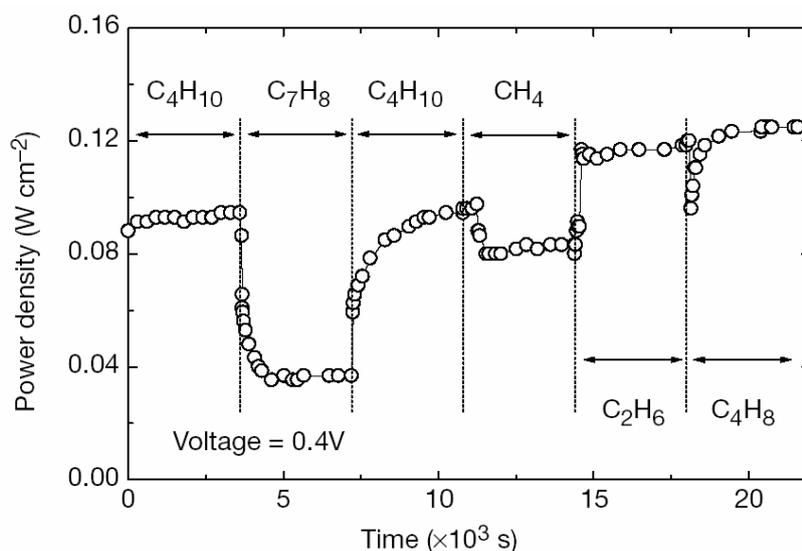


Figura 9. Efeito do tipo de combustível utilizado em células com anodos formados por Céria dopada com Cobre a 700°C na densidade de potência com o tempo (PARK et al., 2000).

LU e colaboradores (2003a e 2003b) relataram que o problema da deposição de carbono observado nos anodos à base de Ni pode ser evitado utilizando anodos de Cu – YSZ a temperaturas intermediárias.

De maneira geral, o desempenho do anodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura. Desta forma, o controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de poros é muito importante para a otimização do desempenho do material de anodo de uma célula a combustível de óxido sólido. Em termos microestruturais, o compósito deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (~ 40 vol%). A distribuição de tamanhos e a forma das partículas e dos poros devem ser otimizadas para permitir a permeação do gás combustível e evitar as

polarizações por concentração (difusão), e também para maximizar a extensão do contorno de frase tripla. Normalmente, a porosidade do anodo é obtida pela adição de formadores de poros, como grafite e amido de milho, pois apenas a redução do NiO não garante a porosidade final necessária do compósito (LEE et al, 2003).

A céria é adicionada para melhorar o desempenho do eletrodo, pois tem uma boa atividade catalítica para a oxidação do combustível, sem promover a formação de carbono. Vários trabalhos de pesquisa tentam superar as limitações do compósito Ni – YSZ desenvolvendo materiais alternativos para o anodo. Considerando os compósitos, o critério de inatividade para as reações catalíticas que resultam na deposição de carbono na superfície exclui a maior parte dos metais de transição, com exceção de Cu, Au e Ag (LU et al., 2003).

O cobre tem alta condutividade eletrônica e baixa atividade catalítica para a formação de carbono e por isso é escolhido para substituir o níquel. No entanto, o cobre apresenta algumas limitações como, por exemplo, a baixa atividade catalítica para a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e os baixos pontos de fusão do óxido de cobre e do cobre, que torna mais difícil a produção de compósitos com cobre e limita a operação da célula a combustível em temperaturas intermediárias, respectivamente (GORTE et al., 2003).

Desta forma, é necessária a funcionalização do anodo por meio da fabricação de um compósito no qual a condução eletrônica deve ser garantida pelo cobre, e um material diferente deve promover a atividade catalítica para a oxidação do combustível.

Todos os materiais discutidos acima utilizam a técnica de impregnação de um suporte e posterior redução das fases.

Este trabalho pretende estudar as características estruturais e catalíticas de materiais a base de céria, cobre e zircônia através de uma metodologia de preparação diferenciada.

II.2.2. Catalisador de CuCe

A céria (ou dióxido de cério) tem sido utilizada como suporte para diversos processos químicos como tratamento de água residual, remoção de SO_x provenientes dos gases de exaustão automotivos através de catalisadores de três vias (TWC), combustão catalítica de hidrocarbonetos, dessulfurização de combustíveis gasosos (FGD) a altas temperaturas, gasificação de combustíveis fósseis, etc. (RODAS-GRAPAÍN et al., 2005; SHEN et al., 2005). Tem-se estudado que a céria possui efeito promotor pelos aspectos estruturais e químicos, como o aumento da dispersão

metálica ou sua participação na reação de deslocamento da água (shift) ou na decomposição de óxidos de nitrogênio, e processos que envolvem a capacidade de estocagem de oxigênio deste, proveniente da dupla redox Ce^{+4}/Ce^{+3} , disponibilizando mais oxigênio para os processos de oxidação. Assim, a atividade catalítica da céria é altamente dependente de três fatores: tamanho de partícula, distorção estrutural e química não estequiométrica, ou seja, a redução das partículas na escala nanométrica irá aumentar o número de sítios reativos (SHEN et al., 2005).

Muitos métodos têm sido empregados para a preparação de catalisadores de CuO/CeO_2 , como a decomposição térmica, a co-precipitação e o método sol-gel a partir de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (ZHENG et al., 2005).

Porém, a céria convencional apresenta propriedades texturais pobres, como baixa área superficial. Estas propriedades podem ser melhoradas a partir de procedimentos de preparação modificados ou pela adição de promotores.

Segundo RODAS-GRAPAÍN et al. (2005) os métodos reportados na literatura que aumentam a área superficial e produzem materiais meso-estruturados são relacionados com o uso de agentes surfactantes como um modelo de cristal líquido (LTC) para criar um arranjo regular tridimensional de miscelas ordenadas sobre o qual um precursor inorgânico poderia formar uma rede. Muitos trabalhos têm sido publicados em relação à preparação de céria mesoporosa pelo método acima citado, através de modelos iônicos ou neutros utilizando como precursores inorgânicos sais de cloretos de cério (III), $CeCl_3$, acetatos de cério (III), $Ce(C_2H_3O_2)_3$ (LYONS et al, 2002). Por outro lado, combinando a céria com metais de transição utilizando os métodos de impregnação clássicos aumentam a capacidade de estocagem de oxigênio (WANG et al., 2002).

SHEN et al. (2005) descreveram a preparação de nanopartículas de CeO_2 via método sol-gel com sal precursor de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e os sistemas de CuO/CeO_2 obtidos via impregnação do pó de CeO_2 com soluções de $Cu(NO_3)_2$. Além disso, a atividade catalítica dos sistemas de CuO/CeO_2 preparados foram estudados na oxidação catalítica de CO. As áreas BET obtidas para temperatura de calcinação de $500^\circ C$ foram de $51,0 \text{ m}^2/\text{g}$ para $t = 2\text{h}$; $62,2 \text{ m}^2/\text{g}$ para $t = 5\text{h}$ e $41,2$ para $t = 8\text{h}$. As áreas para $T = 700^\circ C$ foram muito inferiores ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$). O perfil da curva de TPR mostrou 4 picos significativos: o primeiro a $160^\circ C$, atribuído às partículas de CuO dispersas (em formas não cristalinas); a $210^\circ C$, atribuído à redução do "bulk" de CuO (formas cristalinas); a $400 - 500^\circ C$, responsável pela redução do CeO_2 à baixa temperatura e a $700 - 800^\circ C$, devido à redução a alta temperatura. Os testes catalíticos mostraram um aumento na atividade à medida que o teor de CuO foi aumentando, entretanto atingiu um patamar onde não havia mais diferenças. Isto se

deve ao fato de que a atividade catalítica deriva primariamente da combinação de cobre finamente disperso – sistema óxido de cério, enquanto as partículas do "bulk" são negligenciáveis.

O processo de fabricação de CuCe descrito por RODAS-GRAPAÍN et al., (2005) através da metodologia por LTC mostrou um aumento considerável na área superficial BET (~160 cm²/g) em comparação com o método de impregnação (~25 cm²/g) e uma isoterma de adsorção/dessorção típica de sólidos mesoporosos do tipo IV com distribuição de tamanho de poros de 2,5 a 5 nm. As linhas de DRX correspondente a CeO₂ aparecem em todos os difratogramas, com algumas diferenças relacionadas à intensidade e formato das principais linhas de difração. As amostras preparadas pelo método LTC apresentam picos pouco definidos e largos enquanto os picos das amostras preparadas por impregnação são intensos e bem definidos. Estas características são claramente relacionadas com o tamanho dos cristalitos de CeO₂; amostras preparadas por LTC apresentam pequenos nanocristais de CeO₂. Por outro lado, as linhas de difração correspondente à fase CuO não são observadas, indicando que os cristais de CuO com tamanho abaixo do limite de resolução da técnica são dispersos no suporte de céria. Os testes de adsorção de SO_x mostram um aumento considerável para os catalisadores preparados pelo método LTC em comparação com os impregnados, podendo ser explicado pelo aumento substancial da área superficial destes catalisadores.

AVGOUROPOULOS et al. (2001) sintetizaram catalisadores de CuO-CeO₂ com diferentes teores de cobre pelo método de co-precipitação e obteve maior atividade catalítica para a oxidação do CO com o teor de 5,7% em peso. Os autores obtiveram uma temperatura de redução do CuO mais baixa, como mostra a Figura 10.

Em 2005, AVGOUROPOULOS et al. estudaram a influência do método de preparação na oxidação seletiva de CO concluindo que o catalisador impregnado possuiu menor atividade catalítica quando comparado com o de co-precipitação.

A temperatura de redução do CuO na amostra CuCe obtida por co-precipitação obteve um alargamento deste primeiro pico podendo ser atribuído ao fato de que a céria promove a redução de espécies de óxido de cobre altamente dispersas e que menores partículas são mais fáceis de serem reduzidas (AVGOUROPOULOS et al., 2005).

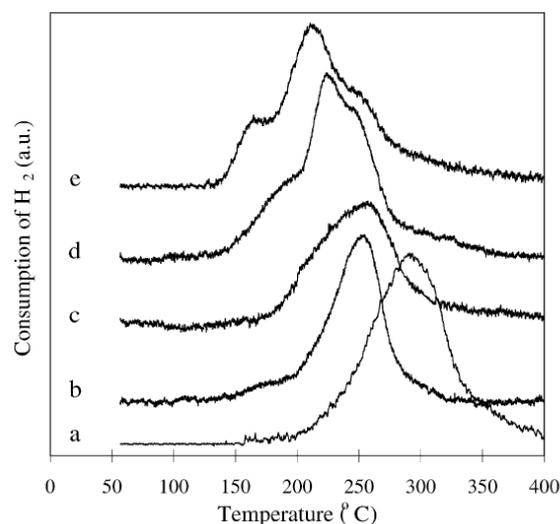
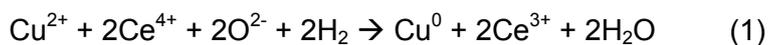


Figura 10. Perfis de TPR para (a) CuO não suportado e para CuCe preparado por (b) impregnação, (c) co-precipitação, (d) método citrato-hidrotérmico e (e) combustão uréia-nitratos (AVGOUROPOULOS et al., 2005).

Assim, na preparação com citrato-hidrotérmico e combustão uréia-nitratos as temperaturas foram da ordem de 170°C, sendo atribuídos a redutibilidade de partículas de cobre altamente dispersas. Este fato vai ao encontro de LIU e FLYTZANI-STEPHANOPOULOS (1996) que observaram dois picos de redução, um a 160°C, atribuído à redução de clusters de óxido de cobre interagindo fortemente com céria, e outro a 180°C atribuído a redução de grandes partículas de CuO sem interação com céria.

BERA et al. (2002) avaliaram a temperatura de redução de CeO₂, CuO e 5% Cu/CeO₂ preparados a partir do método de combustão com oxaldihidrazina, obtendo os perfis mostrados na Figura 11. O perfil de redução da amostra de CeO₂ apresenta um pico em 550°C, também verificado neste trabalho. O pico da temperatura de redução para CuO foi de 325°C, concordando com AVGOUROPOULOS et al. (2005). Este fato pode ser explicado pelo diferente método de preparação. A amostra 5% Cu/CeO₂ mostra picos de redução a 75, 150 e 200°C com mais um a 600°C. Os três primeiros picos foram atribuídos pelo autor à redução de Cu²⁺ da matriz de CeO₂ enquanto o pico de 600°C pode ser atribuído à redução de CeO₂ puro. O autor atribui à drástica queda na temperatura de redução de Cu²⁺ a ausência da fase CuO na amostra 5% Cu/CeO₂ ocorrendo à formação de uma solução sólida. A quantidade de mols encontrada para reduzir a amostra foi maior que o necessário para reduzir CuO teórico indicando que íons Ce⁴⁺ também são reduzidos a temperaturas mais baixas. Esta hipótese foi verificada passando-se O₂ novamente na amostra reduzida e o perfil

encontrado foi o mesmo, indicando a ocorrência dos seguintes ciclos de reação para Cu/CeO₂:



Sabe-se que CuO não reage com O₂, então o Cu presente está incorporado na matriz de CeO₂ como uma interação química entre Cu²⁺ e CeO₂ que leva a diminuição da temperatura de redução de ambos os íons presentes.

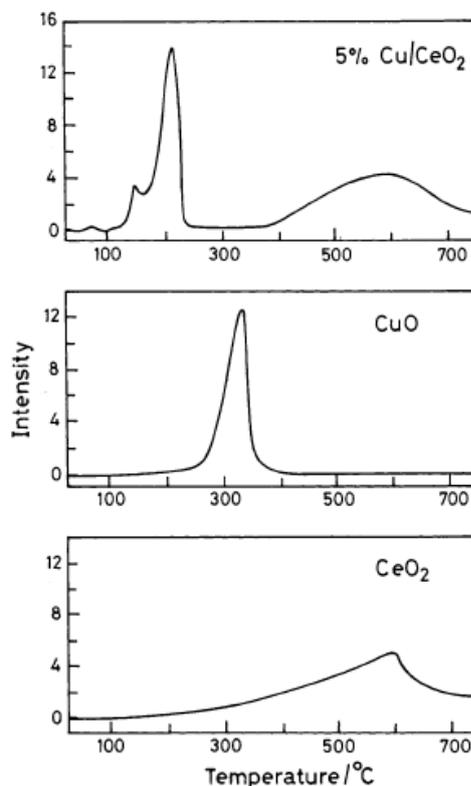


Figura 11. Redução à temperatura programada para 5% Cu/CeO₂, CuO e CeO₂ (BERA et al., 2002).

II.2.3. Catalisador de CeZr

HORI et al. 1998 sintetizaram catalisadores de CeZr em diferentes concentrações, impregnando-os posteriormente com 0,5% de Pt. As amostras foram caracterizadas por redução a temperatura programada (TPR) e difração de raios-x (DRX) e foi observado que a redução de céria é facilitada quando a quantidade de Zr aumenta. Análises de DRX mostraram que a Zr foi incorporada na rede de céria formando, assim, uma solução sólida de céria-zircônia. Foi provada também a função das soluções sólidas de CeO₂/ZrO₂ como materiais de estocagem de oxigênio.

Amostras de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ foram caracterizadas calcinando-as em duas temperaturas: a 500°C ("fresh") e depois de envelhecido a 800 e 100°C . Encontrou-se que os materiais envelhecidos possuem melhores performances para a oxidação de CO do que as amostras calcinadas em temperaturas mais baixas.

O papel mais importante da céria é atuar como um componente de estocagem de oxigênio. Esta propriedade permite que o catalisador opere mais eficientemente, pois o torna menos sensível às variações de concentração que ocorrem no vapor de exaustão durante condições normais de operação dos automóveis. Tipicamente, com um catalisador envelhecido, a sua conversão em condições transientes é diminuída em parte devido à perda da habilidade das partículas de céria de armazenar/liberar oxigênio reversivelmente (como CO_2 ou H_2O). Uma explicação dada pelos autores para esta perda de atividade é sinterização à alta temperatura das partículas de céria, a qual torna o "bulk" da céria inativo para a reação redox de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Outra explicação para esta perda em atividade é que o contato entre a céria e os metais nobres, os quais são conhecidos por promover a reação de liberação, é perdido devido à sinterização do metal nobre. Devido à tendência de desativar a elevadas temperaturas, há a necessidade de formar materiais mais estáveis termicamente para a estocagem de oxigênio os quais podem resistir a temperaturas de ou maiores que 900°C por longos períodos de tempo. A formação de soluções sólidas melhora o desempenho do catalisador e a adição de zircônia aumenta a capacidade de estocagem de oxigênio e sua estabilidade (HORI et al., 1998).

PASSOS et al. (2005) estudaram os mesmos sistemas que HORI et al. (1998) obtendo o perfil de TPR da Figura 12. A menor temperatura de redução encontrada foi para a amostra contendo 75% de céria. PASSOS et al. (2005) avaliaram os catalisadores para a oxidação parcial do metano e encontraram que a Pt suportada nas soluções sólidas apresentam maiores atividades catalíticas e são mais estáveis. Entretanto, não foi avaliado o papel do suporte CeZr na reação de oxidação parcial do metano.

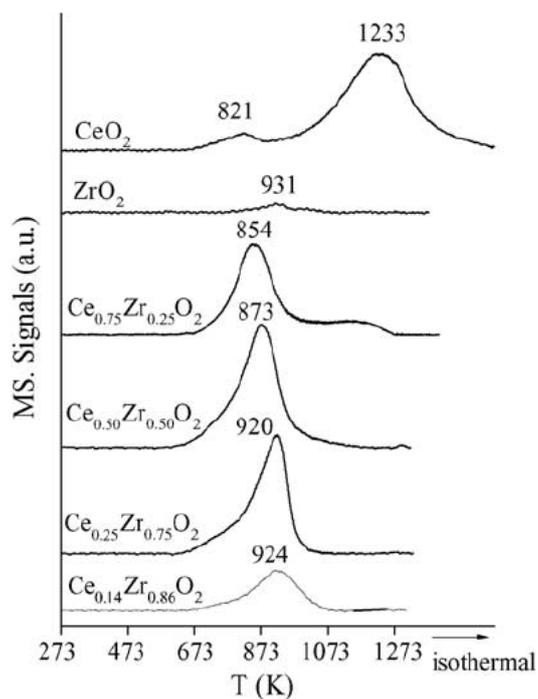


Figura 12. Perfis de TPR para as amostras $\text{Ce}_{0,14}\text{Zr}_{0,86}$; $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}$; $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$; $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$; CeO_2 e ZrO_2 (PASSOS et al., 2005).

OTSUKA et al. (1999) avaliaram os óxidos sólidos compostos por céria e zircônia na reação com metano sem a presença de um gás oxidante. O intuito foi mostrar que esses óxidos possuem atividade catalítica para esta reação sem a presença de um metal promotor. Foi mostrado que CeO_2 é capaz de produzir gás de síntese na relação $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ a partir de metano puro. Quando é adicionado O_2 ocorre oxidação completa do CH_4 e os principais produtos formados são H_2O e CO_2 . Para os óxidos sólidos CeZr obteve-se a mesma proporção da céria pura, mas a taxa de formação de H_2 e CO aumentaram com a incorporação de ZrO_2 na CeO_2 .

Foi reportado (PENGPANICH et al., 2002) que a atividade catalítica decresce com o aumento do conteúdo de ZrO_2 na solução sólida CeZr, sendo que a proporção Ce:Zr de 75:25 obtém o melhor desempenho para a reação de oxidação do metano. Os autores demonstraram também que a área superficial BET parece não influenciar na atividade catalítica.

II.2.4. Catalisador de CuZr

Não há literatura disponível até o momento que estude o desempenho catalítico de CuZr, sintetizado pelo método da co-precipitação, na reação de oxidação parcial do metano. Este tipo de material é mais amplamente utilizado para a síntese de

metanol a partir de H_2 e CO e no controle de poluentes atmosféricos, principalmente na captura de compostos orgânicos voláteis (VOC's). Têm-se demonstrado que a associação de cobre e zircônia na mesma matriz pode ser um interessante catalisador para as reações de oxidação (LABAKI et al., 2003).

DONGARE et al. (2002) sintetizou amostras de CuZr via sol-gel variando a concentração de Cu de 1 a 33 mol% e testou na oxidação total de CH_4 e CO encontrando as maiores atividades para o catalisador com 20mol% de cobre.

LIU et al. (2001) estudaram catalisadores de zircônia preparados através de deposição – precipitação, impregnação e co-precipitação com diferentes teores de Cu para a síntese de metanol. Foi mostrado que o catalisador com a relação CuO/ZrO_2 de 30/70 obteve partículas mais finamente dispersas que as outras amostras levando a uma maior atividade catalítica e favorecendo a síntese do metanol. O perfil de TPR encontrado pelos autores acima pode ser visualizado na Figura 13. Foi encontrado um segundo pico de redução para as amostras com altos teores de cobre que não é notado para amostras com baixo teor de cobre.

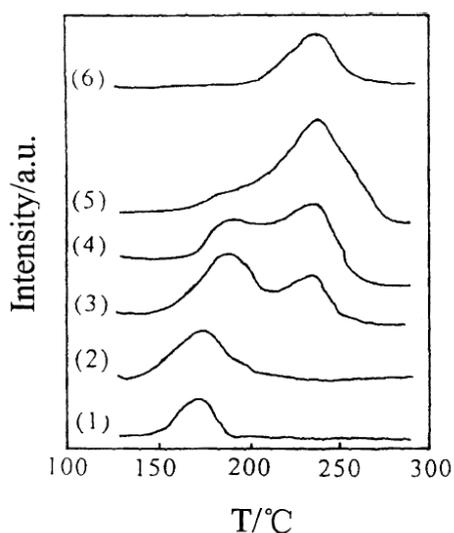


Figura 13. Perfis de TPR para catalisadores CuZr preparados por impregnação nas proporções (1) 5/95, (2) 10/90, (3) 30/70, (4) 50/50 e (5) 90/10; e (6) para CuO puro (LIU et al., 2001).

Este fato está relacionado com o método de preparação, pois BREEN e ROSS (1999) encontraram apenas um “ombro” para o catalisador CuZr sintetizados por co-precipitação nas proporções de 70/30 e 30/70. Os autores não sintetizaram amostras com teores menores de cobre. Ambos os artigos explicam que a presença do primeiro pico é devido à redução de carbonatos remanescentes, já que a calcinação das amostras foi a $350^{\circ}C$.

Entretanto, KÖPPEL et al. (1998) obteve dois picos de temperatura de redução para catalisadores ~ 4% CuZr sintetizados pelo método aerogel sol-gel HT (secagem a alta temperatura) e LT (secagem a baixa temperatura), onde são mostrados na Figura 14. O autor atribui este comportamento a existência de espécies de CuO que interagem diferentemente com a matriz de zircônia.

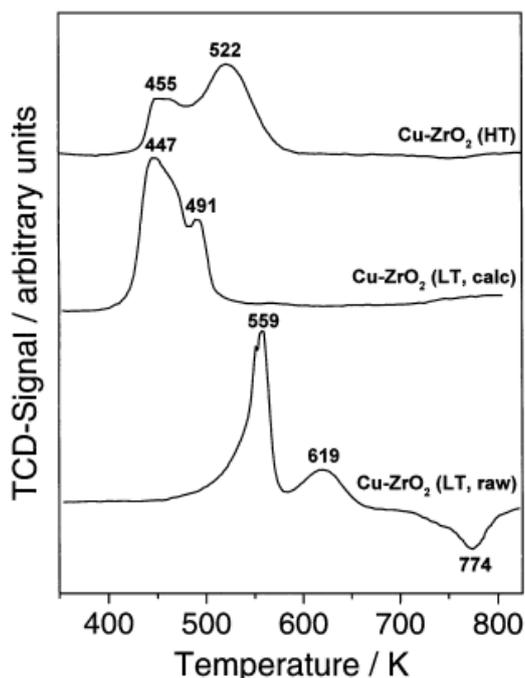
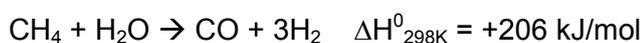


Figura 14. Perfis de TPR para amostras de CuZr preparados pelas rotas aerogel HT (secagem a alta temperatura) e LT (secagem a baixa temperatura) antes e após calcinação (KÖPPEL et al., 1998).

II.3. REAÇÕES DO METANO

A alimentação direta de hidrocarbonetos é uma das chaves para alcançar altas performances na operação de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Esta alimentação direta significa que os processos de reforma do combustível e geração de energia irão ocorrer simultaneamente no anodo da SOFC. Para reformar CH₄ diretamente na SOFC duas possibilidades podem ser consideradas: a reforma a vapor e oxidação parcial (HORITA et al., 2004).

A reforma a vapor do metano é amplamente utilizada para a produção de H₂ sendo descrita segundo a reação abaixo:

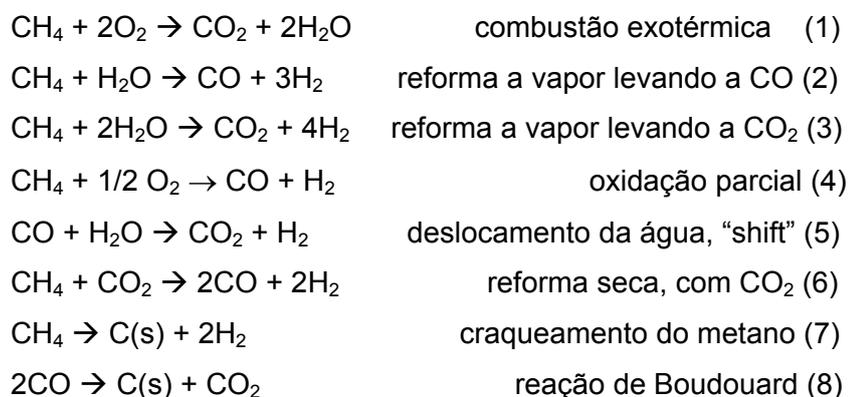


Entretanto, esse processo é altamente endotérmico, como mostra a entalpia de reação, tornando necessária a realização da reação a elevadas temperaturas (> 1073 K) e pressões (15-30 atm) (ARMOR et al., 1999). Estas severas condições de reação levam a desativação do catalisador, devido à deposição de carbono em sua superfície. Para diminuir esta desativação são utilizadas altas razões vapor/hidrocarboneto, fazendo com que os custos sejam muito elevados (ARMOR et al., 1999; ATKINSON et al., 2004).

No caso da reforma a vapor do metano em SOFC, estudos têm relatado altos desempenhos com pequenas quantidades de vapor no combustível (vapor/metano \leq 2). A 1000°C a reação de reforma em SOFC ocorre de maneira muito rápida e pouca deposição de carbono é verificada. Ao passo que, para temperaturas menores que 800°C, uma maior razão vapor/metano é necessária para prevenir a deposição de carbono (HORITA et al., 2004).

Recentemente, vários autores mostraram altas performances em anodos de SOFC operando sobre fluxo de hidrocarbonetos com pequenas quantidades ou nenhuma de vapor (KIM et al., 2001; KIM et al., 2002 e MATHER et al., 2001). Por outro lado, materiais baseados em céria são conhecidos por possuírem capacidade de limpeza da superfície, ou seja, a capacidade redox deste material fornece oxigênio para facilitar as reações de oxidação (ATKINSON et al., 2004; RODAS-GRAPAÍN et al., 2005 e SHEN et al., 2005).

A oxidação parcial do metano é relativamente exotérmica ($H^0_{298K} = -35$ kJ/mol) e tem despertado maior interesse para a produção de H_2 , pois combina a combustão do metano seguida da reforma a vapor (SOUZA et al., 2006 e BARRIO et al., 2007). As reações envolvidas neste na oxidação parcial do metano são as seguintes:



PRETTE et al. (1946) estudaram a obtenção de gás de síntese, a partir da oxidação parcial do metano, a 725 – 900°C e 1 atm, utilizando catalisadores de Ni suportados e uma mistura de CH_4 e O_2 , na proporção $CH_4:O_2 = 2:1$. Com base nas

variações de temperatura observadas no leito catalítico, esses autores concluíram que, inicialmente, ocorreu uma reação exotérmica e, em seguida, uma reação endotérmica, como descrita acima. O comportamento exotérmico foi atribuído à combustão total de 25 % do CH₄ (reação (1)), o que resultou no completo consumo do O₂.

O efeito endotérmico observado foi associado à reação do CH₄ restante com a H₂O e com o CO₂, ambos produzidos pela reação (1), gerando CO e H₂, através das reações (2) e (6).

DISSANAYAKE et al. (1991) estudaram a produção de CO e H₂, a partir de CH₄ e O₂ utilizando catalisadores de Ru, Pd, Pt e Ni suportados sobre vários tipos de óxidos. Esse trabalho mostrou que, independente do catalisador, da temperatura de reação, da pressão total e da relação CH₄/O₂, a reação envolveu a conversão inicial do CH₄ em CO₂, CO e H₂O, através das reações (1) e (4) seguida das reações de reforma com vapor e CO₂ (reações (2) e (6)).

A oxidação parcial do metano sobre catalisadores de metais suportados (Ru/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃, Pt/MgO, Rh/MgO, Rh/ZrO₂) foi estudada por BUYEVSKAYA et al. (1994). Eles concluíram que espécies superficiais de carbono e CO₂ seriam os produtos primários, enquanto que o CO seria formado pela reação de Boudouard inversa (reação (8)) como segue:



Além disso, os grupos OH, presentes no suporte, também, poderiam estar envolvidos na formação do CO, através da reação:



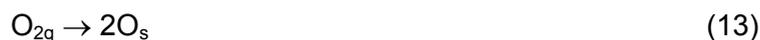
A seletividade para CO e a quantidade de carbono depositada na superfície do catalisador depende da interação metal-suporte.

Por outro lado, HICKMAN e SCHMIDT (1992) e MALLENS et al. (1997) mostraram que CO e H₂ podem ser obtidos como produtos primários da reação de oxidação parcial do metano, utilizando determinados tipos de catalisadores e em certas condições de reação.

HICKMAN e SCHMIDT (1992) utilizaram catalisadores a base de Pt e uma mistura contendo 19-23 % de CH₄ em ar. O sistema operou adiabaticamente e a temperatura dos gases, na saída do reator, foi de 1027°C. Neste trabalho foi sugerido que a dissociação do metano ocorreria sobre a Pt, gerando espécies CH_x ou C e H adsorvidos segundo a reação (11).



Sendo que CO e H₂ seriam formados pela seguinte seqüência de reações:



C reagiria com o oxigênio formando CO, que desorveria, antes de ser oxidado a CO₂ (reação (14)). Os átomos de H adsorvidos formariam o H₂ (reação (12)).

Entretanto, algumas reações, envolvendo, a espécie OH, tais como:



Poderiam levar à formação de H₂O e CO₂.

De acordo com MALLENS et al. (1997) a dissociação do metano (reação (11)) e a formação do H₂ (reação (12)) ocorreriam sobre os sítios metálicos, enquanto que a formação do CO seria proveniente de um ciclo redox, proposto por MARS e VAN KREVELLEN (1954) para as reações de oxidação seletiva. A oxidação dos átomos de carbono adsorvidos (reação (14)) seria acompanhada pela redução do óxido de Rh, que seria re-oxidado pela incorporação do oxigênio ao catalisador. CO e H₂ seriam, então, oxidados pelo O₂ quimissorvido e pelo O₂ proveniente do óxido de Rh, gerando CO₂ e H₂O.

A relação CH₄/O₂, a temperatura de reação e o tipo de catalisador utilizado, têm grande influência na conversão e na seletividade obtidas para essa reação.

II.3.1. Efeito da relação CH₄/O₂

GAVALAS et al. (1984) estudaram o efeito da relação CH₄/O₂, na seletividade dos produtos obtidos na reação de oxidação parcial do metano, utilizando catalisadores NiO/α-Al₂O₃. Neste estudo, os principais produtos obtidos foram CO₂ e H₂O, para relações CH₄/O₂ entre 1,3 e 1,7, em temperaturas de reação entre 570 e 760°C. Para valores de relação CH₄/O₂ menores do que 8, a 710°C, o CO₂ continuou sendo o único produto contendo C. Entretanto, para relações CH₄/O₂ maiores do que 8, na mesma temperatura acima, CO passou a ser produzido em quantidades semelhantes às do CO₂.

BHATTACHARYA et al. (1992) estudaram o efeito da relação CH₄/O₂ na seletividade para CO obtida na reação POM, a 750°C usando catalisadores Pd/CeO₂ e correntes contendo CH₄, O₂ e argônio, nas seguintes composições:

- 40 % CH₄, 10% O₂ e 50% Ar (CH₄/O₂ = 4)

- 40 % CH₄, 5% O₂ e 55% Ar (CH₄/O₂ = 8)

Para a relação CH₄/O₂ igual a 4, as seletividades obtidas para CO e CO₂ foram aproximadamente de 82 e 18%, respectivamente, enquanto que, para a relação CH₄/O₂ igual a 8, a seletividade para CO foi de 99,4% e para o CO₂ foi de 0,6%. A conversão do metano, obtida para a relação CH₄/O₂ igual a 8 foi de 35%.

A utilização de altas relações CH₄/O₂ favorece a formação de CO, no entanto, as conversões do metano obtidas são bem mais baixas do que aquelas apresentadas para as relações menores ou iguais a 2 (entre 95 e 100 %).

II.3.2. Efeito da temperatura de reação

O efeito da temperatura de reação na seletividade para CO₂ e CO, na reação POM, utilizando catalisadores Pd/CeO₂ na relação CH₄/O₂ = 8 e pressão igual a 1 atm também foi estudado por BHATTACHARYA et al. (1992). Os autores mostraram que a quantidade de CO₂ produzido passa por um máximo a 500°C e posteriormente ocorre uma diminuição do CO₂ e um rápido aumento da produção de CO. Na temperatura de 750°C a seletividade para o CO foi de 99,6%. O mecanismo proposto pelos autores para explicar esses resultados envolveria a adsorção do metano e formação de espécies CH₃, que desorveriam, gerando CO₂, na fase gasosa. Paralelamente, espécies CH₃ formariam CO, através de uma reação superficial, via formação de espécies CH_x.

Para temperaturas elevadas, a taxa da reação superficial é maior do que a taxa de desorção das espécies CH₃. Sendo assim, a 750°C ou em temperaturas superiores, somente CO seria produzido. É possível, também, que em temperaturas acima de 650°C, o CO₂, inicialmente produzido, reaja com as espécies CH_x, formando CO e H₂.

II.3.3. Efeito do tipo de catalisador

Segundo STEGHUIS et al. (1997) os catalisadores usados para oxidação do metano podem ser classificados em três grupos:

(1) Catalisadores ativos para a oxidação total do metano, seguida pelas reações de reforma: este grupo é composto pelos óxidos de metais de transição, metais nobres impregnados em óxidos não redutíveis e misturas de óxidos de metais redutíveis e não redutíveis. Podem ser citados como exemplo Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Yb₂Ru₂O₇ e Co/MgO. Quando esses catalisadores são utilizados

ocorre, inicialmente, a oxidação total do metano, gerando CO_2 e H_2O . Após todo o O_2 ter sido consumido, o catalisador se encontra em sua forma reduzida e o metal está ativo para as reações de reforma, que começam, então, a ocorrer, produzindo CO e H_2 .

(2) Catalisadores ativos para a oxidação total do metano, mas incapazes de catalisar reações de reforma: é constituído pelas perovskitas contendo metais de transição irreduzíveis, como as perovskitas LaCoO_3 e LaMnO_3 . Os produtos obtidos utilizando os catalisadores desse grupo são, apenas, CO_2 e H_2O , já que esses materiais são ativos para a oxidação total do metano e não são capazes de catalisar as reações de reforma.

(3) Catalisadores ativos para a oxidação parcial direta do metano: é formado por óxidos de metais irreduzíveis, como por exemplo, os catalisadores $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Quando esse tipo de catalisador é utilizado, são produzidos CO , H_2 , H_2O e CO_2 simultaneamente. Além disso, não foi observado consumo de CO_2 e H_2O , mesmo após a conversão de todo o O_2 presente no sistema. Assim, pode-se concluir que o CO e o H_2 formados não são provenientes das reações de reforma com vapor e com CO_2 . Nesses sistemas, ocorreria a oxidação parcial do metano, formando CO , H_2 e H_2O , juntamente com a oxidação total, gerando CO_2 .

Dessa forma, entre os grupos de catalisadores mencionados acima, apenas, os catalisadores pertencentes ao grupo (1) e (3) poderiam ser utilizados para a obtenção do gás de síntese, a partir da oxidação parcial do metano. Os catalisadores do grupo (1) são os mais usados, principalmente, os metais suportados, como $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que permitem a obtenção das maiores conversões de metano e das mais altas seletividades para CO e H_2 .

Concluindo, diversos catalisadores têm sido estudados na oxidação parcial do metano (POM) para a produção do gás de síntese. O principal problema no desempenho destes tem sido a desativação do catalisador pela formação de coque. Nesse contexto, a céria (CeO_2) tem se mostrado um forte candidato devido as suas propriedades redox (ATKINSON et al., 2004). Além disso, estudos têm relatado a ocorrência de um aumento na atividade catalítica em reações de oxidação quando o Cu está incorporado nas vacâncias do óxido de cério (solução sólida) aumentando a estabilidade do material (SHEN et al., 2005).

III. METODOLOGIA

III.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O método de preparação dos catalisadores escolhido foi o da co-precipitação por ser uma rota simples de síntese e possibilitar a obtenção de soluções sólidas não estequiométricas. Diferentes receitas de co-precipitação foram empregadas de acordo com o tipo de catalisador e levando-se em consideração os melhores resultados encontrados na literatura com relação à atividade catalítica.

O catalisador CuCe foi sintetizado a partir da rota descrita por AVGOUROPOULOS et al. (2001), onde foram preparadas as soluções aquosas 0,1M de $Ce(NO_3)_3$ (ACRÓS Organics) e 0,15M de $Cu(NO_3)_2$ (Aldrich) sendo misturadas em um becher sob agitação vigorosa na relação molar $N_{CuO}/(N_{CuO}+N_{CeO_2}) = 0,143$. Esta relação foi utilizada, pois, como mostra a tabela 2, apresentou a maior área específica e foi mais ativo para a reação estudada pelo autor (oxidação seletiva do CO). Embora o teor de cobre empregado em SOFC seja da ordem de 30% em peso, escolheram-se teores baixos, pois o Cu é utilizado apenas como condutor eletrônico e nesta dissertação será apenas um promotor das propriedades oxidas.

Tabela 2. Composição e área específica BET adaptado de AVGOUROPOULOS et al. (2001).

Composição (%Cu em peso)	Área superficial específica BET (m^2/g)
2,8	8,4
5,7	16,6
8,7	11,2

A precipitação ocorreu gotejando-se lentamente uma solução 7% de Na_2CO_3 (VETEC) até que a quantidade equivalente desta tivesse sido esgotada. O pH da solução foi mantido constante com a adição de ácido nítrico (máx 20mL) para que o Cu não voltasse para a solução. Após, o gel formado foi filtrado, lavado com água a 80°C para a retirada do Na^+ residual e colocado para secar por 12h a aproximadamente 120°C. Finalmente, o catalisador foi calcinado em uma mufla com passagem de ar a 650°C por 2h e taxa de aquecimento de 10°C/min.

CeO_2 foi sintetizada através da mesma metodologia descrita acima para posterior comparação.

A rota descrita por HORI et al. (1998) foi utilizada para a síntese de CeZr na razão mássica de 3/1, pois apresentou os melhores resultados de área superficial e capacidade de estocagem de O₂ como pode ser visualizado na tabela 3.

Tabela 3. Propriedades dos catalisadores de CeZr obtidos por HORI et al. (1998).

Amostras	Precipitação dos Hidróxidos		
	Área Superficial (m ² /g)	O superficial (μmol/g)	CO ₂ produzido ^a
	"Fresh"		
Pt/Ce ₁₀₀ Zr ₀	49	278	250
Pt/Ce _{87,5} Zr _{12,5}	–	–	346
Pt/Ce ₇₅ Zr ₂₅	72	314	723
Pt/Ce ₅₀ Zr ₅₀	87	261	522
Pt/Ce ₂₅ Zr ₇₅	78	122	410
	Envelhecidos a 100°C		
Pt/Ce ₁₀₀ Zr ₀	2	11	150
Pt/Ce ₇₅ Zr ₂₅	14	61	522
Pt/Ce ₅₀ Zr ₅₀	14	42	464
Pt/Ce ₂₅ Zr ₇₅	12	19	331

^aMedidas feitas a 600°C

Os precursores utilizados pela autora foram (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e ZrO(NO₃)₂ e não Ce(NO₃)₃, pois se sabe da literatura que o primeiro produz um catalisador com maior área. Neste trabalho foram sintetizados dois catalisadores de CeZr, sendo um a partir do Ce(NO₃)₃ e outro do (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ juntamente com ZrO(NO₃)₂, ambos da Aldrich, utilizando-se a mesma metodologia descrita abaixo. O catalisador precipitado a partir de nitrato de céria será denominado, a partir deste ponto, de CeZr_a e o outro será denominado CeZr_b.

O agente precipitante utilizado foi uma solução aquosa de NH₄OH com 100mol% de excesso sendo adicionado à mistura dos precursores de uma só vez sob agitação. Posteriormente, o gel formado foi envelhecido por 30 min, filtrado, lavado (até remoção total da amônia, pH = 7) e calcinado em patamares de 1h de 100°C até 500°C com rampa de aquecimento de 10°C/min. Utilizou-se como comparação a ZrO₂ preparada por SILVEIRA (2007) através da mesma rota descrita acima.

O catalisador CuZr foi preparado adaptando-se as duas rotas apresentadas anteriormente, onde os precursores utilizados foram Cu(NO₃)₂ e ZrO(NO₃)₂, ambos da

Aldrich com teor de cobre igual ao CuCe. As soluções aquosas foram preparadas com 0,783g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dissolvidos em 100mL de água destilada e deionizada e 18,158g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dissolvidos em 250mL de água, resultando na proporção $\text{ZrO}_2/\text{CuO} = 19$. O agente precipitante Na_2CO_3 0,2M com 100mol% em excesso foi gotejado a aproximadamente 1mL/min sob agitação constante até pH 7. O pH atingiu o limite máximo sem que toda a solução precipitante fosse adicionada (sobrou 52mL). Posteriormente, o gel formado foi envelhecido por 30 min, lavado com água a 80°C e colocado para secar por 12h a aproximadamente 120°C. Finalmente, o catalisador foi calcinado a 500°C por 1h e taxa de 5°C/min.

As amostras CeO_2 e ZrO_2 foram preparadas também através da decomposição direta dos sais precursores para avaliar a influência da co-precipitação na área específica.

III.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

III.2.1. Determinação das propriedades texturais

As propriedades texturais das amostras foram determinadas através do equipamento ASAP (Micromeritics, modelo 2010) pela obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C. Após a pesagem, as amostras eram secas sob vácuo a 300°C por aproximadamente 12 horas, podendo assim, ser determinada a massa de catalisador sem umidade. Posteriormente iniciava-se a adsorção de N_2 a diferentes pressões relativas até atingir-se a estabilidade (formação de monocamada), começando-se então o processo de dessorção.

Após a obtenção dos dados, foi possível determinar a área específica BET, volume de poros, diâmetro médio das partículas e distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH.

III.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química das soluções sólidas sintetizadas foi determinada através da técnica de fluorescência de raios-X por um espectrômetro Rigaku (Rix 3100) com um tubo de ródio. Pastilhas das amostras foram preparadas através da prensagem com materiais inertes apropriados sendo analisadas sem tratamento prévio e sob vácuo.

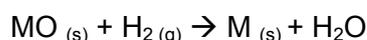
III.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura da superfície dos catalisadores foi investigada no laboratório de Metalurgia da COPPE/UFRJ através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV JEOL, modelo JSM – 6460/V) operado a 20kV utilizando as técnicas de elétron retro espalhado e secundário.

III.2.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada em um reator de quartzo com bulbo onde 0,100g da amostra foram depositadas. Este reator foi acoplado em um sistema que possui um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para controle da vazão dos gases e um detector de condutividade térmica (TCD) para análise.

O princípio desta técnica consiste em detectar o hidrogênio consumido pela diferença na voltagem no detector (TCD) quando a reação de processa. Assim, cada pico detectado corresponde a um diferente óxido e a amplitude do pico é proporcional à taxa de reação. A reação de redução geral é:



onde $\text{MO}_{(s)}$ é o óxido sólido metálico e H_2 é o gás de redução.

As amostras foram previamente secas a 500°C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de argônio (30mL/min). Após o resfriamento da amostra a temperatura ambiente, a redução foi realizada sob fluxo de 1,53% H_2 diluídos em argônio numa vazão de 30 mL/min a (5 °C/min) até 1000°C.

III.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica permite avaliar as diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras, ou seja, se ocorreu ou não a formação de soluções sólidas.

As medidas de difração de raios-X realizadas neste trabalho utilizaram um equipamento Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5488$ Å). O intervalo angular foi variado de 0° a 90° com passos de 0.05°. O tamanho dos cristalitos de céria (referente ao plano (1 1 1) da estrutura fluorítica de CeO_2) foram determinados utilizando-se a equação de Scherrer (BOND, 1987):

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda dos Raios-X, k é uma constante que depende da forma da partícula (0.9 para partículas cúbicas), β é a largura do pico à meia altura (em radianos) e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão.

Abriu-se mão da técnica de DRX "in situ" para se verificar modificações que possam ter ocorrido nas fases cristalinas após os tratamentos realizados nas amostras (oxidação e redução). Os difratogramas dos óxidos foram obtidos na temperatura ambiente, 300°C e 500°C após pré-tratamento sob fluxo de He e após redução e limpeza a 300°C e 500°C. Estas análises utilizaram um aparelho Rigaku modelo D-MAX 2200.

III.2.6. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments SDT 2960. As amostras serão aquecidas desde a temperatura ambiente (25°C) até 800°C utilizando uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de ar sintético, com acompanhamento da perda de massa nas amostras (TG) e com a verificação da diferença de temperatura (DTA) entre a amostra e uma referência (α -Al₂O₃).

III.2.7. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A dessorção a temperatura programada (TPD) consiste em adsorver uma molécula sonda apropriada sobre a superfície do catalisador a temperatura ambiente. Posteriormente, o catalisador é aquecido a uma taxa de aquecimento constante sob fluxo de um gás inerte e os gases desorvidos são acompanhados.

A molécula sonda utilizada nos experimentos foi o NO por não possuir uma interação muito forte com sítios de cobre e existir uma vasta literatura sobre o assunto.

Os TPD's de NO foram realizados em um microrreator de vidro com volume conhecido, sendo aquecido em um forno com controle de temperatura. Primeiramente, as amostras pesando aproximadamente 100mg sofriam uma secagem passando-se fluxo de He (50mL/min) até 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min mantendo-se neste patamar por 1 hora. Em seguida as amostras eram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras eram reduzidas com 10% H₂/He até 500°C mantendo-se nesta temperatura por 2 horas, seguido de purga com He puro (50mL/min) por 30 minutos e sendo resfriadas até a temperatura

ambiente sob o mesmo fluxo de hélio. As amostras que contém céria passavam por uma oxidação, anterior a redução, sob um fluxo de 50mL/min com 5% O₂/He até 400°C a uma taxa de 10°C/min, com posterior limpeza da superfície na mesma temperatura por 30 minutos sob fluxo de hélio (50mL/min). As amostras eram novamente resfriadas a temperatura ambiente seguindo-se com a redução da superfície descrita anteriormente. Foram realizados testes em branco, ou seja, sem adsorção de NO a título de comparação, onde as amostras eram aquecidas sob fluxo de He (50mL/min) a taxa de 10°C/min até 800°C.

O NO foi adsorvido nas amostras em temperatura ambiente com uma mistura comercial de 1% NO/He com fluxo de 50mL/min. Posteriormente, seguia-se o teste de dessorção, onde as amostras eram aquecidas sob fluxo de 50mL/min de He até 800°C.

Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) acoplado a um computador para aquisição de dados. O monitoramento foi realizado de acordo com as intensidades das diferentes massas descritas na tabela 4.

Os fragmentos dos componentes individuais permitiram avaliar a contribuição dos mesmos nos diferentes sinais.

Tabela 4. Componentes monitorados e seus respectivos fragmentos.

Massa (m/e)	CO ₂	CO	H ₂ O	N ₂ O	NO ₂	NO	N ₂	H ₂	O ₂
18	-	-	100,00	-	-	-	-	100,00	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	100,00	-	-	31,10	100,00	100,00	-	-	-
32	-	-	-	100,00	-	-	-	-	100,00
12	6,00	4,50	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	12,90	9,60	7,50	7,20	-	-
28	11,40	100,00	-	-	-	2,40	-	-	-
25	-	-	-	10,80	-	-	100,00	-	-
46	-	-	-	-	37,00	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	1,10	-	-	-	-	-	-	-
16	8,50	-	1,10	5,00	22,30	1,50	-	-	11,40
17	-	-	23,00	-	-	-	-	-	-

III.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo em U com bulbo, sendo aquecido em um forno com controlador/programador de temperatura (Therma).

O sistema possuía um controlador digital de fluxo (MKS) de gases com quatro canais. Os gases CH₄ e 20% O₂/He possuíam canais únicos enquanto o H₂ e He compartilhavam o terceiro. Os gases de saída do reator seguiam para um cromatógrafo Shimadzu com duas colunas em Y (peneira molecular e Porabond Q) adaptadas em paralelo.

As condições de análise estão descritas na tabela 5. A detecção dos compostos é realizada em TCD seguido de FID. Um diagrama esquemático do sistema é apresentado na Figura 15.

Foi utilizado 50mg de catalisador diluído em 50mg de quartzo a fim de minimizar as ilhas de calor.

Tabela 5: Condições cromatográficas.

Tipo de detector	Condutividade Térmica (TCD)
	Ionização de chama (FID)
Tipo de coluna	PoraBond Q (separação de hidrocarbonetos) Peneira Molecular (separação gases leves)
Temperatura do TCD	250°C
Temperatura do FID	250°C
Temperatura do injetor	180°C
Temperatura inicial do forno	50°C
Temperatura final do forno	200°C
Taxa de aquecimento	10°C/min
Tempo inicial	10 min
Tempo de patamar	3 min
Gás de arraste	He

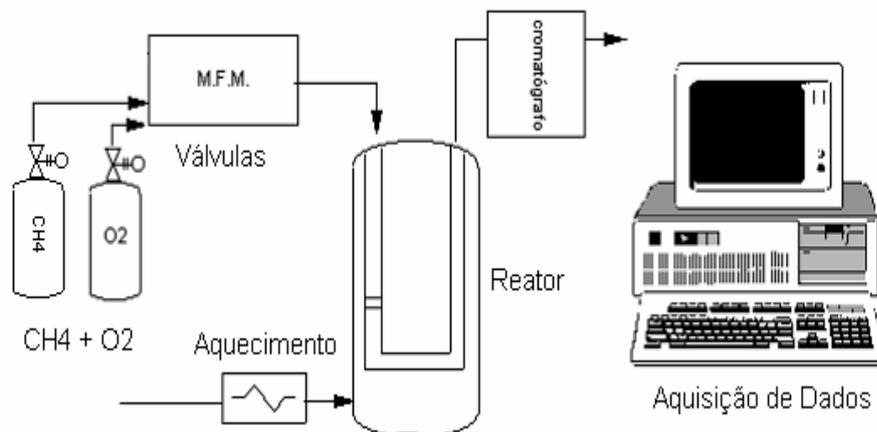


Figura 15. Sistema de avaliação catalítica.

III.3.1. Pré-Tratamento

Os catalisadores sofreram um pré-tratamento antes das reações como segue:

- Secagem com He puro a uma vazão de 50mL/min e rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até 500°C a uma taxa de 10°C/min, sendo mantido este patamar por 1 hora.
- Redução com 10% de H₂ em He por 2 horas com uma vazão de 55mL/min e rampa de aquecimento partindo da T_{amb} até 500°C com taxa de 10°C/min.
- Limpeza da superfície com He puro (50 mL/min) por 1h a 500°C seguido de resfriamento até temperatura ambiente sob o mesmo fluxo.

Os catalisadores contendo cério eram primeiramente tratados com uma mistura de 20% O₂/He para eliminação de possíveis espécies carbonatadas adsorvidas na superfície do CeO₂, devido à exposição na atmosfera como já foi estudado por GUIMARÃES (2001). O tratamento com 20% O₂/He será realizado sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 400°C, permanecendo neste patamar por 1h. As amostras eram posteriormente resfriadas até a temperatura ambiente em atmosfera de He antes do início da reação.

IV. RESULTADOS

IV.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

IV.1.1. Propriedades Físicas

Na tabela 6 são mostrados os valores para área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para os materiais sintetizados. Pode-se verificar que os sistemas catalíticos estudados possuem bastantes diferenças texturais entre si.

Tabela 6: Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostras	Área Esp. BET (m ² /g)	Volume poros (m ³ /g)	d _{médio} (Å)
CuCe	29	0,04	53,8
CeZr _(a) ¹	75	0,09	46,3
CeZr _(b) ¹	93	0,07	30,5
CuZr	53	0,04	32,2
CeO _{2(a)} ²	3	0,02	273,2
CeO _{2(b)} ²	64	0,21	130,1
ZrO _{2(a)} ²	47	0,13	111,5
ZrO _{2(b)} ²	61	0,21	138,1

1 – (a) nitrato de cério e (b) nitrato de cério amoniacal como sal precursor

2 – (a) síntese por precipitação e (b) por decomposição de sais

A área específica de CuCe obtida neste trabalho foi maior em comparação com a de AVGOUROPOULOS et al. (2001). Isto pode ser explicado pela diferença dos sistemas de co-precipitação, onde o autor utiliza um reator fechado com agitação constante de 4000 rpm e neste trabalho utilizamos reator aberto variando-se a agitação ao longo da reação até 3000 rpm.

AVGOUROPOULOS et al. (2005) comparou diferentes rotas de preparação e concluiu que o método de co-precipitação resulta em menores áreas específicas como pode ser visualizado na Figura 16. Entretanto, neste trabalho a área específica obtida foi maior que a apresentada pelo autor utilizando-se o método de co-precipitação e impregnação.

Método de Preparação	Cu/(Cu + Ce)		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	Bulk	XPS		
Co-precipitação	0.143	0.61	17	0.18
Combustão	0.15	0.55	38	0.20
Citrato-hidrotérmico	0.25	0.63	66	0.21
Impregnação	0.15	0.63	23	0.08

Figura 16. Efeito do método de preparação nas propriedades texturais de catalisadores de CuO-CeO₂ obtido por AVGOUROPOULOS et al. (2005).

RODAS-GRAPAÍN et al. (2005) utilizou a rota de preparação por co-precipitação alcoólica (etanol) e acetato de cério hidratado (Ce(C₂H₃O₂)₃·xH₂O) utilizando surfactante hexadecilamina como agente modelador cristalino líquido (LCT – liquid crystal templating) e obteve uma área específica de aproximadamente 160m²/g com diâmetro médio de poros de 40Å. Entretanto, neste trabalho optou-se por realizar a co-precipitação aquosa devido à simplicidade da técnica obtendo-se menores áreas específicas.

Na Figura 17 é apresentada a isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador CuCe e pode ser comparada à isoterma do tipo IV segundo a teoria de BET sendo característicos de sólidos mesoporosos. Este tipo de curva possui histerese, isto é, a dessorção é diferente da adsorção pelo fato do catalisador possuir poros com formatos diferenciados. O formato do “loop” do catalisador CuCe se enquadra no tipo E com abertura e fechamento de poros com raios variáveis. O mesmo formato foi obtido por RODAS-GRAPAÍN et al. (2005), como pode ser visualizado na Figura 18, porém com maior volume adsorvido.

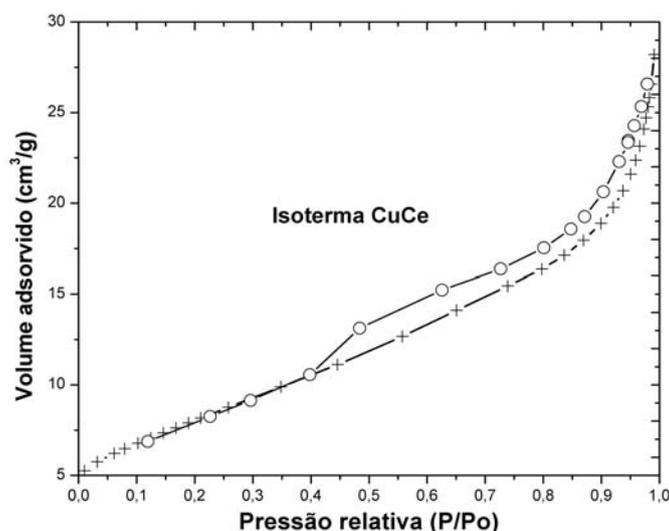


Figura 17. Isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador CuCe.

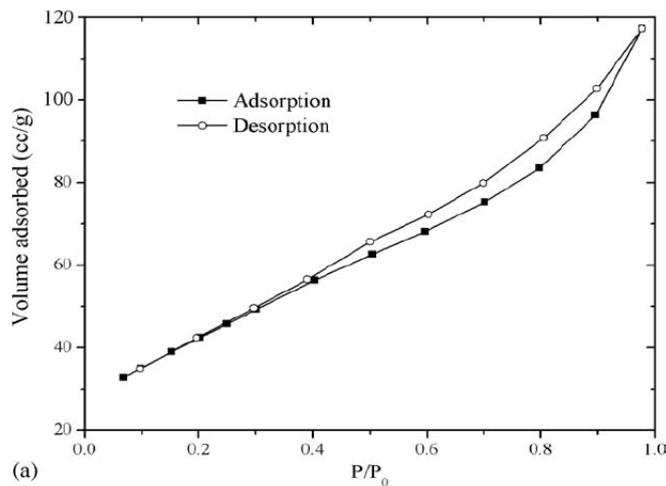


Figura 18. Isoterma de adsorção – dessorção de N_2 para o catalisador CuCe obtido por RODAS-GRAPAÍN et al. (2005).

A adição de Cu na co-precipitação de céria contribuiu para o aumento da área específica (tabela 6). Esta adição também proporcionou a mudança da curva de céria, na Figura 19, do tipo III (sólidos não porosos/macroporosos ou com fraca interação do gás com o sólido) com poros cilíndricos (tipo A) para o tipo IV, na Figura 17, e aumentou o volume adsorvido.

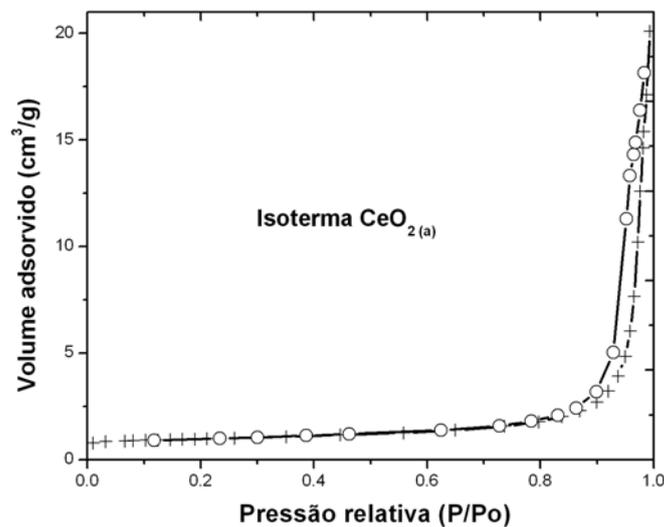


Figura 19. Isoterma de adsorção – dessorção de N_2 para o catalisador $CeO_{2(a)}$.

Quando céria é preparada por decomposição direta dos sais obtém-se área específica maior quando comparada com aquela obtida pelo método da co-precipitação, como já foi reportado por AVGOUROPOULOS et al. (2005). As

características da curva de adsorção – dessorção (Figura 20) são comparadas a curvas do tipo IV com histerese do tipo A (poros cilíndricos).

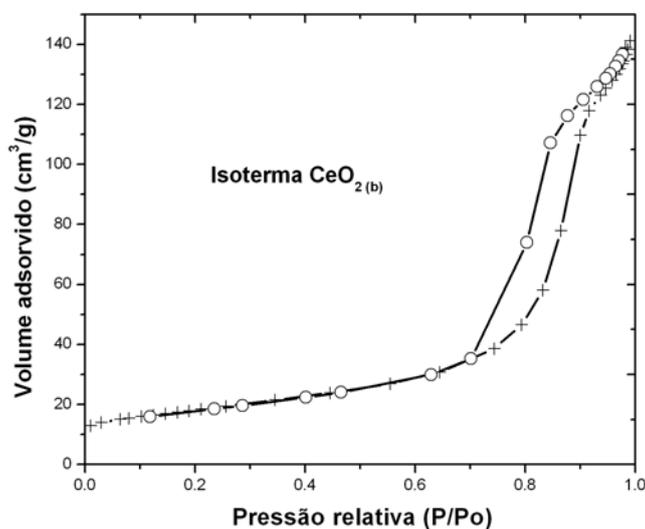


Figura 20. Isotherma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador CeO_{2(b)}.

Na preparação do catalisador CeZr nota-se que o sal precursor da céria influencia todas as propriedades texturais. O catalisador sintetizado com nitrato de cério possui menor área específica, maior volume de poros e diâmetro médio de poros em comparação ao preparado com nitrato de cério amoniacal. As áreas superficiais dos catalisadores CeZr_(a) (75m²/g) e CeZr_(b) (93m²/g) foram maiores em comparação com o resultado obtido por HORI et al. (1998) de 72m²/g.

As curvas de adsorção – dessorção, mostradas nas Figuras 21 e 22, podem ser classificadas como do tipo IV e a histerese do tipo E, semelhante ao catalisador CuCe.

A adição de Zr na amostra de céria aumentou consideravelmente a área específica desta, bem como, mudou as propriedades texturais como no caso do catalisador CuCe.

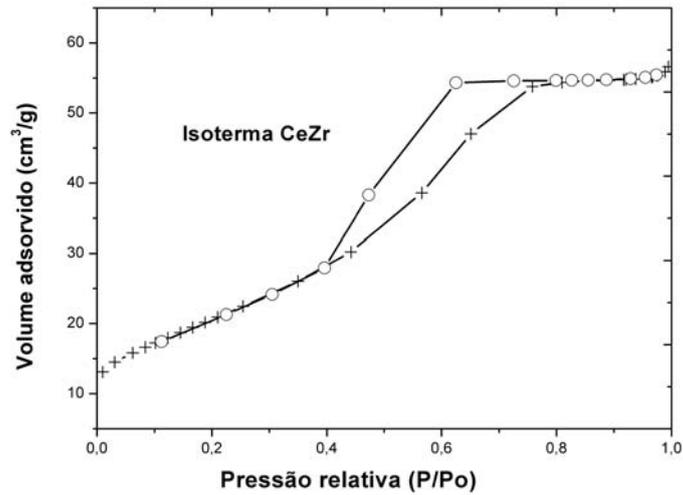


Figura 21. Isotherma de adsorção – dessorção de N_2 para o catalisador $CeZr_{(a)}$.

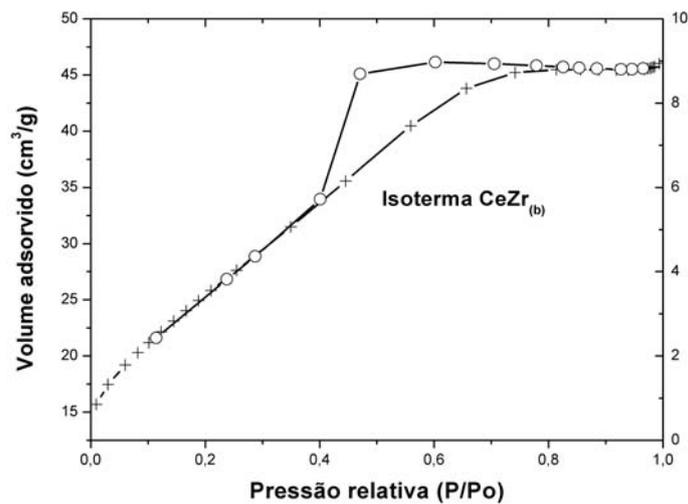


Figura 22. Isotherma de adsorção – dessorção de N_2 para o catalisador $CeZr_{(b)}$.

A curva de adsorção – dessorção para o catalisador $CuZr$ é mostrada na Figura 23 e é semelhante às outras obtidas, sendo do tipo IV (sólido mesoporoso) e com histerese do tipo E (raios de poros variados). A adição de Cu praticamente não influenciou área específica, porém diminuiu consideravelmente o diâmetro médio de poros modificando o tipo de histerese da curva de adsorção – dessorção. Enquanto o ZrO_2 , na Figura 24, possui poros cilíndricos (tipo A), o $CuZr$ possui variações no raio ao longo dos poros (tipo E).

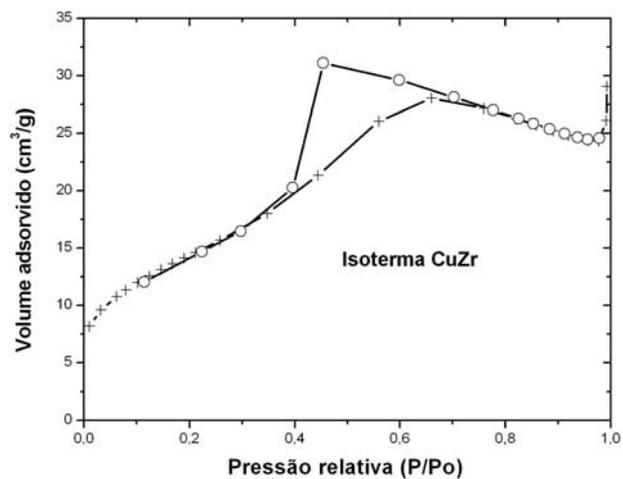


Figura 23. Isotherma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador CuZr.

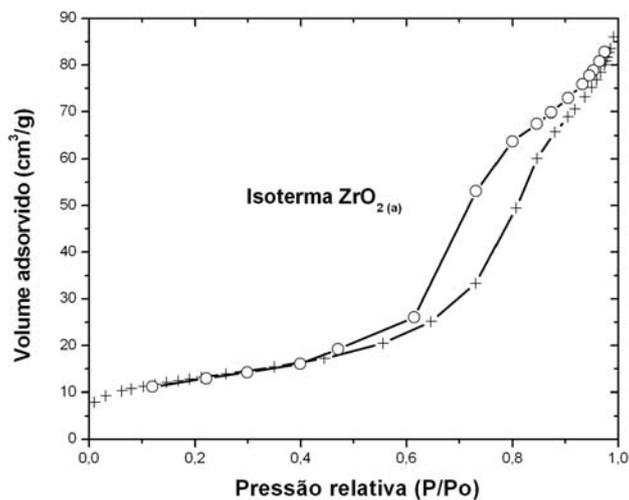


Figura 24. Isotherma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador ZrO_{2(a)}.

A amostra ZrO_{2(b)} possui área maior em comparação tanto com ZrO₂ como com CuZr, com maior volume e diâmetro médio de poros. A curva de adsorção – dessorção do ZrO₂, na Figura 25, é do tipo IV com histerese do tipo A, semelhante à CeO_{2(b)}.

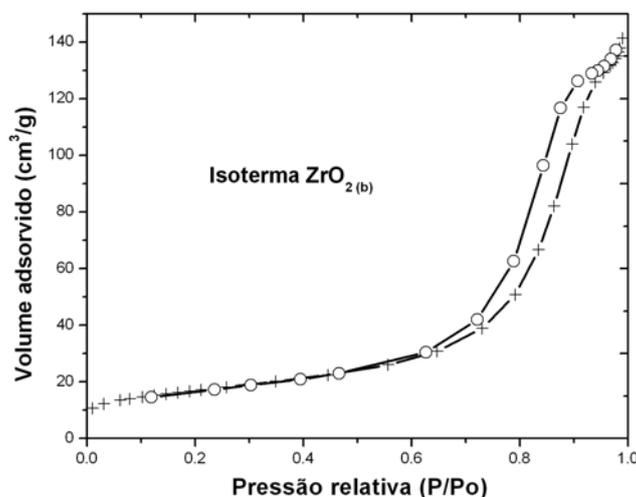


Figura 25. Isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para o catalisador ZrO_{2(b)}.

LIU et al. (2001) compararam as características do catalisador CuZr na proporção 5/95 sintetizado pelas rotas de co-precipitação, impregnação e deposição – precipitação utilizando como precursores ZrOCl₂·8H₂O e Cu(NO₃)₂. As áreas específicas obtidas para os três métodos são maiores que a deste trabalho, estando relacionado com a utilização de diferentes sais precursores.

Assim, pode-se dizer que com a técnica de co-precipitação obtêm-se materiais mesoporosos, com poros irregulares e áreas específicas menores em comparação com o método de combustão.

IV.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a composição química dos óxidos utilizados. Na tabela 7 estão apresentados os valores nominais e reais para as amostras sintetizadas.

Pode-se verificar que em todos os casos a precipitação não foi 100%. Para o CuCe, o cobre não precipitou completamente. Uma explicação é a dificuldade de se fazer o controle do pH nas condições do sistema utilizado, pois o Cu retorna para a solução em pH's maiores que 7. AVGOUROPOULOS et al. (2001) obteve 5,7% em peso de Cu contra 4,2% obtido neste trabalho, indicando uma perda considerável.

Nas amostras de CeZr, a zircônia não pôde ser precipitada completamente. Entretanto, impurezas típicas do óxido de zircônio aparecem em ambas as amostras podendo ter prejudicado a precipitação da mesma fazendo com que os teores iniciais de 75/25 para CeO₂/ZrO₂ fossem modificados para aproximadamente 80/20.

Tabela 7: Resultado de composição dos óxidos.

Amostras	Real (%)	Nominal (%)
CuCe	5,14 – CuO 94,86 – CeO ₂	6 – CuO 94 – CeO ₂
CeZr	78,32 – CeO ₂ 18,24 – ZrO ₂ 3,104 – La ₂ O ₃ 0,337 – HfO ₂	75 – CeO ₂ 25 – ZrO ₂
CeZr _(b)	82,78 – CeO ₂ 16,89 – ZrO ₂ 0,33 – HfO ₂	75 – CeO ₂ 25 – ZrO ₂
CuZr	nd	5 – CuO 95 – CeO ₂

IV.1.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras sintetizadas também foi investigada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. O formato das partículas de céria obtida por co-precipitação é semelhante a agulhas com tamanhos bastante heterogêneos variando de 2µm até pequenos agregados como pode ser visualizado na Figura 26.

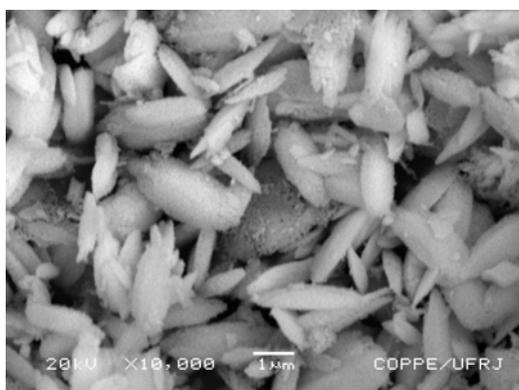


Figura 26. Imagem de MEV para a amostra CeO_{2(a)} com ampliação de 10.000 vezes.

Esta morfologia é bastante diferente da céria obtida por decomposição direta dos sais, a qual possui um formato retangular com tamanhos bem maiores (Figura 27).

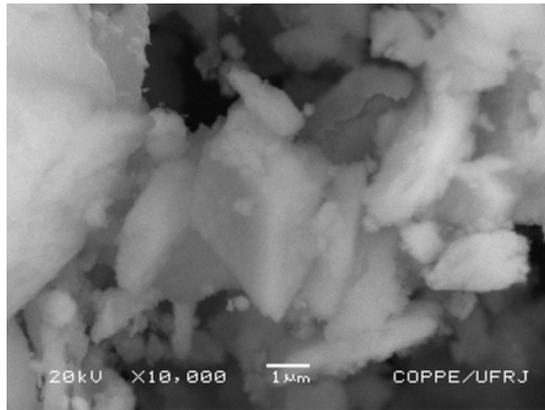


Figura 27. Imagem de MEV para a amostra CeO_{2(a)} com ampliação de 10.000 vezes.

Para a mistura CuCe, visualizada nas Figuras 28 e 29, o formato das partículas é ainda mais heterogêneo, formando tanto partículas laminares com até 20µm de tamanho; como também pequenos agregados e agulhas como aquele obtido para a céria co-precipitada.

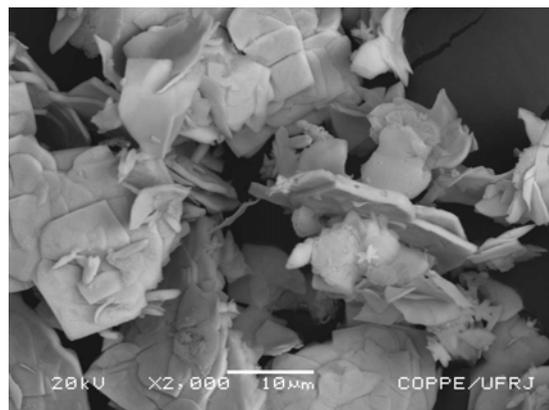


Figura 28. Imagem de MEV para a amostra CuCe com ampliação de 2.000 vezes.

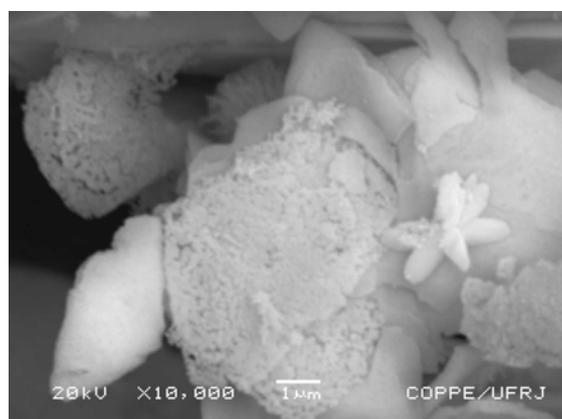


Figura 29. Imagem de MEV para a amostra CuCe com ampliação de 10.000 vezes.

As partículas de CeZr são bem maiores que as obtidas anteriormente com formato retangular e variando de 2 a 150 μm , como pode ser visualizado nas Figuras 30 e 31.

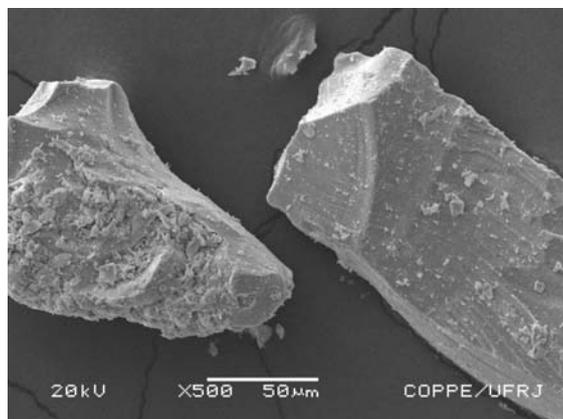


Figura 30. Imagem de MEV para a amostra CeZr com ampliação de 500 vezes.

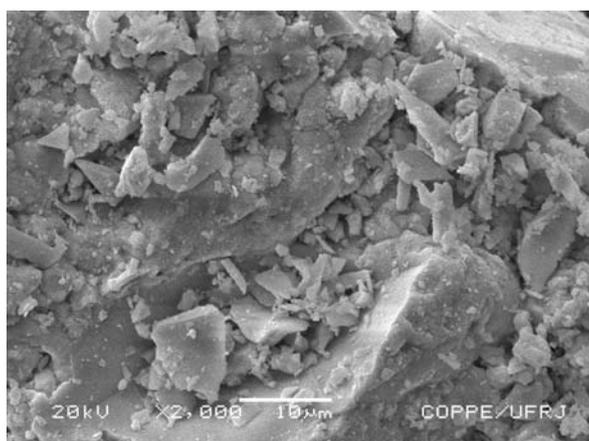


Figura 31. Imagem de MEV para a amostra CeZr com ampliação de 2.000 vezes.

IV.1.4. Difração de Raios-X (DRX)

Sistema CuCe

Os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 32 foram obtidos com o intuito de verificar a formação de solução sólida ou de fases segregadas para a amostra CuCe. Para avaliar a formação de uma nova fase com a adição de cobre necessita-se obter o difratograma de céria pura ($\text{CeO}_{2(a)}$) como mostrado na Figura 32. As linhas pontilhadas indicam os picos de reflexão mais intensos para CuO (JPDS 48-1548).

Analisando-se os difratogramas das amostras, verificam-se parâmetros de uma rede cristalina de CeO_2 , com estrutura cúbica possuindo o pico máximo de intensidade em $2\theta \sim 28,6^\circ$ com $d = 3,123 \text{ \AA}$ entre os planos cristalográficos (111) que concorda com os picos característicos da literatura (JPDS 34-0394). Para o difratograma de CuCe não foi detectado nenhum pico característico da fase tenorita (CuO) podendo indicar que esta fase não estava presente ou se encontrava na forma de cristalitos dispersos finamente divididos. Entretanto, observou-se um alargamento na base dos picos do difratograma da amostra $\text{Cu}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$, o que pode indicar a formação de solução sólida.

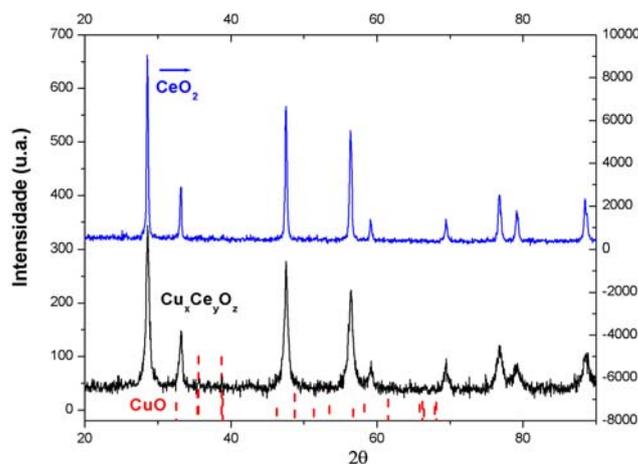


Figura 32. Difratograma obtido para as amostras CuCe (linha preta) e $\text{CeO}_{2(a)}$ (linha vermelha).

AVGOUROPOULOS et al. (2005) obtiveram o mesmo comportamento para CuCe co-precipitada como pode ser visto na Figura 33. As linhas pontilhadas indicam a reflexão dos picos mais intensos de CuO para 2θ igual a $35,58^\circ$ e $38,88^\circ$ (JPDS 45-0937). O estado preciso do óxido de cobre nos catalisadores CuCe ainda são motivos de debate na literatura. LIU et al. (1995) propuseram que CuO está presente na céria como clusters altamente dispersos ou, devido à similaridade do raio iônico de Ce^{4+} e Cu^{1+} , o Cu^{1+} pode estar presente na interface de duas fases oxidas. BERA et al. (2002) escreveram que se qualquer substituição de Cu^{2+} no lugar de Ce^{4+} ocorrer, o parâmetro de rede deve diminuir, pois o raio iônico do primeiro ($0,76\text{\AA}$) é menor que o último ($1,01\text{\AA}$).

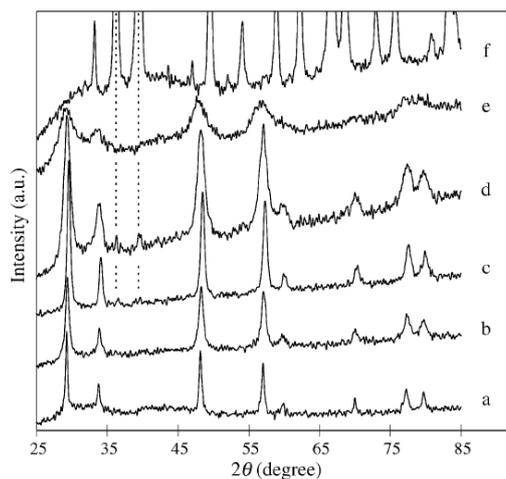


Figura 33. Difratoograma de raios-X obtidos por AVGOUROPOULOS et al. (2005) para (a) CeO₂, CuCe preparada por (b) combustão de uréia-nitrato, (c) co-precipitação, (d) impregnação, (e) método citrato-hidrotérmico (CHM) e (f) CuO não suportado.

Dessa forma, as amostras foram submetidas a uma análise de DRX "in situ" com a finalidade de tentar elucidar as dúvidas presentes. Na Figura 34 pode-se visualizar o difratograma de CuCe obtido nas mesmas condições que o anterior. Assim, com esta técnica foi possível detectar os dois picos principais de tenorita com baixa intensidade, além do mesmo alargamento encontrado nas bandas de céria.

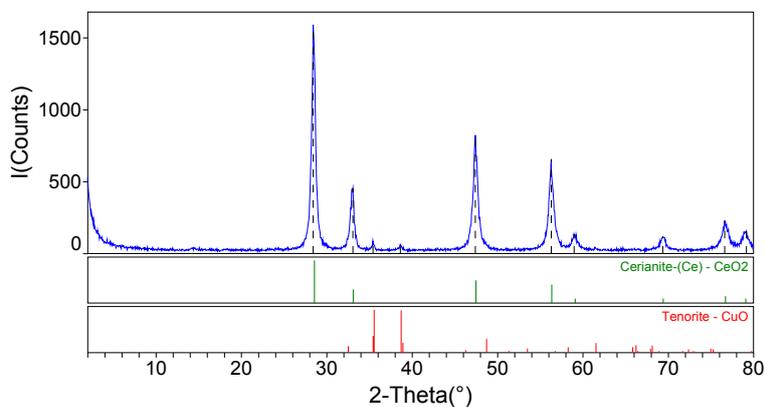


Figura 34. Difratoograma de raios-X para a amostra CuCe em fluxo de He e temperatura ambiente.

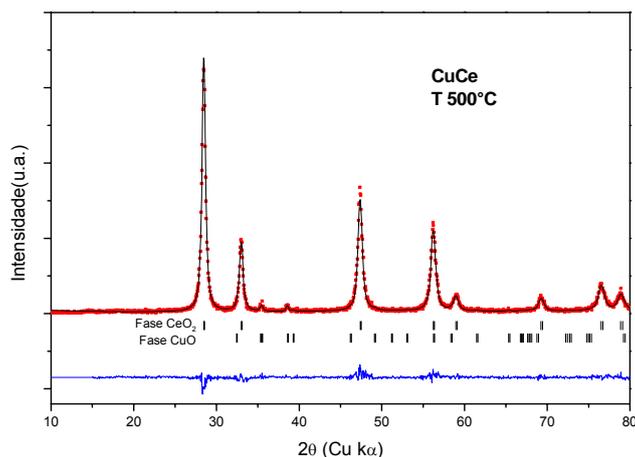


Figura 35. Difratoograma de raios-X para a amostra CuCe em fluxo de He e a 500°C.

A mesma amostra foi aquecida a 500°C, como mostra a Figura 35, com o intuito de verificar a influência do aquecimento e não houve variação do difratograma. A análise quantitativa das fases segundo método matemático está de acordo com os resultados de fluorescência de raios-X, sendo 94,9% de CeO₂ e 5,1% de CuO. Os parâmetros de rede encontrados para as fases presentes na mistura CuCe foram de $a=b=c=5,4224\text{Å}$ para a fase céria e $a=4,6415\text{Å}$; $b=3,4528\text{Å}$; $c=5,1405\text{Å}$ para a fase CuO.

O difratograma da céria pura foi avaliado sem tratamento prévio e a temperatura ambiente a título de comparação com a amostra anterior. Os dados observados estão de acordo com a literatura (JPDS 34-0394), como mostra a Figura 1, possuindo um ângulo de difração 2θ igual a 28,55°, distância entre os planos hkl (111) de 3,123Å e tamanho de cristalito igual a 366Å. O parâmetro de rede encontrado pelo tratamento matemático para CeO₂ pura foi de 5,4098Å enquanto o parâmetro da literatura é de 5,411Å (JPDS 34-0394).

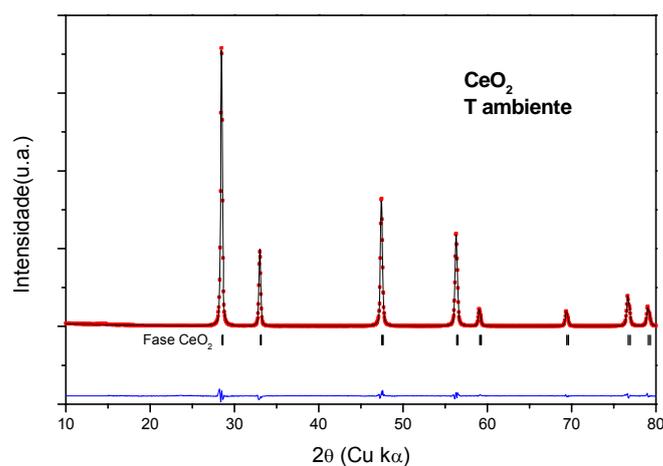


Figura 36. Análise de DRX "in situ" para a amostra CeO_2 .

Difratogramas da amostra de CuCe a diferentes temperaturas e condições de redução foram obtidos com o intuito de verificar a influência do pré-tratamento nesta amostra. Uma re-oxidação posterior foi realizada após amostragem da redução para avaliar se o óxido tem a capacidade de voltar ao seu estado anterior.

Na Figura 37 pode-se visualizar os difratogramas obtidos a 300°C em atmosfera inerte antes e após redução da amostra. Apenas o aquecimento a 300°C não modificou a fase cristalina em comparação com a Figura 34. Mas, como esperado a passagem de H_2 a 300°C reduziu os cristalitos de tenorita dispersos para Cu^0 .

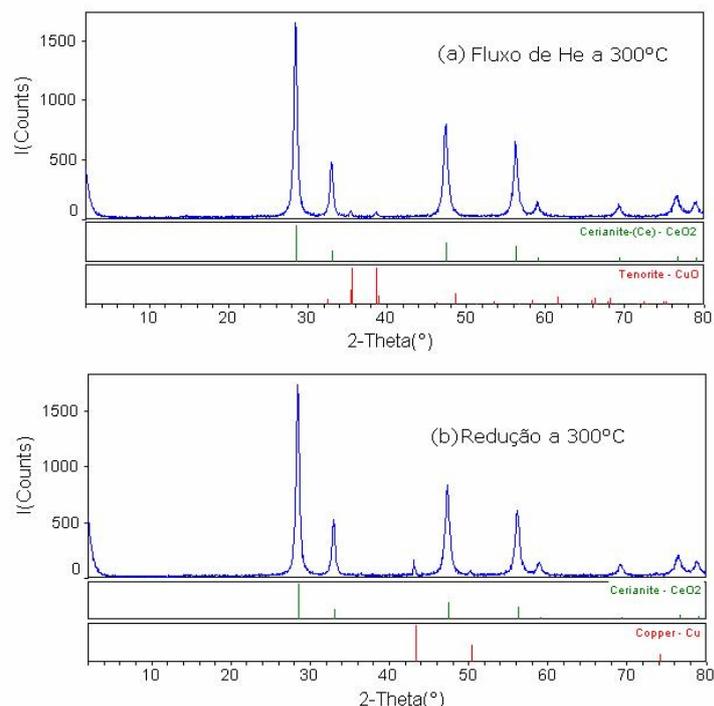


Figura 37. Difratograma de raios-X "in situ" para a amostra CuCe (a) em fluxo de He e 300°C e (b) em fluxo de He após redução a 300°C.

O pré-tratamento para os testes catalíticos foi efetuado a 500°C, logo foram obtidos novos difratogramas nesta condição, como mostra a Figura 38. Após a redução, toda a fase CuO foi reduzida a Cu⁰ obtendo-se 3,84% ± 0,24, estando de acordo com a quantidade calculada pela fluorescência de raios-X (4% da fase Cu⁰).

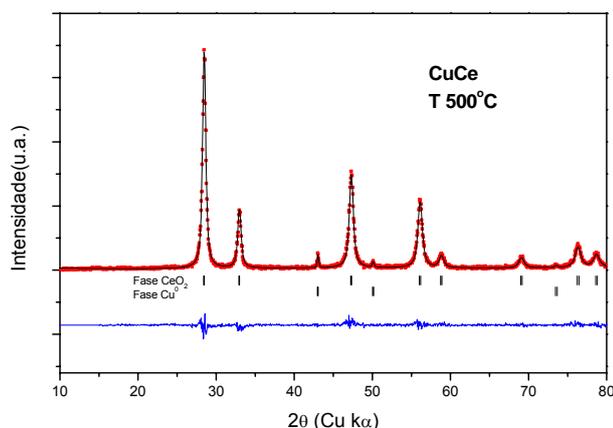


Figura 38. Difratograma de raios-X "in situ" para a amostra CuCe após redução a 500°C.

Na Figura 39 são mostrados os difratogramas obtidos quando uma re-oxidação é realizada na amostra CuCe. Nota-se que à temperatura ambiente os picos de reflexão referente ao Cu^0 ainda estão presentes indicando que este não foi re-oxidado nesta temperatura. Entretanto, quando a amostra é aquecida a 500°C , uma nova fase é formada, indicando que todo o Cu^0 presente foi re-oxidado parte na forma de cuprita (Cu_2O – $1,90\% \pm 0,28$) e parte como tenorita (CuO – $2,07\% \pm 0,22$).

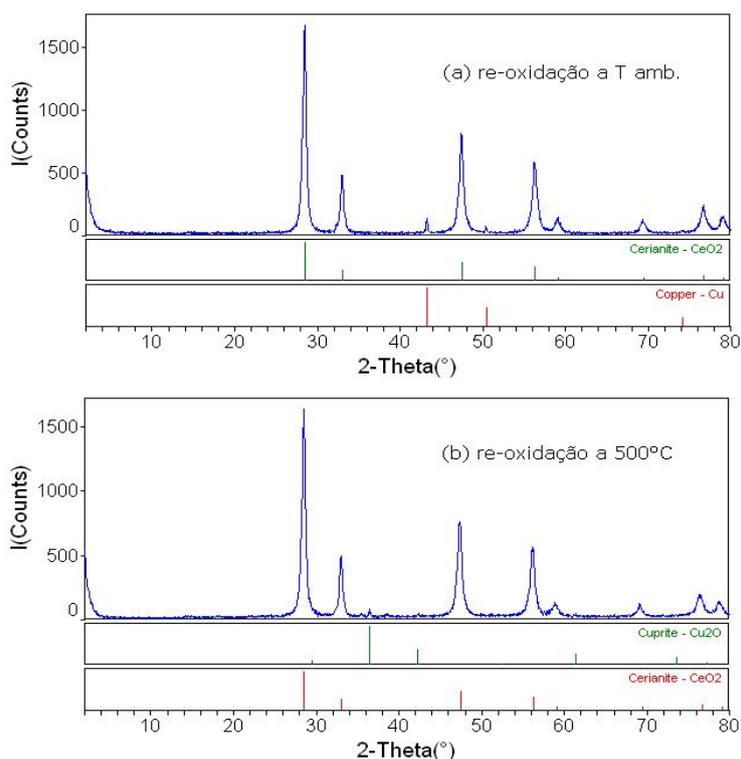


Figura 39. Difratograma de raios-X "in situ" para a amostra CuCe (a) em fluxo de He após re-oxidação a temperatura ambiente e (b) em fluxo de He após re-oxidação a 500°C .

Na tabela 8 são mostrados os ângulos de Bragg θ , os ângulos de difração 2θ , as larguras a meia altura HW das linhas de difração e o tamanho de cristalito para as amostras de CeO_2 e CuCe. Pode-se verificar que o ângulo de difração para a reflexão dos picos mais intensos para a fase CeO_2 é aproximadamente igual em todos os casos, assim como para a fase CuO , indicando a presença de duas fases segregadas, ou seja, uma mistura de óxidos.

A adição de cobre na céria diminuiu o tamanho de cristalito de CeO_2 e provavelmente aumentou as microdeformações na rede, como pode ser comprovado na tabela 8 pelo tamanho L e pelo aumento da largura de meia altura HW.

O tratamento térmico aumentou o tamanho de cristalito da fase CuO, indicando uma possível sinterização das partículas de Cu.

Tabela 8. Tamanhos de cristalito obtidos por ajuste matemático (Rietveld).

	h	k	l	D (Å)	2θ (°)	HW (°)	L (Å)
CeO₂ pura	1	1	1	3,123	28,55	0,22	366
CuCe-inerte-500							
Fase CeO ₂	1	1	1	3,131	28,49	0,51	159
Fase CuO	1	1	1	2,331	38,59	0,29	282
CuCe-oxi-red-500							
Fase CeO ₂	1	1	1	3,141	28,39	0,49	166
Fase Cu	1	1	1	2,104	42,96	0,17	492
CuCe-reoxi-amb							
Fase CeO ₂	1	1	1	3,123	28,56	0,49	166
Fase Cu	1	1	1	2,086	43,35	0,15	546
CuCe-reoxi-500							
Fase CeO ₂	1	1	1	3,138	28,41	0,49	163
Fase Cu ₂ O	1	1	1	2,464	36,43	0,19	425
Fase CuO	1	1	1	2,337	38,49	0,20	413

Sistema CuZr

Os difratogramas da amostra CuZr foram obtidos de maneira similar a da CuCe, onde primeiramente foi avaliado o sistema sem tratamento a temperatura ambiente, logo depois aquecendo a amostra a 500°C e por fim reduzindo-a a 500°C. Nesta amostra não é necessário oxidar a superfície, pois não possui a fase céria.

A amostra CuZr sem tratamento e a temperatura ambiente apresenta, como mostra a Figura 40, uma fase de zircônia com padrão de difração bastante difuso, característico de materiais amorfos ou nanocristalinos. O difratograma de raios-X desta fase pôde ser modelado como uma fase nanométrica de zircônia monoclinica, sendo 93,34% do total e outra fase tenorita (CuO) cristalina representando 6,66%. Quando esta fase é aquecida a 500°C não há variação no difratograma (Figura 41), indicando que esta estrutura não varia com a temperatura.

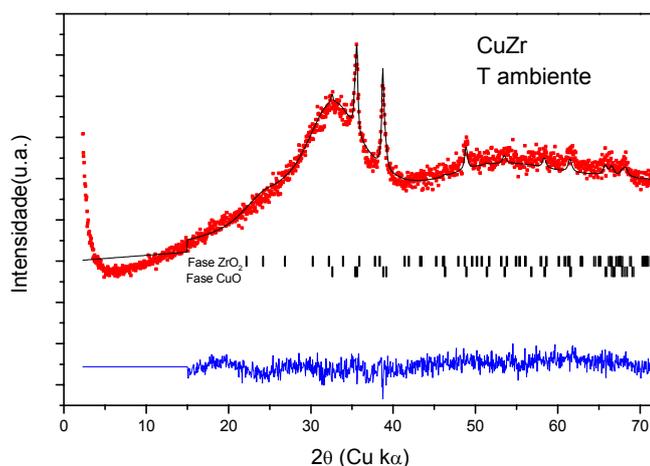


Figura 40. Análise de DRX "in situ" para CuZr sem tratamento e a temperatura ambiente.

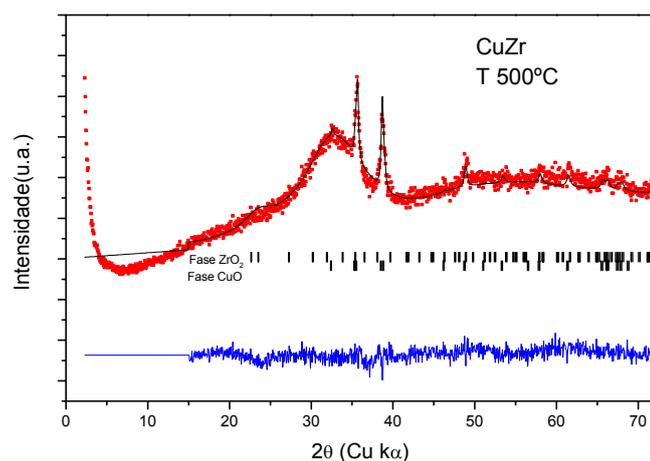


Figura 41. Análise de DRX "in situ" para CuZr sem tratamento e a 500°C.

Entretanto, quando a amostra é submetida ao tratamento de redução, a zircônia obtida é cúbica e cristalina como mostra a Figura 42. A proporção de Cu obtida pelo tratamento matemático ($29,59\% \pm 0,78$) é muito maior do que na amostra real, sugerindo uma possível formação da liga Cu-Zr, pois o pico de cobre aumentou podendo estar somado ao pico de Zr. Ou ainda, parte da zircônia ainda s encontra sob a forma amorfa não podendo ser corretamente quantificada.

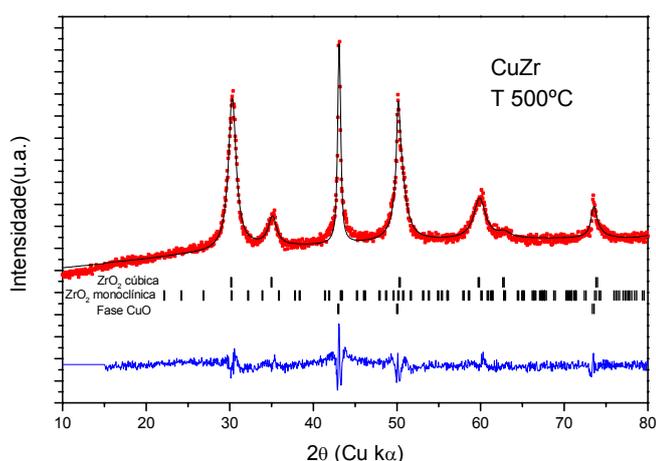


Figura 42. Análise de DRX "in situ" para CuZr reduzida a 500°C.

Na tabela 9 é mostrada as propriedades do cristal de CuZr obtidas pelo modelo matemático de Rietveld. Nota-se que o ângulo de difração 2θ e o tamanho de cristalito L para a amostra CuZr reduzida são muito diferentes dos obtidos para as outras análises. Além disso, a distância interplanar, também diminuiu quando a amostra foi reduzida. Após a redução, o difratograma de raios-X mostrou mudança de fase da zircônia e a presença de cristais metálicos com parâmetros de rede $a=b=c=3,6468\text{Å}$ coincidente com cobre ($2\theta=42,92^\circ$). O aumento da intensidade desse pico provavelmente indica a migração de átomos de uma fase tipo óxido misto para a fração metálica e está de acordo com os dados de TPR mostrados a seguir.

Tabela 9. Tamanhos de cristalito obtidos por ajuste matemático (Rietveld).

	h	k	l	D (Å)	2θ (°)	HW (°)	L (Å)
CuZr-inerte-amb							
ZrO ₂ monoclinica	1	1	1	2,646	33,85	7,38	11
CuO	1	1	1	2,322	38,74	0,29	281
CuZr-inerte-500							
ZrO ₂ monoclinica	1	1	1	2,650	33,79	6,61	12
CuO	1	1	1	2,337	38,48	0,294	282
CuZr-red-500							
ZrO ₂ cúbica	1	1	1	2,963	30,13	1,10	74
ZrO ₂ monoclinica	1	1	1	2,645	33,86	7,38	11
Cu	1	1	1	2,105	42,92	0,39	216

Sistema CeZr

Análises de DRX semelhantes as anteriores foram obtidas para a amostra CeZr. Na Figura 43 pode-se visualizar o difratograma para a amostra CeZr a temperatura ambiente SEM nenhum tratamento prévio. Nota-se que não há picos referentes à fase zircônia pura, sendo um difratograma análogo a da céria, mas com parâmetro de rede deslocado de 5,41Å referente à céria pura (JPDS 43-1002) para 5,36Å e está de acordo com a ficha cristalográfica do $Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2$ (JPDS 28-0271). Como também encontrado por HORI et al. (1998) o parâmetro de rede decresce conforme o teor de Zr, o que indica a formação de solução sólida. Ele também varia com o tratamento, aumentando de 5,36Å, na amostra sem tratamento, para 5,39Å sendo oxidada e 5,42Å para a amostra oxidada e reduzida.

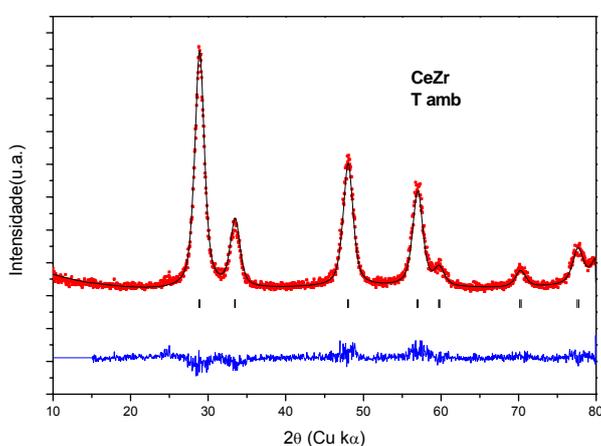


Figura 43. Análise de DRX "in situ" para CeZr a temperatura ambiente.

Na Figura 44 é mostrado o difratograma da amostra oxidada e reduzida a 500°C, apresentando o mesmo perfil quando comparado com a Figura 43. Entretanto o ângulo de difração 2θ também varia com o tratamento como pode ser visualizado na tabela 10.

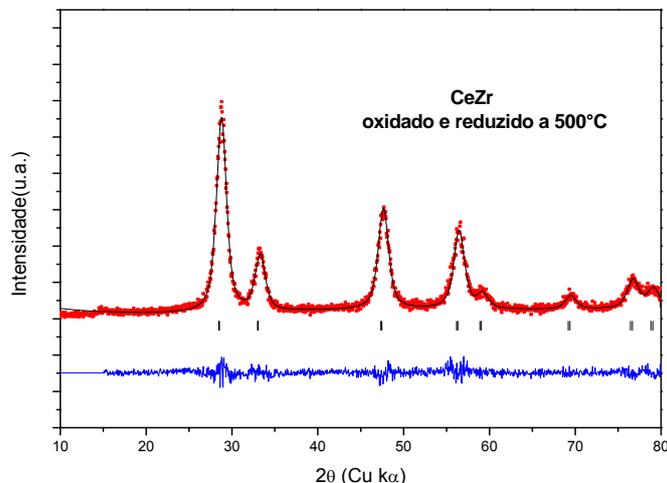


Figura 44. Análise de DRX "in situ" para CeZr reduzida a 500°C.

Tabela 10. Tamanhos de cristalito obtidos por ajuste matemático (Rietveld).

	h	k	l	D (Å)	2θ (°)	HW (°)	L (Å)
CeZr-inerte-amb	1	1	1	3,095	28,82	1,47	55
CeZr-inerte-500	1	1	1	3,109	28,69	1,49	55
CeZr-oxi-amb	1	1	1	3,116	28,62	1,41	58
CeZr-oxi-500	1	1	1	3,121	28,57	1,49	54
CeZr-oxi-red500	1	1	1	3,133	28,46	1,41	58

IV.1.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Sistema CuCe

Os perfis de redução à temperatura programada para as misturas óxidas preparadas, bem como para as fases em separado foram analisados. Na Figura 45 são apresentados os perfis para as amostras CuCe, CeO_{2(a)}, CeO_{2(b)} e para uma amostra padrão de CuO.

As duas amostras de céria (a – preparada por precipitação e b – preparada por decomposição direta dos sais) apresentam um pico de redução a 550°C e outro a 900°C. Entretanto, para a amostra CeO_{2(b)}, existe um ombro a 450°C, evidenciando maior redução e a temperaturas mais baixas, provavelmente devido à presença de partículas menores de mais fácil redução a temperaturas mais baixas. No caso do catalisador de CuCe, o primeiro pico evidencia a redução facilitada do óxido misto em

Cu⁰ e de Ce⁴⁺ em Ce³⁺ da camada superficial, comprovando os resultados de raios-x. Mostra inclusive que em temperaturas mais altas o Ce facilita a redução do Cu²⁺ e paralelamente o Cobre catalisa a redução do Céria reduzindo em temperaturas mais baixas, em torno de 850°C. A temperatura de redução da fase CuO diminuiu de aproximadamente 375°C na amostra padrão para 250°C na amostra CuCe. A presença de ombros a temperaturas mais baixas indica que provavelmente há redução intermediária de partículas isoladas de Cu²⁺ em Cu⁺¹ a Cu⁰ em acordo com a literatura (BERA et al., 2002 e RODAS-GRAPAÍN et al., 2005).

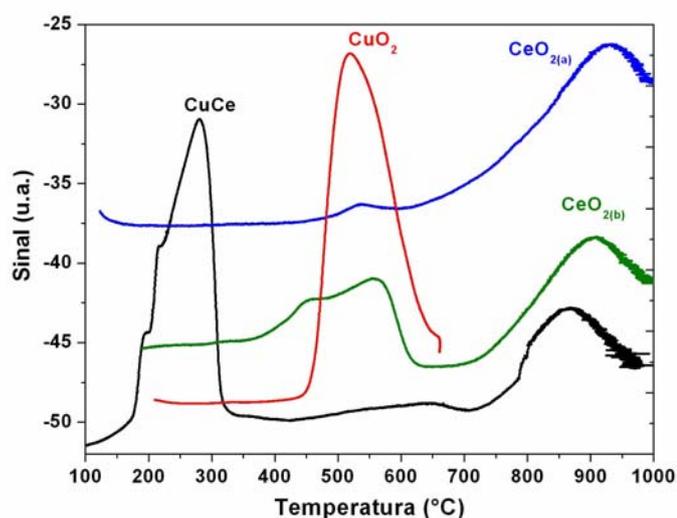
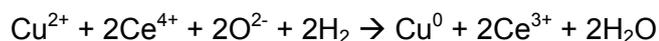


Figura 45. TPR das amostras CuCe (linha preta), CuO (linha vermelha), CeO_{2(a)} (linha azul), CeO_{2(b)} (linha verde oliva).

AVGOUROPOULOS et al. (2005) obtiveram uma temperatura de redução do CuO na amostra CuCe obtida por co-precipitação semelhante à deste trabalho. Os autores atribuíram o alargamento deste primeiro pico devido ao fato de que a céria promove a redução de espécies de óxido de cobre altamente dispersas e que menores partículas são mais fáceis de serem reduzidas.

A quantidade de H₂ do pico de redução da fase CuO na amostra de CuCe foi maior que a necessária para reduzir todo o CuO teórico presente, como pode ser visto na tabela 11. Assim, em concordância com BERA et al. (2002), podem ocorrer os seguintes ciclos de reação:



e analisando-se os dados de DRX, pode-se dizer que o Cu está presente, tanto na forma de CuO altamente disperso, como inserido na matriz de CeO₂. Sabe-se que

CuO não reage com O₂, então parte do Cu presente também está incorporado na matriz de CeO₂ como uma interação química entre Cu²⁺ e CeO₂ que leva a diminuição da temperatura de redução de ambos os íons presentes. Os dados de DRX corroboram com este fato, pois após passagem de O₂ a 500°C, parte do Cu²⁺ reage com O²⁻ formando CuO. A outra parte está dispersa na matriz e forma Cu₂O.

Tabela 11: Resultados de TPR para as amostras.

Amostras	Fase	% de Redução		Temperatura (°C)	
		Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
CuCe	Cu ⁰	114		250	
	Ce ⁴⁺		12		850
CeZr	Ce ⁴⁺	7	6	570	850
CeZr(b)	Ce ⁴⁺	9	4	567	?
CuZr	Cu ⁰	28		200	
	Zr ⁴⁺		2		550
CeO ₂ (a)	Ce ⁴⁺	1	18	530	930
CeO ₂ (b)	Ce ⁴⁺	5	9	550	900
ZrO ₂ (b)	Zr ⁴⁺	4	2	570	700

Sistema CuZr

Na Figura 46 são mostrados os perfis de temperatura de redução para as amostras CuZr e ZrO₂(b). Pode-se visualizar para a amostra CuZr pico de redução a 85°C e outro a 200°C sendo atribuídos a redução de espécies cobre presentes que interagem de maneira diferenciada com a matriz de zircônia. A 550°C uma pequena elevação é notada, sendo atribuída à redução da fase ZrO₂, comparando-se com o perfil da amostra de zircônia pura.

A existência de dois picos de temperaturas de redução também foi encontrada por LIU et al. (2001) para amostras de zircônia impregnadas com altos teores de Cu. Entretanto, a existência do segundo pico de redução não foi notada para amostras com baixo teor de cobre, como ocorre nos resultados desta dissertação, podendo ser explicado devido ao método de preparação diferenciado.

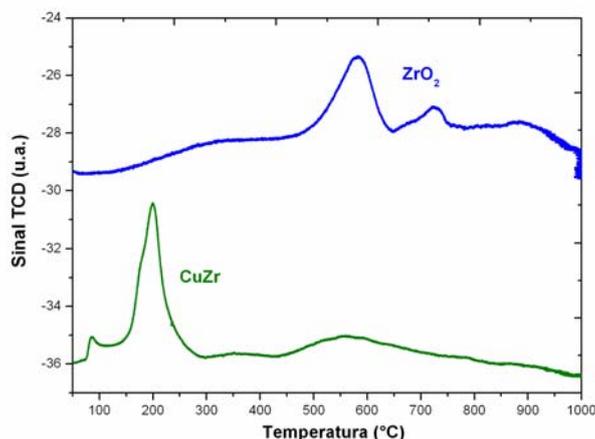


Figura 46. TPR das amostras CuZr (linha verde oliva) e $ZrO_{2(b)}$ (linha azul).

Sistema CeZr

Na Figura 47 são mostrados os perfis de redução para os catalisadores $CeZr_{(a)}$ (com nitrato de céria) e $CeZr_{(b)}$ (com nitrato de céria amoniacal), ambos sintetizados da mesma maneira exceto pelo sal precursor da céria. Nota-se que os perfis das curvas são semelhantes com um pico a $550^{\circ}C$ e outro a $850^{\circ}C$. Este último é mais evidente para CeZr co-precipitado a partir de nitrato de céria, mas ainda é praticamente desprezível devido ao seu consumo de H_2 mostrado na tabela 11.

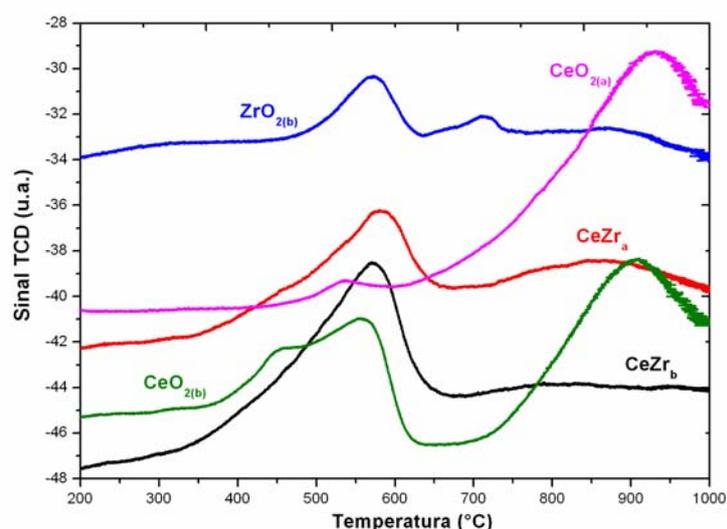


Figura 47. TPR das amostras $CeZr_{(a)}$ (linha vermelha) e $CeZr_{(b)}$ (linha preta).

O consumo de H_2 a temperaturas mais baixas aumentou nas misturas CeZr como pode ser visualizado na tabela 11. Este fato está de acordo com outros autores

(PASSOS et al., 2005; FALLI et al., 2000; BOZO et al., 2000 e VIDAL et al., 2000), os quais reportam que o consumo de H_2 a temperaturas em torno de $550^\circ C$ e $650^\circ C$ é maior que o necessário para reduzir apenas a superfície de CeO_2 . Este fato implica que outras camadas da mistura são reduzidas, sugerindo que a adição de Zr promove a redução do “bulk” da céria.

Para a amostra ZrO_2 podem-se identificar dois picos de redução, um a $570^\circ C$ e outro a $700^\circ C$, diferenciando-se do resultado obtido por PASSOS et al. (2005).

É conhecido da literatura que a zircônia não é facilmente reduzida a temperaturas baixas e de acordo com PASSOS et al. (2005), pode-se notar que à medida que o teor de Zr é aumentado, o pico de redução também aumenta. Dessa forma, o perfil obtido para a ZrO_2 neste trabalho é atípico e o pico inicial pode ser atribuído à redução de nitratos e carbonatos ainda presentes na amostra e é comprovado pela maior perda de massa em relação às amostras de CeO_2 nas análises termogravimétricas que serão apresentadas posteriormente.

IV.1.6. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a perda de massa das amostras sintetizadas, com o intuito de verificar a existência ou não de espécies nitratos ou carbonatos remanescentes da preparação.

Na Figura 47 podem ser observadas as análises TG/DTA para os catalisadores CuCe e CuZr, onde se verifica que há perda de água principalmente, sendo que o CuZr teve uma perda de massa maior (aproximadamente 6%) até $100^\circ C$, cujo DTA apresenta endotermicidade com um pico negativo a $50^\circ C$, correspondente à perda de água.

As curvas de DTA possuem um pico extenso até $500^\circ C$, uma transformação devido a leve exotermicidade que pode ser explicado pela presença de carbonatos e nitratos fortemente adsorvidos remanescentes da calcinação como mostra o TPD da Figura 53. Esta análise foi feita com a amostra de CuZr calcinada a $500^\circ C$ e a de CuCe a $650^\circ C$.

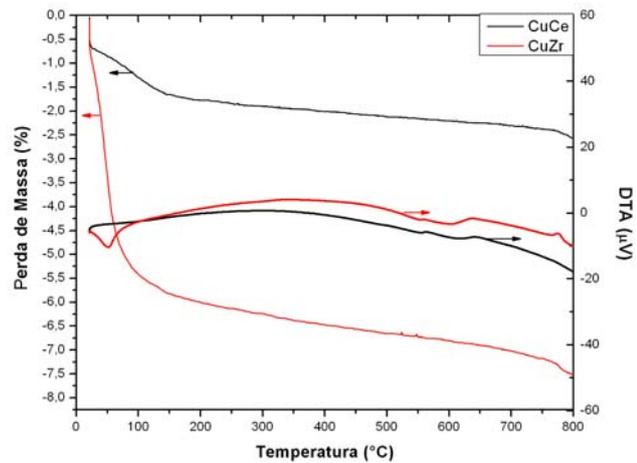


Figura 48. Análise de TG/DTA para as amostras CuCe (linha preta) e CuZr (linha vermelha).

Os resultados do CuZr indicam que houve liberação de água acima de 500^oC, que pode ser atribuída às hidroxilas na superfície. A perda de massa do CuCe foi apenas de 2%, que pode ser atribuída à liberação de hidroxilas.

As misturas CeZr apresentam perda de massa até 150^oC, sendo que a amostra preparada a partir de nitrato de cério amoniacal (CeZr_(b)) perde quase o dobro da massa em relação àquela sintetizada com nitrato de cério (Figura 49).

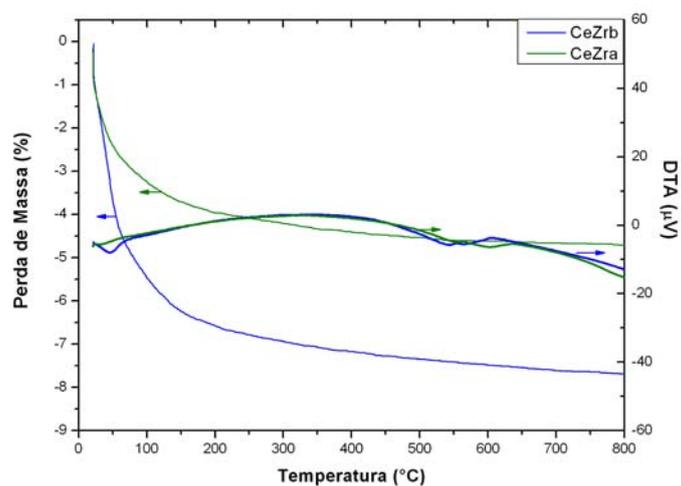


Figura 49. Análise de TG/DTA para as amostras CeZr_(a) (linha verde) e CeZr_(b) (linha azul).

A amostra de CeO_2 preparada por co-precipitação perdeu menos de 1% em massa até 100°C , ao passo que a sintetizada por decomposição dos sais perdeu aproximadamente 4% da massa até 150°C , como pode ser visualizado na Figura 50.

Para as amostras de zircônia apresentadas na Figura 51, ocorre o inverso: a amostra preparada por co-precipitação perdeu aproximadamente 18% em massa até 150°C , enquanto a outra tem uma perda inicial de 2% continuando até 800°C , mas sem ultrapassar 8% do total.

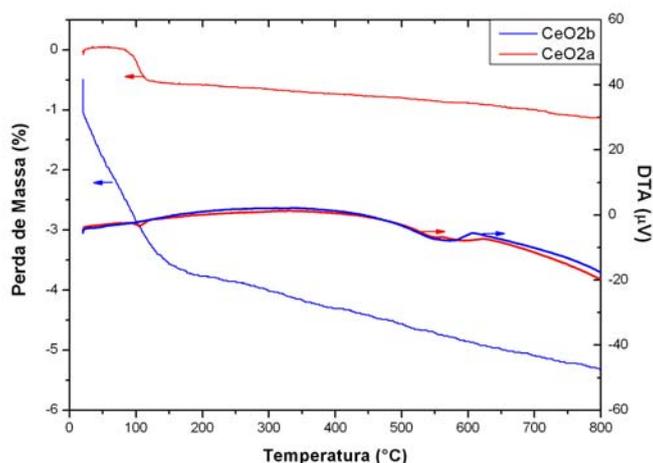


Figura 50. Análise de TG/DTA para as amostras $\text{CeO}_{2(a)}$ (linha vermelha) e $\text{CeO}_{2(b)}$ (linha azul).

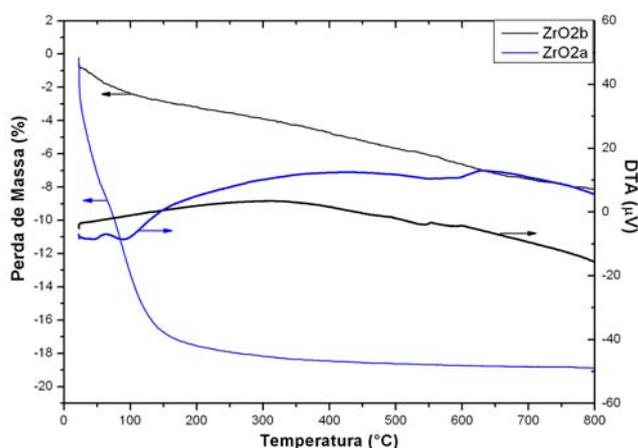


Figura 51. Análise de TG/DTA para as amostras $\text{ZrO}_{2(a)}$ (linha azul) e $\text{ZrO}_{2(b)}$ (linha preta).

IV.1.7. TPD de NO

Amostra de CuCe

Foram realizadas análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de NO com o intuito de avaliar o tipo de sítio ativo formado na superfície dos catalisadores.

Na Figura 52 apresentam-se os resultados obtidos para a dessorção de NO com redução e secagens prévias. Não foram observados os perfis de N_2O e CO_2 (44) que eram vistos nos experimentos sem tratamento, mostrando que os nitratos e carbonatos foram removidos com a etapa de redução. Entretanto, ainda aparece um pico extenso para o sinal 44 (200 – 500°C), podendo ser atribuídos aos carbonatos mais fortemente adsorvidos, pois o sinal do N_2O se manteve estável de 200°C até o final da análise.

O sinal de H_2O aumenta após 100°C, mas observamos ainda o consumo de O_2 a baixas temperaturas, antes do início da dessorção de NO. Este fato poderia indicar a presença de ar ou contaminação do gás, e, portanto, absorção de O_2 pelo catalisador. A dessorção de NO apresentou-se em apenas um estágio após a redução da amostra com temperatura menor (100°C).

Assim, essa análise mostra que é necessário oxidar a superfície antes da redução do catalisador CuCe para eliminar os carbonatos presentes.

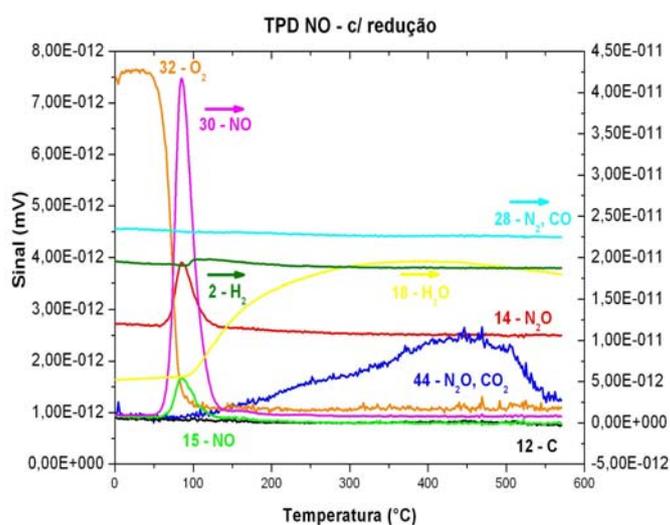


Figura 52. TPD da amostra CuCe previamente seca e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

A Figura 53 mostra os perfis de TPD para a amostra após secagem, redução, oxidação e adsorção de NO respectivamente. Cada etapa foi precedida por uma passagem de He, removendo assim os gases presentes na superfície e no sistema. Nota-se a presença do pico de dessorção de NO a 100°C como no caso anterior, porém com a diferença de existir a dessorção de N₂O a 150°C, além da dessorção de uma grande quantidade de água. Observa-se ainda, razoável consumo de O₂ abaixo de 100°C, seguido de dessorção e consumo entre 150°C e 250°C. O consumo de oxigênio a baixas temperaturas é exatamente o mesmo observado no caso anterior após simples redução do catalisador, sugerindo assim provavelmente um processo de migração de oxigênio das vacâncias do catalisador. Uma explicação para este fato é que durante a fase de aquecimento ou redução o oxigênio das vacâncias é transferido para a fase gasosa que logo após é readsorvido, migrando para as vacâncias do catalisador, ou seja:

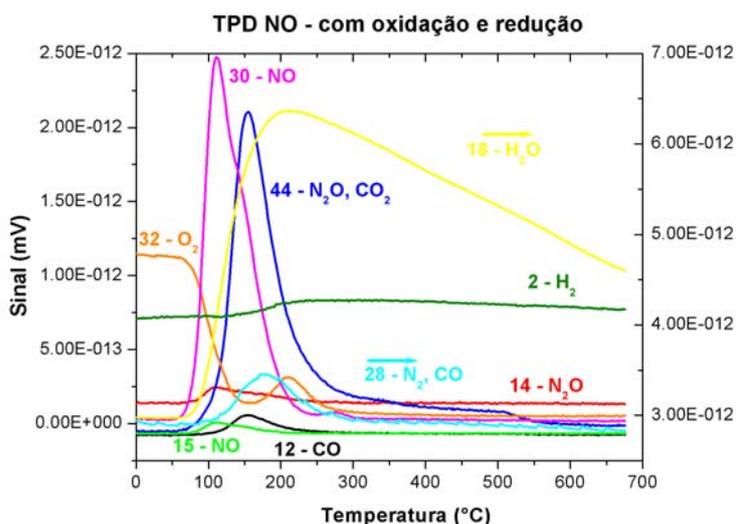
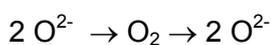


Figura 53. TPD da amostra CuCe previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

Isto comprova que as vacâncias são responsáveis pelo oxigênio presente. Mais ainda, o O₂ gasoso presente na fase gasosa, imediatamente reage com o NO adsorvido para formar NO₂ que por sua vez se transforma em N₂ e N₂O, ou seja, o pico de N₂O pode ser formado pela decomposição de espécies de NO adsorvidas, segundo:



Após 200°C, o oxigênio liberado reage novamente com NO formando N₂O pela seguinte reação:



Observa-se ainda uma pequena fração de fragmento de carbono C₁₂, indicando que houve liberação de CO₂, estando inserido no pico N₂O, no entanto, a fração é pequena, indicando que houve decomposição dos carbonatos mais fortemente adsorvidos na superfície do catalisador.

Houve ainda dessorção de H₂ acima de 200°C devido à decomposição das hidroxilas superficiais que não foram totalmente removidas na etapa de limpeza da superfície após a redução.

Na Figura 54 são mostrados os perfis de TPD para a amostra após secagem, redução e oxidação, porém sem adsorção de NO. Nota-se, como no caso anterior, a formação de CO₂, comprovando a permanência de carbonatos na superfície em quantidade diminuta.

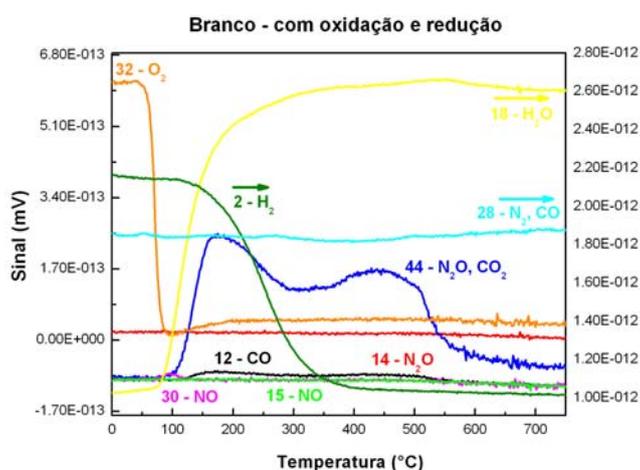


Figura 54. TPD da amostra CuCe previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro.

A Figura 55 mostra um experimento diferente, para verificar a capacidade da migração do oxigênio na rede. Inicialmente o catalisador é seco, oxidado e reduzido e a seguir, introduz-se pulsos de O₂ a temperatura ambiente seguido da dessorção programada com He. Nota-se que neste caso há consumo de O₂ a temperaturas abaixo de 100°C, como observado nos experimentos anteriores, indicando migração do O₂ para as vacâncias. Com o aumento de temperatura observa-se a formação de CO₂ devido ao fragmento C₁₂ indicando a presença de espécies de carbono não removidas, como observado nas figuras anteriores.

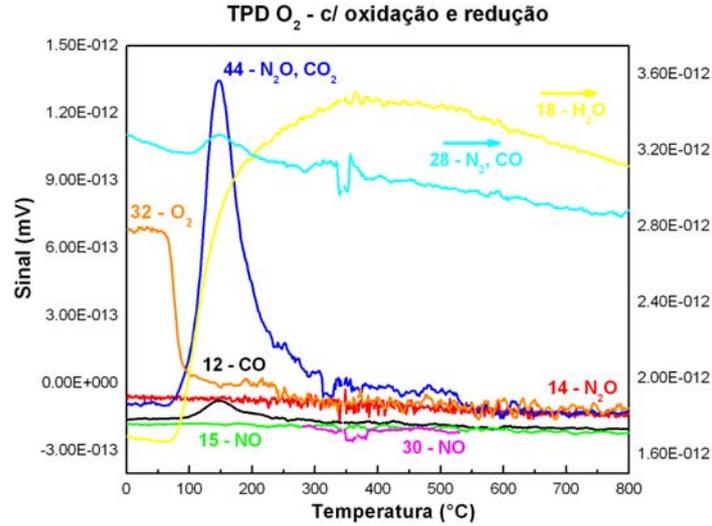


Figura 55. TPD da amostra CuCe previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção prévia de O₂ à temperatura ambiente.

Amostra de CeO₂

A Figura 56 apresenta os perfis de dessorção com o mesmo tratamento do caso da amostra CuCe (oxidação, redução e limpeza), porém para a céria pura. Pode-se verificar que existe liberação de O₂ e CO em temperaturas mais baixas. Além disso, há a liberação de água a partir de 100°C e de carbonatos a partir de 300°C como na amostra de CuCe.

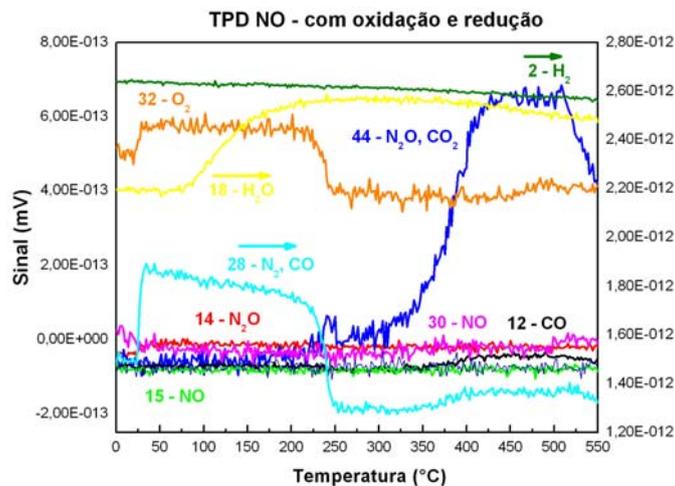


Figura 56. TPD da amostra CeO₂ previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

Amostra de CuZr

Os perfis de TPD do NO para a amostra CuZr são apresentados na Figura 57 com oxidação, redução e limpeza prévias como nas amostras anteriores. Pode-se observar que a dessorção de NO ocorre na mesma temperatura (100°C) da amostra CuCe, ocorrendo pequena formação N_2O proveniente da reação de NO com O_2 da rede. Entretanto, não há liberação de N_2O na temperatura de 150°C como mostrado para CuCe (Figura 52). Verifica-se também uma maior liberação de CO_2 a partir de 200°C, quando comparado com a amostra CuCe. A formação de água ocorre somente após 200°C com consumo de H_2 liberado das hidroxilas remanescentes.

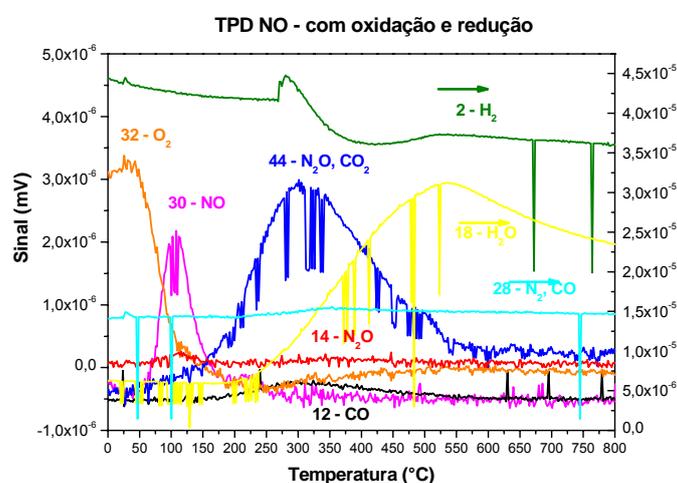


Figura 57. TPD da amostra CuZr previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

A liberação de O_2 e H_2 do caso anterior também ocorre quando não há dessorção de NO (Figura 58) comprovando que estas espécies são provenientes do “bulk” das amostras.

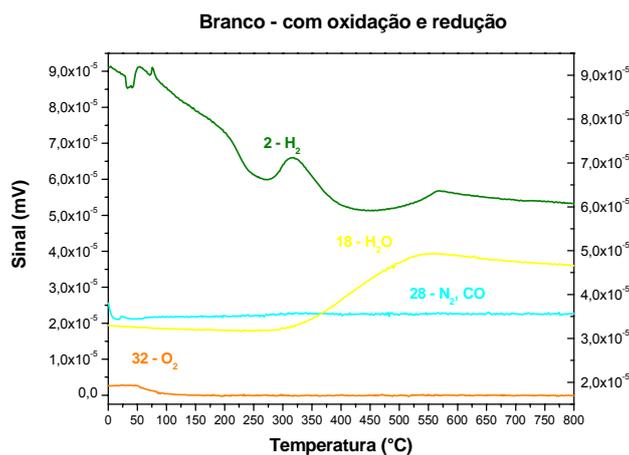


Figura 58. TPD da amostra CuZr previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro (branco).

Amostra de ZrO₂

A zircônia sem adição de Cu apresenta dois picos de dessorção para o NO em temperaturas mais elevadas (390°C e 510°C) diferenciando-se dos resultados obtidos para as amostras anteriores, como mostra a Figura 59. Este fato vai ao encontro dos resultados obtidos pelo TPR comprovando o efeito promotor do cobre. A liberação de O₂ do “bulk” também ocorre neste caso, porém o consumo desta espécie se dá apenas a 500°C com liberação dos carbonatos não removidos no pré-tratamento. Estes carbonatos podem ser visualizados também quando não há adsorção de NO (Figura 60) comprovando assim que o pré-tratamento não foi suficiente para removê-las completamente.

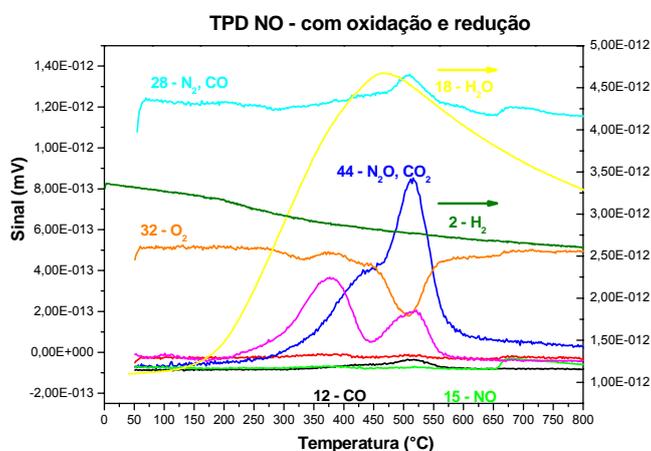


Figura 59. TPD da amostra ZrO₂ previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

Moléculas de água são formadas acima de 200°C a partir dos grupos OH⁻ que permaneceram na superfície após o tratamento quando NO é adsorvido a temperatura ambiente. Quando não há adsorção (branco), água começa a ser formada apenas após 400°C juntamente com a liberação de CO₂.

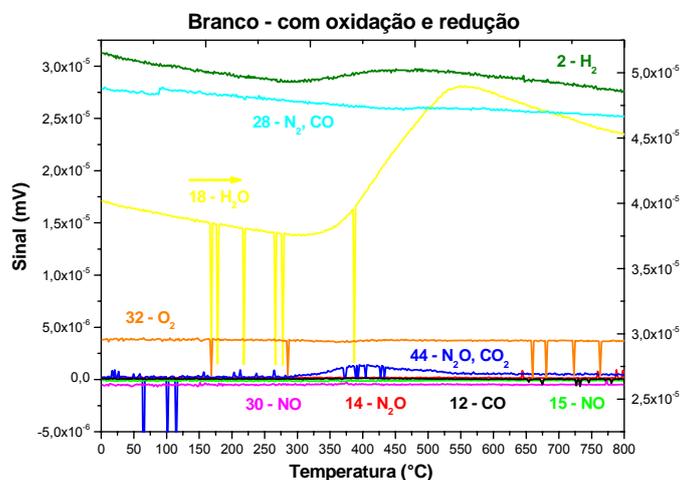


Figura 60. TPD da amostra ZrO₂ previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro.

Amostra de CeZr_(a)

O perfil de dessorção do NO nas amostras de CeZr, como mostrado na Figura 61, é semelhante ao da zircônia pura que possui dois picos, porém em temperaturas são mais baixas (280°C e 450°C). A formação de N₂O é superior aos casos anteriores e ocorre em ambos os picos podendo indicar uma proximidade maior dos sítios de adsorção. Nota-se também que a céria retém mais moléculas OH⁻ na rede do que a zircônia, visto que para os casos em que o primeiro está presente o início da liberação de água se dá a 100°C, enquanto nos outros casos a liberação ocorre apenas acima de 150°C.

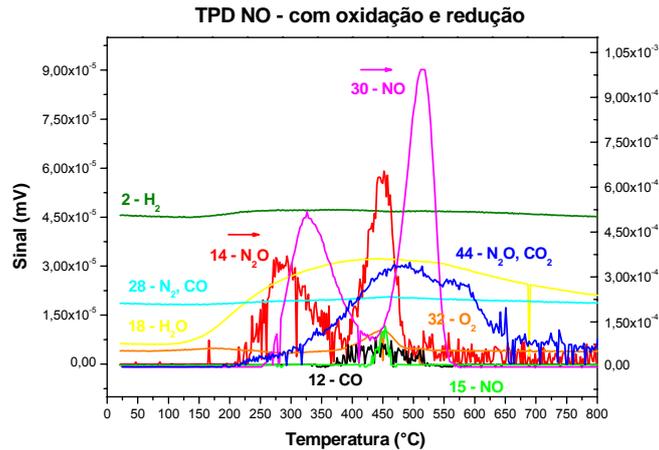


Figura 61. TPD da amostra CeZr_(a) previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro e adsorção de NO à temperatura ambiente.

Água também é formada, como nos casos anteriores, a partir de 150°C, sendo que sem adsorção de NO (Figura 62) a formação ocorre em temperaturas mais elevadas. Este fato pode indicar que os pulsos de NO está possibilitando a migração de OH⁻ do “bulk” para a superfície da amostra como citado anteriormente.

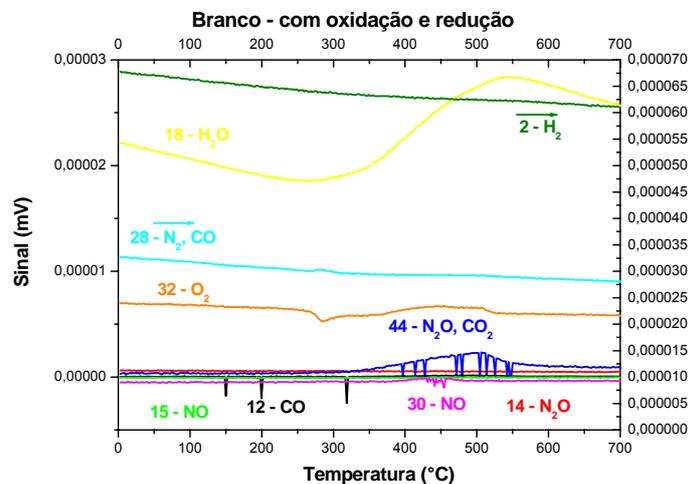


Figura 62. TPD da amostra CeZr previamente seca, oxidada e reduzida com passagem de He puro.

IV.2. TESTES CATALÍTICOS

A avaliação catalítica das amostras foi realizada em um reator de quartzo acoplado em um cromatógrafo gasoso como descrito no item III.3.

IV.2.1. Reação de Oxidação Parcial do Metano

Equilíbrio Termodinâmico

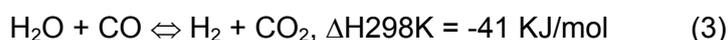
A oxidação parcial do metano (POM) constitui uma rota alternativa para a produção do gás de síntese com relação ideal para a síntese de Fischer-Tropsch ($H_2/CO = 2$) (DISSANAYAKE et al., 1991, HICKMAN e SCHMIDT 1992 e MALLENS et al., 1997).

A principal vantagem deste processo está relacionada ao fato de que esta reação é exotérmica ($\Delta H = - 8,5$ kcal/mol), enquanto a reforma com vapor é fortemente endotérmica. Isto significa uma economia considerável de energia. Além disso, a presença de O_2 auxiliaria na redução do depósito de carbono, em altas temperaturas, permitindo, então, um aumento do tempo de vida do catalisador, e, portanto, provocando uma diminuição dos custos.

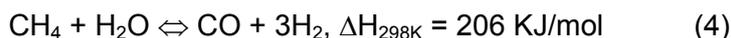
Um estudo do equilíbrio termodinâmico teórico da reação de oxidação parcial do metano (POM) foi efetuado utilizando-se o pacote matemático Hysis. Foi considerada a relação $CH_4/O_2 = 2$ com fluxo de 100 mL/minuto para diferentes temperaturas, onde as frações molares de saída podem ser visualizadas na Figura 63. Pode-se notar que o O_2 é totalmente consumido desde o início da reação. Já o CH_4 é convertido primeiramente em CO_2 e H_2O até $450^\circ C$ (combustão total) segundo a equação (1).



A alta relação entre H_2 e CO indica que a reação de deslocamento da água ("shift") ocorre paralelamente. Para temperaturas entre $500^\circ C$ e $700^\circ C$ a reação de oxidação parcial do CH_4 ocorre segundo a equação (2) juntamente com o inverso da reação "shift" (equação 3), como é observado na literatura.



Para temperaturas maiores que 750°C a relação $H_2/CO = 2$ indica que a reação de oxidação parcial ocorre por um mecanismo indireto, como apontam diversos estudos na literatura, em que o metano sofre inicialmente combustão total, seguido da reforma do metano não-convertido com H_2O e CO_2 formados previamente (PRETTRE et al., 1946, ASHCROFT et al., 1990, NORONHA et al., 2000 e NORONHA et al., 2001).



LOOIJ et al., (1998) também observaram que o mecanismo da oxidação parcial do metano sobre catalisadores a base de Pd envolve a combustão do metano seguida das reações de reforma.

No equilíbrio não ocorre formação de hidrocarbonetos superiores (C_2 , C_3 , etc.), como relatados na literatura.

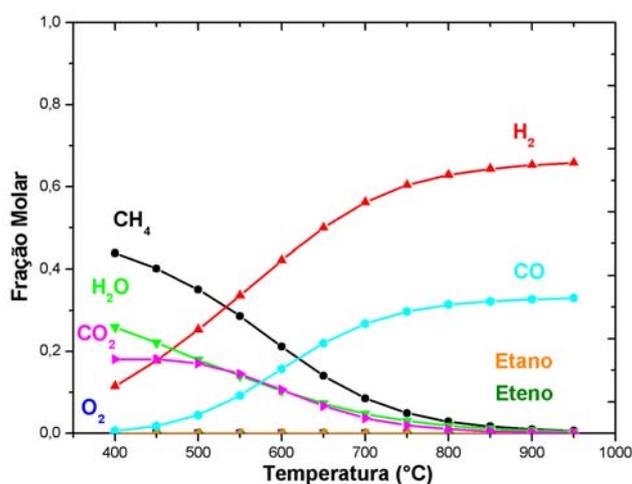


Figura 63. Fração Molar dos produtos *versus* temperatura para a reação POM no equilíbrio simulado no programa Hysis.

IV.2.2. Efeito da temperatura

Atividade

O efeito da temperatura foi avaliado na condição estequiométrica para a reação de oxidação parcial do metano, ou seja, na razão CH_4/O_2 igual a 2. A massa total

utilizada no reator foi de 50mg com um fator de diluição da amostra em quartzo de 1:1 para que os efeitos térmicos pontuais, ou seja, as “ilhas de calor” fossem minimizadas. A vazão total dos reagentes foi de 100 mL/min na relação $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 2:1:4$ (GHSV = $120.000 \text{ cm}^3/\text{h.gcat}$), satisfazendo as condições cinéticas. As medidas foram realizadas em cada temperatura após 30 minutos para estabilização. A Figura 64 mostra a variação da conversão de CH_4 para os catalisadores analisados, bem como a conversão no equilíbrio. As amostras CuCe e ZrO_2 apresentaram as maiores conversões de CH_4 aproximando-se do equilíbrio a altas temperaturas. Já as amostras de CuZr e CeZr, apresentam conversões menores a 57% e 50% de conversão de CH_4 a 950°C , respectivamente. A atividade dos catalisadores CuZr e CeZr cresce a partir de 800°C enquanto que a atividade dos catalisadores de CuCe e ZrO_2 cresce antes (a partir de 600°C) atingindo rapidamente conversões máximas entre 750°C e 850°C . A conversão do catalisador CuCe decresce com temperaturas mais elevadas. Pode-se atribuir este decréscimo a desativação do catalisador, no entanto um teste inverso baixando a temperatura sugeriu que não houve ocorrência de desativação, já que as suas conversões foram idênticas às apresentadas durante o aumento de temperatura. Este comportamento será discutido posteriormente. O mesmo comportamento foi observado com o catalisador CuZr no retorno, indicando que não houve desativação.

O patamar observado entre 500°C e 800°C para os catalisadores CuZr e CeZr indicam que não houve consumo de metano, prevalecendo à reação de deslocamento “shift” neste intervalo e a seguir, com o aumento de temperatura a partir de 800°C prevalece a reforma do metano com o vapor de água gerado durante a combustão.

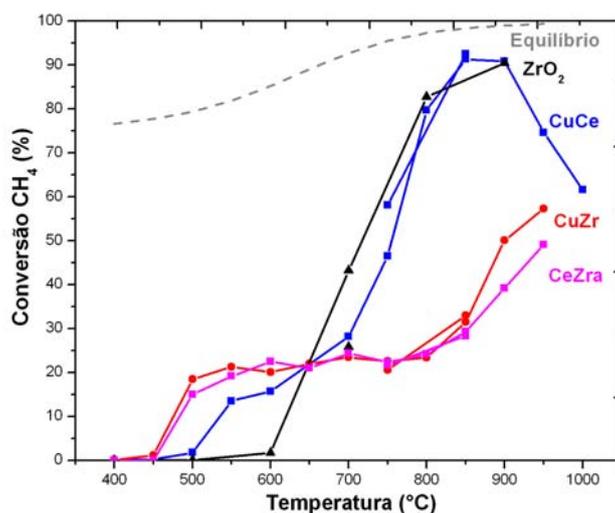


Figura 64. Conversão de CH_4 versus temperatura para os catalisadores avaliados na reação POM.

As conversões de O_2 podem ser visualizadas na Figura 65, onde a amostra CeZr atingiu 100% de conversão para temperaturas maiores que $600^\circ C$. A curva CuCe mostra uma queda de conversão de O_2 entre $700^\circ C$ e $900^\circ C$ onde começa a formação de hidrocarbonetos C_2 e C_3 , como pode ser visualizado na Figura 59. Os resultados indicam que há um consumo parcial de oxigênio, prevalecendo o acoplamento do metano. Os testes feitos na volta, baixando a temperatura indicaram que o catalisador CuCe perdeu atividade para a conversão de oxigênio. O catalisador ZrO_2 foi o menos ativo para a conversão de oxigênio.

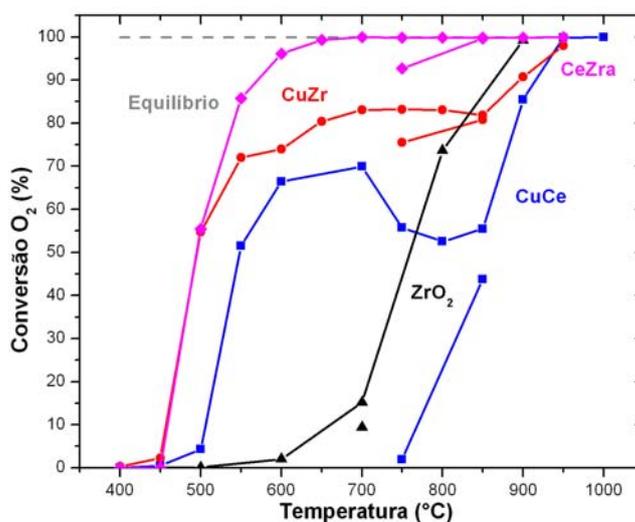


Figura 65. Conversão de O_2 versus temperatura para os catalisadores avaliados na reação POM.

Composição

As frações dos produtos obtidos na reação em base seca foram calculadas para os catalisadores analisados, sendo apresentados a seguir.

- **Catalisador CuCe**

As frações molares dos compostos versus temperatura para o catalisador CuCe são mostradas na Figura 66. O CH_4 começa a reagir acima de $500^\circ C$ ocorrendo formação de H_2 e CO_2 preferencialmente até $700^\circ C$, indicando que ocorreu reação de oxidação parcial (equação 1) seguida de reação de deslocamento da água. Acima de $700^\circ C$ ocorreu a formação de hidrocarbonetos superiores, sendo eteno o de maior significância, indicando que ocorreu acoplamento oxidativo do metano concomitantemente segundo a equação (6).

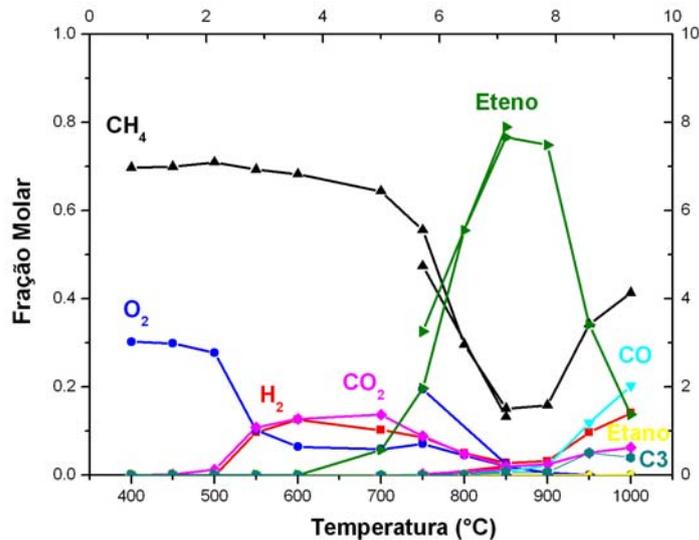
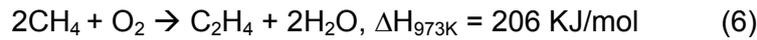


Figura 66. Fração Molar dos produtos versus temperatura para a reação POM para a amostra CuCe.

Na tabela 1 é mostrada a seletividade para os componentes segundo a equação:

$$S_A = \frac{n^\circ \text{ mols A}}{\sum \text{ mols produtos}}$$

O H_2 possui o máximo de seletividade a $600^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$ com valor de aproximadamente 50% juntamente com CO_2 . O monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos C_3^+ são formados em quantidades significativas apenas a elevadas temperaturas. A formação de etano é muito pequena ao longo de toda a reação. Entre 800°C e 900°C a formação de eteno chega a aproximadamente 90%, comprovando a existência da reação de acoplamento do CH_4 . Pode-se observar que quando o catalisador é novamente resfriado para temperaturas de 750°C e 850°C o catalisador apresenta dois casos distintos. A seletividade de H_2 e CO_2 diminui drasticamente, enquanto que a seletividade para eteno aumentou significativamente, favorecendo o acoplamento oxidativo do metano e não a reforma. Este comportamento indica mais uma vez que mudanças ocorreram em sua estrutura, em acordo com as análises de DRX, indicando que após a re-oxidação o Cu^0 foi oxidado formando uma nova fase cuprita, favorecendo assim o acoplamento oxidativo.

Tabela 12. Seletividade dos produtos para o catalisador CuCe.

Temp. (°C)	H ₂	CO	CO ₂	Etano	Eteno	C ₃ ⁺
400	0	0	0	0	0	0
450	0	0	100	0	0	0
500	0	0	100	0	0	0
550	47,10	0	52,90	0	0	0
600	49,69	0	50,31	0	0	0
650	48,93	0	51,07	0	0	0
700	34,39	0	46,17	0,01	19,43	0
750	23,22	0,22	23,78	0,02	52,72	0,04
800	7,61	0,47	7,38	0,04	84,32	0,18
850	3,35	1,06	2,49	0,04	92,42	0,65
900	3,77	2,65	2,98	0,04	89,64	0,93
950	14,75	17,97	7,66	0,04	51,94	7,65
1000	24,15	34,61	10,70	0,15	23,47	6,92
Volta						
850	2,34	1,39	1,58	0,04	93,65	1,00
750	0	0,35	0,99	0,05	98,51	0,10

- **Catalisador de CuZr**

Na Figura 67 são mostradas as frações dos produtos obtidos na reação com o catalisador de CuZr. Para as temperaturas entre 450 e 500°C houve um grande consumo de O₂, principalmente devido à combustão total do metano, com formação de água. No intervalo de 500 – 850°C houve ainda menor consumo de oxigênio que pode ser atribuído a combustão parcial do metano, este em excesso. Neste caso, forma-se o CO que reage com a água para a formação de H₂ e CO₂, atribuído a reação de deslocamento. Nota-se que o CO reagiu totalmente e isto explica a maior presença de CO₂ em relação ao H₂. Nesta faixa de temperatura a conversão do metano foi pequena, da ordem de 10%. Já acima desta temperatura aumentam as quantidades de CO e H₂, indicando que ocorreu a oxidação parcial do CH₄ pelo mecanismo indireto citado anteriormente, obtendo-se relações H₂/CO menores que 1,7. Houve baixa produção de etano e eteno em temperatura elevadas e ainda hidrocarbonetos C₃⁺ com frações da ordem de 6%.

A seletividade ao H₂ é significativa para uma ampla faixa de temperaturas acima de 500°C, como pode ser visualizada na tabela 2. A produção de etano é desprezível como observado para os outros catalisadores avaliados. A produção de

hidrocarbonetos C_3^+ para este catalisador foi o melhor, apresentando seletividades de 15% a 900°C.

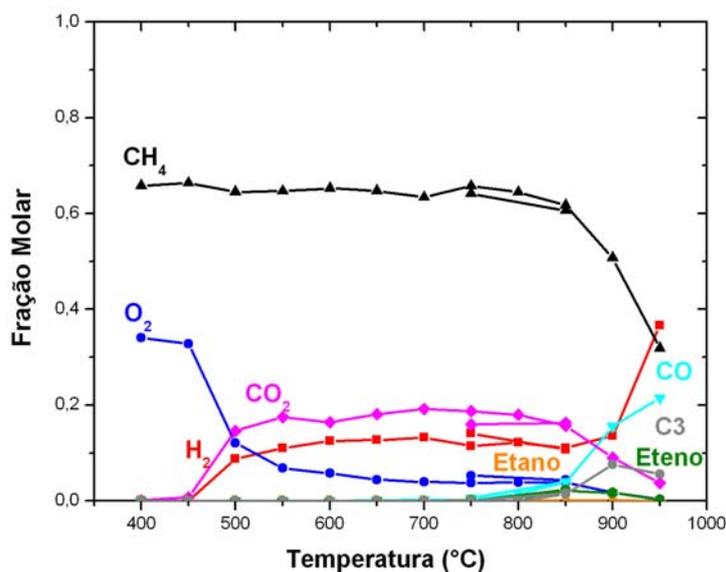


Figura 67. Fração Molar dos produtos *versus* temperatura para a reação POM para a amostra CuZr.

Tabela 13. Seletividade dos produtos para o catalisador CuZr.

Temp. (°C)	H ₂	CO	CO ₂	Etano	Eteno	C ₃ ⁺
400	0	0	100	0	0	0
450	0	0	100	0	0	0
500	37,51	0	62,49	0	0	0
550	38,65	0	61,35	0	0	0
600	43,25	0	56,75	0	0	0
650	41,09	0,31	58,60	0	0	0
700	40,52	0,68	58,81	0	0	0
750	37,65	0,39	61,45	0,02	0,49	0
800	38,31	4,70	56,71	0,01	0,23	0,04
850	32,22	11,18	45,75	0,35	6,23	4,27
900	28,56	32,81	18,94	0,19	3,59	15,91
950	54,01	31,72	5,53	0,07	0,40	8,27
Volta						
750	46,03	1,84	52,01	0,01	0,06	0,05
850	30,55	11,39	46,64	0,41	6,51	4,51

- **Catalisador de CeZr**

O comportamento do catalisador CeZr_(a) é semelhante ao do CuZr como pode ser visualizado na Figura 68, exceto que o O₂ é totalmente consumido para temperaturas acima de 600°C.

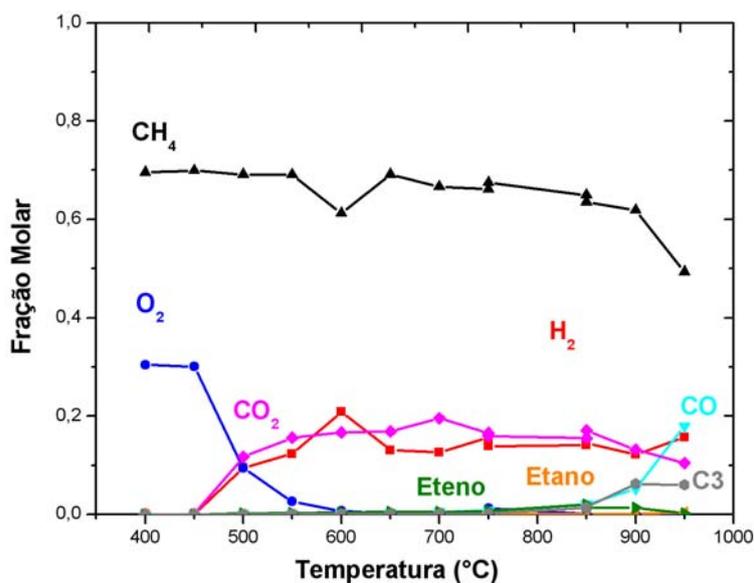


Figura 68. Fração Molar dos produtos *versus* temperatura para a reação POM para a amostra CeZr_(a).

Tabela 14. Seletividade dos produtos para o catalisador CeZr_(a).

Temp. (°C)	H ₂	CO	CO ₂	Etano	Eteno	C ₃ ⁺
400	0	0	0	0	0	0
450	0	0	0	0	0	0
500	44,13	0,36	54,69	0,02	0,71	0,08
550	43,39	0,43	55,07	0,05	0,97	0,10
600	54,81	0,40	43,72	0,05	0,92	0,11
650	42,44	0,81	54,79	0,08	1,64	0,25
700	37,86	1,39	58,73	0,09	1,64	0,28
750	46,42	2,32	48,88	0,12	1,91	0,35
850	39,71	5,54	46,87	0,21	3,69	3,97
900	31,82	13,69	34,52	0,23	3,42	16,32
950	31,01	35,40	20,60	0,73	0,45	11,79
Volta						
750	44,31	1,37	51,08	0,14	2,46	0,64
850	40,15	5,92	44,32	0,29	5,58	3,73

- **Catalisador de ZrO₂**

O catalisador ZrO₂ apresenta um comportamento especial para a produção de hidrocarbonetos leves, principalmente o eteno acima de 700^oC como mostra a Figura 69. Análogo aos catalisadores anteriores observa-se a partir de 600^oC combustão total até 800^oC com formação singular de eteno e formação desprezível de CO₂, CO e H₂. Este catalisador mostra que prevalece o acoplamento oxidativo do metano, com seletividade para o eteno da ordem de 80% acima de 700^oC.

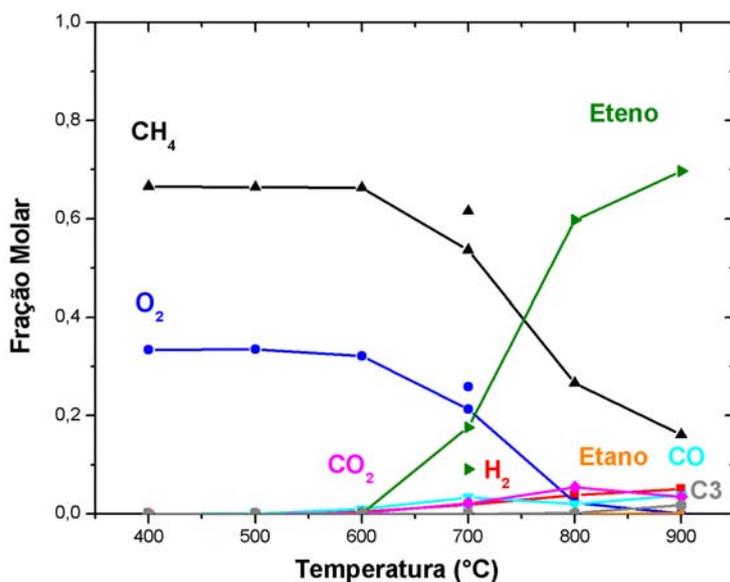


Figura 69. Fração Molar dos produtos *versus* temperatura para a reação POM para a amostra ZrO₂.

Tabela 15. Seletividade dos produtos para o catalisador ZrO₂.

Temp. (°C)	H ₂	CO	CO ₂	Etano	Eteno	C ₃ ⁺
400	0	0	0	0	0	0
500	0	100	0	0	0	0
600	26,52	61,81	11,67	0	0	0
700	7,71	13,39	8,53	0,03	70,23	0,10
800	5,29	2,86	7,59	0,03	83,93	0,29
900	6,07	4,58	4,14	0,04	83,05	2,12
Volta						
700	2,13	9,01	16,73	0,03	72,06	0,03

IV.2.3. Efeito do tempo

Com o intuito de avaliar os efeitos difusivos para o sistema reacional foram realizados experimentos na temperatura de 750°C para o catalisador CuCe variando-se W/F como mostra a tabela 16. Nota-se que quando F aumenta 2 vezes a conversão cai aproximadamente duas vezes. Para a condição W/F de 0,66 tem-se uma conversão aproximadamente 1/3 do teste para W/F igual a 0,98. Se considerarmos um erro de 20% nas análises cromatográficas pode-se considerar que não há efeitos difusivos nestas condições.

Entretanto, o valor de conversão a 750°C, variando-se a temperatura, obtido para o mesmo W/F, foi de 46%, sendo o dobro do obtido para as condições do teste com relação ao tempo. Esta observação pode ser explicada pelo fato que neste caso o procedimento de aquecimento foi imediato da temperatura ambiente até a temperatura de operação, diferente do caso anterior onde a temperatura foi aumentada em patamares diferentes elevando-se lentamente. Conseqüentemente o brusco aquecimento do catalisador no teste com o tempo pode ser atribuído a sinterização, já que não houve efeito de difusão, conforme afirmado acima e também comparando com os testes de conversão com a temperatura no sentido contrario, ou seja, descendente não se observou desativação. Assim, pode-se atribuir esta elevada queda de conversão ao fato da alteração da estrutura do catalisador por sinterização. No entanto, isto dever ser comprovado por análises de DRX dos catalisadores após os testes.

Tabela 16. Teste dos efeitos difusivos.

Temp.	W	F total	W/F	X _{CH₄} (%)
750	25	50	0,98	18
750	25	50	0,98	20
750	25	100	0,49	7
750	25	150	0,33	3
750	50	150	0,66	5

A condição estequiométrica para a reação de oxidação parcial do metano foi mantida ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$), porém com uma razão W/F (massa catalisador e fluxo) que satisfizesse a condição de no máximo 10% de conversão em metano. Esta razão foi testada apenas para o catalisador CuCe, apresentando uma conversão de CH_4 de

4,7% com 50mg de catalisador diluídos em 50mg de quartzo e uma vazão volumétrica de 150mL/min (GHSV = 180.000 cm³/h.gcat).

O primeiro ponto das análises foi medido logo após a temperatura necessária ter sido atingida, sem esperar o tempo para estabilização. Nota-se que para o catalisador CuCe este tempo foi insuficiente para estabilizar a temperatura. Excluindo-se o primeiro ponto da análise, nota-se que o catalisador CuCe ficou estável, mantendo-se constante até 600 minutos.

Os catalisadores CuZr e CeZr mantiveram-se estáveis na conversão de 20 e 25%, respectivamente, equivalente ao teste obtido da conversão com o aumento da temperatura (figura 64). Os testes foram feitos nas mesmas condições do catalisador CuCe, eliminando-se assim a possibilidade de efeitos difusivos. Diferentemente do catalisador CuCe, os catalisadores CuZr e CeZr não apresentaram modificações ou sinterização como no caso anterior, confirmando assim os resultados de DRX. Estes catalisadores foram mais ativos para conversão do oxigênio e não seguiram as mesmas variações de conversão mudando-se W/F. Não se descarta a possibilidade de ocorrer algum efeito difusivo extra partícula.

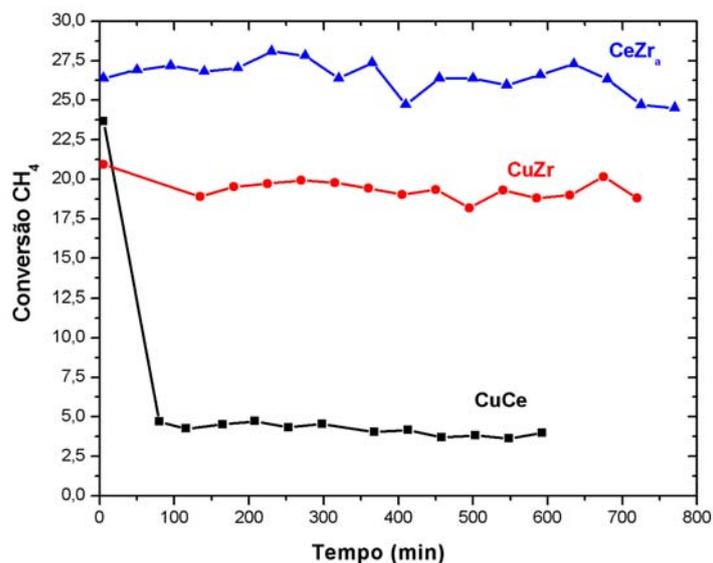


Figura 70. Estabilidade dos catalisadores CuCe, CuZr e CeZr.

V. DISCUSSÃO

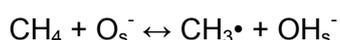
Os resultados de DRX, TPR e de TPD de NO mostraram comportamentos diferenciados para os sistemas estudados. Enquanto para a CeZr ocorreu a formação de uma solução sólida, para o CuCe e CuZr ocorreu um pico de redução nas análises de TPR indicando a presença de uma fase CuO, podendo ser confirmada pelos testes de DRX. Em particular, tanto o CuCe como o CuZr mostraram que durante o pré-tratamento “in situ”, as fases mistas foram reduzidas em metais dispersos, mostrando que houve formação de vacâncias. Além disso, os óxidos de cério e de zircônia mostraram fases redutíveis, indicando também transformações sucessivas durante o tratamento “in situ”.

Por outro lado, as análises de TPD de NO indicaram a presença de sítios em temperaturas diferentes, e principalmente nos óxidos mistos a presença de oxigênio em vacâncias, que migram facilmente durante o pré-tratamento.

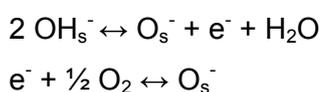
Apesar da dessorção de NO ocorrer na mesma temperatura para o CuCe e para o CuZr, os testes catalíticos mostraram comportamentos bem diferenciados, indicando que os sítios metálicos são diferentes. A princípio, parece que os sítios metálicos estão mais próximos para o catalisador CuCe ocorrendo uma participação mais efetiva do cobre neste sistema. Além disso, há evidências de existem sítios ativos não metálicos, ou seja, o suporte também participa da reação, pois o catalisador CeZr também apresentou atividade. Ainda, os dados de TPR indicam uma maior redução do Cu^{2+} a cobre metálico para o catalisador CuCe do que para CuZr evidenciando, assim os diferentes comportamentos.

A literatura mostra que durante a reação de oxidação parcial do metano ocorre também o acoplamento do metano. Segundo LUNSFORD (1990) e PACHECO FILHO et. al (2000) há dois tipos de sítios para a reação de acoplamento oxidativo do metano, espécies O^- e espécies peróxidos O_2^{2-} .

Os sítios ativos do tipo O^- podem reagir com o metano pela abstração do átomo de hidrogênio, formando radicais $\text{CH}_3\cdot$:

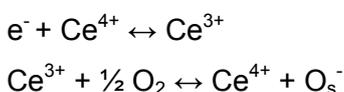


Em seguida a superfície é desidroxilada e reage com o oxigênio gasoso (dissociação da ligação O-O) para regenerar o sitio ativo O_s^- :

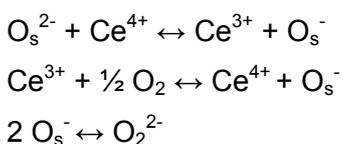


Esta última reação seria a etapa limitante para a taxa de reação.

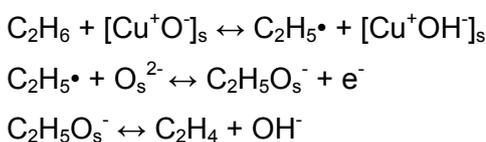
A regeneração do sítio seria de acordo com PACHECO FILHO e colaboradores (2000), satisfeita pelo mecanismo num óxido misto com a presença de Ce:



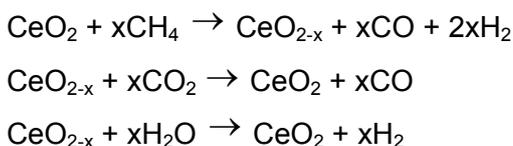
Estas equações podem também ser escritas da seguinte forma (PACHECO FILHO et al., 2000):



Este esquema e mecanismo proposto evidenciam a seletividade incomum do catalisador CuCe, justificando assim um fenômeno de migração de oxigênio da rede para a ativação do metano em radicais metila e posterior combinação para a formação de eteno, conforme mecanismo superficial:



OTSUKA et. al (1999) utilizaram as propriedades redox do CeO_2 para catalisar a reação de oxidação parcial do metano a gás de síntese. Foi proposto um ciclo redox onde na primeira etapa o metano entra em contato com o CeO_2 e é parcialmente oxidado a H_2 e CO , enquanto que na segunda etapa, o óxido, parcialmente reduzido, é reoxidado a CeO_2 pela reação com CO_2 ou H_2O produzindo CO de alta pureza ou H_2 simultaneamente. Como os resultados mostraram baixa conversão do metano, foi sugerido que o CeO_2 não atua como catalisador e sim como um oxidante na etapa de oxidação do CH_4 . As reações abaixo sumarizam este processo:



Recentemente, estudos mostraram que a adição de ZrO_2 à CeO_2 acarreta uma melhora na capacidade de armazenamento de oxigênio, nas propriedades redox, além de melhorar a atividade catalítica em baixas temperaturas. Sendo assim, muitos esforços têm sido direcionados para obtenção de catalisadores mais eficientes e a utilização de suportes com sítios redox, tais como $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ que apresentaram papel fundamental na oxidação parcial do metano, pois se mostraram capazes de diminuir a quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador (MATTOS et al., 2003). Os resultados obtidos com os óxidos e com o óxido misto $CeZr$ confirmam os trabalhos da literatura e conforme mostrado na Figura 67, favorece a formação de H_2 até a temperatura de $850^\circ C$, com o mínimo de formação de CO . Comparando com os resultados de equilíbrio, observa-se que a $550 - 600^\circ C$ a fração molar de H_2 é da ordem de $0,35 - 0,40$ com o mínimo de CO , enquanto que nos catalisadores $CuZr$ e $CeZr$ não se observou CO e a concentração de H_2 foi da ordem de $0,12 - 0,20$. Esta fração corresponde a metade da do equilíbrio, porém para baixas conversões de metano, ou seja, longe do equilíbrio termodinâmico. Resultados de DRX após o tratamento “in situ” mostraram a presença de óxidos mistos ou soluções sólidas e portanto a presença de vacâncias, explicando assim o mecanismo acima proposto.

VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FINAIS

VI.1. CONCLUSÕES

Foram sintetizados óxidos mistos de CuZr, CuCe e CeZr pelo método da co-precipitação, obtendo-se fases sólidas bem definidas, observadas por raios X. Também foram sintetizados óxidos puros de ZrO₂ e CeO₂ por co-precipitação e decomposição direta de sais obtendo-se áreas maiores para o segundo método. Indicando que a metodologia de co-precipitação em fase aquosa não fornece áreas elevadas quando comparados com outros métodos. Além disso, o cobre mostrou-se atuar como um promotor no método de co-precipitação aumentando nas misturas CuCe e CuZr quando comparadas com as fases puras.

As caracterizações “in situ” mostraram fases redutíveis e fases segregadas de óxidos mistos CuZr e CuCe.

As fases ativas superficiais foram estudadas por TPD de NO sem e com pré-tratamento. Sem tratamento, observaram-se presença de carbonatos que se decompõe facilmente em CO₂. Quando reduzidas observou-se dessorção de NO e decomposição do mesmo em diferentes temperaturas nos óxidos puros e óxidos mistos, indicando sítios superficiais distintos. Diferente tratamento de redução e oxidação e adsorção de NO com sucessiva dessorção mostraram a dessorção de NO, além da decomposição de NO em N₂ e N₂O. Notou-se principalmente a presença de oxigênio a baixas temperaturas, e consumo instantâneo consecutivo com o aumento de temperatura com simultânea dessorção e formação de N₂, principalmente no CuCe e CeZr, indicando migração de oxigênio das vacâncias e para as vacâncias dos óxidos mistos.

Resultados de teste catalítico de oxidação do metano mostraram o fenômeno de oxidação parcial e acoplamento de metano para os catalisadores óxidos mistos. Particularmente para os catalisadores CuCe e ZrO₂ observou-se em torno de 700 – 800^oC produção incomum de etileno, sugerindo o acoplamento oxidativo do metano. Este resultado se mostra importante para a obtenção de hidrocarbonetos maiores a partir do metano, já que a produção de etileno é da ordem de 80% e longe das previsões termodinâmicas nestas condições.

Por outro lado, com os catalisadores CuZr e CeZr observou-se uma formação de hidrogênio entre 500 – 600^oC que corresponde à metade da composição de equilíbrio químico já em baixas conversões e, portanto longe do equilíbrio termodinâmico. Este formação de H₂ se manteve constante num grande intervalo de

temperatura e até 850⁰C, mas principalmente com muito baixas concentrações de CO ou de hidrocarbonetos.

Além disso, todos os catalisadores se mostraram ativos para a conversão do metano em temperaturas abaixo de 800⁰C, sendo interessante para aplicação em célula a combustível.

Conclui-se também que os óxidos mistos CuZr e CuCe são misturas oxidadoras afetando significativamente a seletividade para hidrogênio e uma seletividade incomum para etileno, respectivamente.

VI.2. SUGESTÕES FINAIS

- Sintetizar óxidos mistos CuCe e CuZr com diferentes teores metálicos para avaliar a influência do cobre tanto nas propriedades químicas e texturais quanto catalíticas;

- Comparar os óxidos mistos sintetizados neste trabalho com catalisadores suportados, novamente com vários teores metálicos.

- Estudar a natureza química dos sítios ativos;

- Testar os materiais preparados neste trabalho em células a combustível com alimentação direta de metano em condições de trabalho das SOFC's, ou seja, com teores de cobre maiores;

- Testar os catalisadores em diferentes condições W/F na oxidação parcial do metano;

- Avaliar o desempenho dos catalisadores na conversão de hidrocarbonetos mais pesados, como por exemplo, propano e butano.

VII. BIBLIOGRAFIA

- ARMOR J. N., 1999, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", *Applied catalysis*, v. A: General 176, pp.159 – 176.
- ASHCROFT A.T., CHEETHAM A.K., FORD J.S., et al., 1990, "Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts", *Nature*, v. 344, pp. 319 – 321.
- ATKINSON A., BARNETT S., GORTE J. T. S., et al., 2004, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nature Materials*, v. 3, pp. 17 – 27.
- AVGOUROPOULOS G., IOANNIDES T., MATRALIS H., et al., 2001, "CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", *Catalysis Letters*, v. 73, n. 33, pp. 33 – 40.
- AVGOUROPOULOS G., IOANNIDES T., MATRALIS H., 2005, "Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO", *Catalysis Today*, v. 75, pp. 157 – 167.
- BARRIO V.L., SCHAUBB G., ROHDEB M., et al., 2007, "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 1421 – 1428.
- BERA P., PRIOLKAR K. R., SARODE P. R., et al., 2002, "Structural Investigation of Combustion Synthesized Cu/CeO₂ Catalysts by EXAFS and other Physical Techniques: Formation of a Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} Solid Solution", *Chemical Materials*, v. 14, n. 8, pp. 3591 – 3601.
- BHATTACHARYA A.K., BREACH J.A., CHAND S., et al., 1992, "Selective oxidation of methane to carbon monoxide on supported palladium catalyst", *Applied Catalysis*, v. 80, n. 1, pp. L1 – L5.
- BREEN J. P., ROSS J. R. H., 1999, "Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts", *Catalysis Today*, v. 51, pp. 521 – 533.

- BUYEVSKAYA O.V., WOLF D., BAERNS M., 1994, "Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism", *Catalysis Letters*, v. 29, n. 1 – 2, 249 – 260.
- BOZO C., GUILHAUME N., GARBOWSKI E., et al., 2000, "Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts", *Catalysis Today*, v. 59, pp. 33 – 45.
- CARRETTE L., FRIEDRICH K. A., STIMMING, 2001, "Fuel Cells: Fundamentals and applications", *Fuel Cells*, v.1, n. 1, pp. 5 – 39.
- DISSANAYAKE D., ROSYNEK M. P., KHARAS K. C. C., et al., 1991, "Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 132, n. 1, pp. 117 – 127, 1991.
- HIRSCHENHOFER J.H., STAUFFER D.B., ENGLEMAN R.R., KLETT M.G., 1998, *Fuel Cell Handbook*, 4 ed., DOE/FETC-99/1076.
- FALLY F., PERRICHON V., VIDAL H., et al., 2000, "Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging", *Catalysis Today*, v. 59, pp. 373 – 386.
- FORNASIERO P., DI MONTI, R., RANGA RAO G., et al., 1995, "Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygenexchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties", *Journal of Catalysis*, v. 151, pp. 168.
- GAVALAS G.R., PHICHITKUL C., VOECKS G.E., 1984, "Structure and activity of NiO/α-Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ calcined at high temperatures I: Structure", *Journal of Catalysis*, v. 88, n. 1, pp. 54 – 64.
- GORTE R. J., VOHS J. M., 2003, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons", *Journal of catalysis*, v. 216, pp. 477 – 486.
- GUIMARÃES A. L., 2001, *Oxidação e reforma do propano em catalisadores de paládio – cério – alumina*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- HICKMAN D.A., L SCHMIDT.D., 1992, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", *Journal of Catalysis*, v. 138, n. 1, pp. 267 – 282.
- HORI C. E., PERMANA H., SIMON NG K. Y., et al., 1998, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, pp. 105 – 117.
- HORITA T., YAMAJI K., KATO T., et al., 2004, "Design of metal/oxide interfaces for the direct introduction of hydrocarbons into SOFCs", *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 299 – 303.
- KIM J. W., VIRKAR A. V., FUNG K. Z. et al., 1999, "Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 1, pp. 69 – 78.
- KIM H., PARK S., VOHS J. M., et al., 2001, "Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell", *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, n. 7, pp. A693 – A695.
- KIM H., LU C., WORRELL W.L., et al., 2002, "Cu-Ni Cermet anodes for direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, n. 3, pp. A247 – A250.
- KRISHNAN V. V., MCINTOSH S., GORTE R. J. et al., 2004, " Measurement of electrode overpotentials for direct hydrocarbon conversion fuel cells", *Solid State Ionics*, v. 166, pp. 191 – 197.
- KÖPPEL R. A., STÖCKER C., BAIKER A., 1998. "Copper- and Silver–Zirconia Aerogels: Preparation, Structural Properties and Catalytic Behavior in, Methanol Synthesis from Carbon Dioxide", *Journal of Catalysis*, v. 179, pp. 515 – 527.
- LEE J. H., HEO J. W., LEE D. S., et al., 2003, "The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC", *Solid State Ionics*, v. 158, pp. 225 – 232.

- LIU J., SHI J., HE D., et al., 2001, "Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂ + H₂ to methanol reaction", *Applied Catalysis A: General*, v. 218, pp. 113 – 119.
- LIU W., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M., 1995, "Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity", *Journal of Catalysis*, v. 153, pp. 304 – 316.
- LIU W., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M., 1996, "Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO₂", *Chemical Engineering Journal*, v. 64, pp. 283 – 294.
- LU C., WORRELL W. L., VOHS J. M., et al., 2003a, "A Comparison of Cu-Ceria-SDC and Au-Ceria-SDC Composites for SOFC Anodes", *of Electrochemical Society*, v. 150, n. 10, pp. A1357 – A1359.
- LU C., WORRELL W. L., GORTE R. J., et al., 2003b, "SOFCs for Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte", *Journal of Electrochemical Society*, v. 150, n. 3, pp. A354-A358.
- LUNSFORD, J. H., 1990, "The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons", *Catalysis Today*, v.6, pp. 235-259.
- MALLENS E.P.J., HOEBINK J.H.B.J., MARIN G.B., 1997, "The Reaction Mechanism of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: A Transient Kinetic Study over Rhodium and a Comparison with Platinum", *Journal of Catalysis*, v. 167, n. 1, pp. 43 – 56.
- MARS P., KREVELEN D.W., 1954, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts", *Chemical Engineering Science*, v. 3, pp. 41.
- MATHER G. C., FAGG D. P., RINGUEDÉ A., et al., 2001, "Combustion synthesis of alternative Cu-GCO anodes for SOFC's, and cofiring of electrolyte-anode bilayers at reduced temperature", *Fuel Cells 1*, v. 233, pp. 3 – 4.

MIAO Q., XIONG G., SHENG S., et al., 1997, "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Nickel-Based Catalysts Modified by Alkali-Metal Oxide and Rare-Earth-Metal Oxide", *Applied Catalysis A: General*, v. 154, n. 1 – 2, pp. 17 – 27.

NA INTERNET:

http://www.worldwide.Fuelcells.Org/Po_Base.Cgim?Template=Po_Fctypes

NORONHA F.B., SOARES R.R., PASSOS F.B., et al., 2000, *XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Portugal.

NORONHA F.B., FENDLEY G., SOARES R.R., et al., 2001, "Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts", *Chemical Engineering Journal*, v. 82, n. 1 – 3, pp. 21 – 31.

OTSUKA K., WANG Y., NAKAMURA M., 1999, "Direct conversion of methane to synthesis gas through gas–solid reaction using CeO₂–ZrO₂ solid solution at moderate temperature", *Applied Catalysis A General*, v.183, n. 2, pp. 317 – 324.

PACHECO FILHO, J. G. A., EON, J. G., SCHMAL, M., 2000, "Oxidative coupling of methane on Ce/Na/CaO catalysts", *Catalysis Letters*, v.68, pp. 197-202.

PARK S., VOHS J. M., GORTE R. J., 2000, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Applied Catalysis*, v. A 200, pp.55.

PEÑA M. A., GÓMEZ J.P., FIERRO J.L.G, 1996, "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen-Production", *Applied Catalysis A: General*, v.144, n. 1 – 2, pp. 7 – 57.

PRETTRE M., EICHNER C., PERRIN M., 1946, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen", *Trans. Faraday Soc.*, v. 42, pp. 335b – 339.

RODAS-GRAPAÍN A., ARENAS-ALATORRE J., GÓMES-CORTÉS A., et al., 2005, "Catalytic properties of a CuO–CeO₂ sorbent-catalyst for de-SO_x reaction", *Catalysis Today*, v.107–108, pp. 168–174.

- ROSS J. R. H., VAN KEULEN A.N.J., HEGARTY M.E.S., et al., 1996, "The Catalytic Conversion of Natural Gas to Useful Products", *Catalysis Today*, v. 30, pp. 193 – 199.
- SILVEIRA E. B., 2006, *Decomposição de NOx em catalisadores de óxidos mistos CeO₂ZrO₂ e CuOZrO₂*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SHANWEN T., IRVINE J.T.S., 2003, "A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells", *Nature Materials*, v. 2, pp. 320 – 323.
- SHEN W., DONG X., ZHU Y. et al., 2005, "Mesoporous CeO₂ and CuO-loaded mesoporous CeO₂: Synthesis, Characterization, and CO Catalytic Oxidation Property", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85, pp. 157 – 162.
- SOUZA M. M. V. M., MACEDO NETO O. R., SCHMAL M., 2006, "Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, pp. 21-27.
- STEELE B. C. H., 1996, "Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells – II Cathodes and Anodes", *Solid State Ionics*, v. 86 – 88, pp. 1223 – 1234.
- STEGHUIS A.G., OMMEN J.G., SESHAN K., et al., 1997, "New highly active catalysts in direct partial oxidation of methane to synthesis gas", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, n. 1, pp. 403 – 408.
- VAN LOOIJ F., STOBBE E.R., GEUS J.W., 1998, "Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Pd", *Catalysis Letters*, v. 50, n. 1 – 2, pp. 59 – 67.
- VIDAL H., KASPAR J., PIJOLAT M., et al., 2000, "Redox behavior of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts", *Applied Catalysis B*, v.27, pp. 49 –63.
- WANG J. B., LIN S. C., HUANG T. J., 2002, "Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samaria-doped ceria", *Applied Catalysis A: General*, v. 232, pp. 107-120.

WENDT H., GÖTZ M., LINARDI M., 2000, "Tecnologia de Células a Combustível",
Química Nova, v. 23, n. 4, pp. 470 – 476.

ZHENG X. C., WANG S.P., RONG S. R., et al., 2005, "Preparation, characterization
and catalytic properties of CuO/CeO₂ system", *Material Science and
Engineering*, v. C 25, pp. 516 – 520.