

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIOGRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Obtenção de estruturas celulares de óxido de  
cério a partir de solução coloidal (*gelcasting*) e  
caracterização de sua microestrutura e  
atividade catalítica na combustão de metano**

Carolina Alves de Lima Senisse

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Porto Alegre - RS

2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIOGRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**Obtenção de óxido de cério a partir de solução coloidal (*gelcasting*) e caracterização de sua microestrutura e atividade catalítica na combustão de metano**

Carolina Alves de Lima Senisse

Engenheiro de Materiais

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2012

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann (UFRGS)

Co-orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves (UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof. Dr. Telmo Roberto Stroahecker

Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho a todos que sempre, acreditaram no meu potencial,  
Principalmente, minha família e Leonardo, meu namorado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho fosse possível, em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos PérezBergmann, que acreditou em meu trabalho.

A minha co-orientadora, Prof. Dra. Annelise Kopp Alves, pela colaboração e apoio.

A Raquel Reolon pelo apoio, dedicação e paciência, por ter me ajudado na realização do meu trabalho.

Aos meus familiares, principalmente ao meu pai, minha mãe e irmã. Ao Leonardo De Bem, meu namorado, pela amizade, motivação e apoio em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram durante a realização do meu trabalho.

Aos professores da banca examinadora.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XII
RESUMO .....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>5</b>
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>6</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 Solução Coloidal .....</b>	<b>7</b>
4.1.1 Propriedades dos coloides .....	8
4.1.2 Interação entre partículas coloidais.....	9
4.1.3 Sistemas Coloidais .....	11
4.1.4 Processo sol-gel em materiais cerâmicos.....	13
<b>4.2 Combustão.....</b>	<b>16</b>
4.2.1 Combustão catalítica .....	18
<b>4.3 Óxido de Cério .....</b>	<b>19</b>
4.3.1 Catalisadores de céria aplicados em combustão.....	23
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1 Materiais .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2 Metodologia.....</b>	<b>28</b>
5.2.1 Obtenção das amostras .....	28
5.2.2 Métodos de caracterização .....	29
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>6.1 Obtenção e caracterização microestrutural.....</b>	<b>34</b>

6.2	Caracterização da atividade catalítica-----	42
7	CONCLUSÃO.....	52
7.1	Quanto à obtenção das soluções coloidais: -----	52
7.2	Quanto à atividade catalítica: -----	52
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	54
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico <sup>(20)</sup> .....	14
Figura 4.2. Estrutura fluorita do CeO <sub>2</sub> ( <a href="http://web.mse.uiuc.edu/courses/mse485/projects/2010/Oaks/html/node3.html">http://web.mse.uiuc.edu/courses/mse485/projects/2010/Oaks/html/node3.html</a> acessado 07/2012)..	21
Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental. ....	26
Figura 5.2. Esquema de preparação das formulações das soluções coloidais. ....	28
Figura 5.3. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica. ....	32
Figura 6.1. Imagens por MEV de amostras de CeO <sub>2</sub> , obtidas a partir de nitrato de cério e PVA (15% e 20 ml) e a partir de acetilacetato de cério e PVP (10%, 20 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 6.2. Imagens por MEV de amostras de CeO <sub>2</sub> , obtidas a partir de nitrato de cério aquoso e PVP (15% e 20 ml) e a partir de acetilacetato de cério e PVB (10%, 20 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. ....	34
Figura 6.3. Imagens por MEV de amostras de CeO <sub>2</sub> , obtidas a partir de acetilacetato de cério e PVP (10%, 20 ml e 5%, 10 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. ....	35
Figura 6.4. Imagens por MEV de amostras de CeO <sub>2</sub> , obtidas a partir de acetilacetato de cério e PVB (5%, 5 ml) e a partir de nitrato de cério e PVB (5% e 5 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. ....	35
Figura 6.5. Imagens por MEV de amostras de CeO <sub>2</sub> , obtidas a partir de nitrato de cério e PVP (15% e 5 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. ....	35
Figura 6.6. Análise térmica dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial). ....	36
Figura 6.7. Espectros de FTIR dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial), após tratamento térmico. ....	37
Figura 6.8. Difratoograma de raios X dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial), após tratamento térmico. ....	38
Figura 6.9. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVA a partir de acetilacetato de cério e nitrato de cério. ....	39
Figura 6.10. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVB: a partir de acetilacetato de cério e a partir de nitrato de cério. ....	40
Figura 6.11. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVP: a partir de acetilacetato de cério e a partir de nitrato de cério. ....	40
Figura 6.12. Relação entre quantidade de polímero adicionada e a área superficial específica dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério, após tratamento térmico. ....	42

Figura 6.13. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 15% e 5 ml, em meio alcoólico. ....	43
Figura 6.14. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVB 5% e 5 ml, em meio alcoólico. ....	43
Figura 6.15. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVB 5% e 5 ml, em meio alcoólico. ....	44
Figura 6.16. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVP 5% e 10 ml, em meio alcoólico. ....	44
Figura 6.17. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 10% e 20 ml, em meio aquoso. ....	45
Figura 6.18. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVB 10% e 20 ml, em meio alcoólico. ....	45
Figura 6.19. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 15% e 20 ml, em meio aquoso. ....	46
Figura 6.20. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVP 10% e 20 ml, em meio alcoólico. ....	46
Figura 6.21. Consumo dos gases reagentes ( $O_2$ e $CH_4$ ) e quantidade de $CO_2$ gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de $CeO_2$ , obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVA 15% e 20 ml, meio alcoólico. ....	47
Figura 6.22. Imagem de MEV de amostras de $CeO_2$ , obtidas a partir de nitrato de cério com PVP (15%, 5 ml) e PVB (5%, 5 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. ....	50
Figura 6.23. Imagem de MEV de amostras de $CeO_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério com PVB (5%, 5 ml) e PVP (5%, 10 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. ....	50
Figura 6.24. Imagem de MEV de amostras de $CeO_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério com PVP (10%, 20 ml) e PVB (10%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. ....	50
Figura 6.25. Imagem de MEV de amostras de $CeO_2$ , obtidas a partir de nitrato de cério com PVP (15%, 20 ml) e a partir de acetilacetato de cério PVP (10%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. ....	51
Figura 6.26. Imagem de MEV de amostras de $CeO_2$ , obtidas a partir de nitrato de cério com PVA (15%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. ....	51

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1. Substâncias empregadas e suas funções. ....	27
Tabela 5.2. Soluções poliméricas utilizadas. ....	27
Tabela 6.1. Valores de conversão e temperatura de ignição de cada reação de combustão catalítica de metano investigada. ....	47
Tabela 6.2. Área superficial específica das amostras antes e depois da reação de combustão. ....	49

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

PEG – Polietilenoglicol

PAN – Poliacrilonitrila

PDLA– Poli-D- ácido láctico

PLLA – Poli - L - ácido láctico

CFC – Corpo de Face Centrada

PVB – Polivinilbutiral

PVP – Polivinilpirrolidona

PVA – Polivinilacetato

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ATG – Análise Termogravimétrica

ASE – Área Superficial Específica

## RESUMO

Este trabalho investigou a técnica de solução coloidal (*gelcasting*) em meio polimérico para a obtenção de partículas de óxido de cério, visando seu emprego como catalisadores na combustão do metano. A formulação do sistema coloidal foi baseada na hidrólise de sais, como acetilacetato de cério e nitrato de cério em presença de aditivos tais como polivinilbutiral (PVB), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilacetato (PVA), nas concentrações de 5, 10 e 15%, em meio alcoólico ou aquoso. Essas soluções, contendo os íons de interesse, foram submetidas a um tratamento térmico a 650°C, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 2°C/min. Após o tratamento térmico, os produtos obtidos foram caracterizados quanto a sua morfologia, área superficial, cristalinidade, perda de massa e atividade catalítica. As amostras obtidas a partir de acetilacetato de cério mostraram-se mais reativas do que as obtidas a partir de nitrato de cério na catálise da combustão do metano, pois apresentaram maiores conversões e atingiram maiores temperaturas durante o processo, o que é de extrema importância uma vez que a combustão catalítica do metano é utilizada para a geração de energia térmica. Durante o processo de combustão, utilizando-se as partículas obtidas a partir de acetilacetato de cério, observou-se a liberação de grandes quantidades de compostos nitrogenados quando comparado aos resultados dos ensaios com as partículas obtidas com nitrato de cério. Após a combustão do metano, as amostras sofreram significativa alteração na área superficial, provavelmente devido à intensidade do calor liberado, o que deu origem a maior aglomeração dos particulados.

Palavras-chave: *óxido de cério; catalisador; sistema coloidal; gelcasting; combustão catalítica do metano.*

## ABSTRACT

This study investigated to obtain particles of cerium oxide, for use as catalysts for the combustion of methane using the technique of through polymeric colloidal solution (*gel casting*). Obtaining the colloidal system is based on hydrolysis of salts such as cerium acetylacetonate, cerium nitrate in the presence of additives such as polyvinylbutyral (PVB), polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl acetate (PVA), at concentrations of 5, 10 and 15% in aqueous or alcoholic medium. These solutions containing ions of interest were subjected to a heat treatment at 650°C for 30 minutes, with heating rate of 2°C/min. After heat treatment, the fibers were characterized according to their morphology, surface area, crystallinity, weight loss and catalytic activity. Samples obtained from cerium acetylacetonate were more reactive than the cerium nitrate to the combustion of methane, as showed greater conversions and higher temperatures reached during the process, which is of utmost importance since the combustion catalytic methane is used for generating thermal energy. During the combustion process using the obtained from particles of cerium acetylacetonate, there was the release of large quantities of nitrogen compared to the results of assays with the particles obtained with cerium nitrate. After the reaction with methane, the samples underwent significant change in surface area, probably due to the intensity of heat of this reaction, which helps to agglomerate the particles.

*Key-word: cerium oxide; catalyst; colloidal system; surface area.*

# 1 INTRODUÇÃO

Um sistema coloidal é uma solução onde as partículas dispersas têm um tamanho médio compreendido entre 1 e 100 nanômetros (nm), denominadas partículas coloidais ou coloides.

Os coloides podem ser de três tipos: micelares (as partículas dispersas são compostas por agregados de átomos), moleculares (são formados por macromoléculas) ou iônicos (sua composição é feita por íons).

As soluções coloidais podem ser classificadas de várias maneiras, dependendo do tipo de partícula coloidal e do meio em que está dissolvida. Neste trabalho as soluções coloidais usadas foram do tipo Sol e Gel (*Sol/gel-gelcasting*). Solução tipo Sol é quando um sólido é disperso em um líquido (óxido de cério em um polímero), e tipo Gel é quando um líquido é disperso em um sólido (água ou álcool disperso em óxido de cério)<sup>(1)</sup>.

Nos últimos anos, várias técnicas foram desenvolvidas com o intuito de permitir a conformação fluida de peças cerâmicas densas com geometria complexa e de conferir ao compacto verde maior resistência mecânica, de modo que possa ser manipulado com facilidade ou até mesmo submetido à usinagem. Algumas destas técnicas são baseadas na formação de um gel, após a conformação da suspensão cerâmica, convertendo-a de um líquido viscoso em um sólido. Dentre estas, o processo *gelcasting*, por apresentar características únicas como baixas viscosidade da suspensão, cura rápida e alta resistência mecânica a verde, pode ser associado a agentes espumantes e técnicas de aeração, dando origem a uma nova categoria de cerâmicas celulares<sup>(2)</sup>.

No *gelcasting*, a gelificação é obtida por meio da polimerização *in situ* de monômeros solúveis em água, por exemplo, formando uma rede de cadeias ramificadas e com ligações cruzadas que causam drásticas mudanças nas propriedades viscoelásticas da suspensão aerada à medida que a reação se desenvolve, culminando em um corpo celular rígido gelificado. Entre as características das espumas cerâmicas produzidas por este método, destacam-se elevada porosidade, células com geometria tendendo à esfericidade, tamanho na

faixa de 10-2000  $\mu\text{m}$ , e paredes das células densas, proporcionando um significativo aumento na resistência mecânica destes materiais.

Alguns aspectos, no entanto, restringem a maior aceitação do processo de *gelcasting*, como, por exemplo, o uso de monômeros considerados tóxicos e a necessidade de manter a atmosfera inerte durante a produção da espuma cerâmica. Contrapondo esta situação, recentemente, foram utilizados monômeros de baixa toxicidade (acrilato de amônio, hidroximetilacrilamida, metacrilamida e metilobisacrilamida) adequados à produção de espumas cerâmicas por meio do processo *gelcasting*. Da mesma forma, foi investigada a viabilidade do uso de sistemas gelificantes naturais termorreversíveis, ou seja, que dispensam a necessidade de manter a atmosfera inerte durante a produção da espuma cerâmica, além de serem não-tóxicos e de baixo custo<sup>(2)</sup>.

O *Oak Ridge National Laboratory* nos Estados Unidos desenvolveu um processo de *gelcasting* para a produção de materiais de alta densidade. O método baseia-se na introdução de monômeros orgânicos a uma suspensão aquosa do pó cerâmico, que por meio da polimerização *in situ* produzem um reticulado tridimensional que consolida a matriz cerâmica. Para a produção de materiais celulares, esta técnica foi associada à aeração de uma suspensão cerâmica contendo um agente espumante. Após a gelificação do sistema, a cerâmica é então seca e submetida ao tratamento térmico, onde a densificação e sinterização ocorrem. As espumas celulares produzidas por este método apresentam poros abertos e interconectados (10 - 2000  $\mu\text{m}$ ) com uma faixa de porosidade que varia de 40 a 95%, e elevada permeabilidade ( $k_1 = 10^{-7}$  a  $10^{-9}$   $\text{m}^2$ )<sup>(2)</sup>.

O processo de *gelcasting* tem sido largamente empregado para a produção de espumas cerâmicas de alumina, hidroxiapatita, perovskita e outros materiais. As espumas cerâmicas ou cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade que consistem num arranjo tridimensional de células ocas que apresentam na sua estrutura poros fechados, abertos ou interconectados.

O crescente interesse em materiais celulares tem sido associado principalmente a suas propriedades específicas, como elevada área superficial, elevada permeabilidade, baixas densidade e condutividade térmica, as quais estão ainda relacionadas com características próprias dos materiais cerâmicos como elevadas refratariedade e resistência a ataques químicos<sup>(3-5)</sup>. Estas propriedades

fazem das cerâmicas celulares materiais viáveis para diversas aplicações tecnológicas, como filtros para metais fundidos e gases quentes, isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, suportes para catalisadores ou enzimas, materiais estruturais leves, implantes ósseos.

As cerâmicas celulares têm um importante potencial de desenvolvimento, principalmente devido à emergência das questões ambientais. Muitas rotas de elaboração têm sido desenvolvidas para a produção de cerâmicas celulares, sendo necessários processos e matérias-primas de baixo custo em função das principais aplicações destes materiais. Entre os principais fatores que influenciam na seleção de uma cerâmica celular para uma determinada aplicação encontra-se primeiramente a composição química, seguida de fatores ligados à estrutura celular formada, tais como fração, distribuição, tamanho e morfologia das células, bem como as propriedades mecânicas do material<sup>(2)</sup>.

As cerâmicas celulares podem ser classificadas em dois grupos: espumas e *honeycombs* (colmeia). Nas colmeias, as células formam um arranjo bidimensional. As espumas podem ser classificadas como uma rede interconectada de poliedros de células fechadas e/ou abertas de baixa densidade<sup>(6)</sup>. As propriedades das espumas são de acordo com sua microestrutura e estas propriedades tornam estes materiais viáveis para diversas aplicações como: suporte para catalisador, filtros para gases quentes, filtros para metais fundidos, queimadores para gás combustível<sup>(3-5,7)</sup>.

Filtros de cerâmicas celulares também são utilizados para aplicações de alto desempenho em alta temperatura, como para processamento de combustíveis fósseis, processos industriais de alta temperatura, incineração de resíduos sólidos e filtração de emissões de motores a diesel<sup>(7)</sup>. O uso de espumas cerâmicas como filtros em sistemas particulados requer não apenas estabilidade térmica, química e mecânica dos materiais cerâmicos, mas também durabilidade estrutural do filtro em longo prazo (>10.000 h) e grande confiabilidade em uso<sup>(5,8)</sup>.

Os óxidos de terras-raras podem ser empregados como auxiliares de catalisadores, pois melhoram a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos mesmos. Entre os óxidos de elementos de terras-raras, o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) certamente é o mais importante e o mais empregado na indústria de catalisadores. A utilização do  $\text{CeO}_2$  pode ser destacada também em aplicações como: remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, remoção de orgânicos de águas residuais

(oxidação catalítica úmida) e em reações redox. A sua ação como promotor dessas reações está normalmente relacionada com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e retardar mudança de fase do suporte, estabilizando-o.

A aplicação da céria está sendo alvo de estudos para a combustão do metano, pelas vantagens na questão ambiental. A combustão catalítica do  $\text{CH}_4$  é importante para a geração de energia em caldeiras em plantas industriais, por exemplo. Sabe-se que o metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre normalmente a temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , e que os catalisadores utilizados nesse processo contêm limitações tais como: emprego de metais nobres, Pd e Pt, o que encarece o processo e, desativação do mesmo devido à deposição de subprodutos da reação (CO).

A obtenção de cerâmicas celulares de óxido de cério, a partir da técnica de *gelcasting*, requer a definição de precursores para o óxido de cério, bem como especial atenção deve ser dada às soluções poliméricas e os parâmetros processuais empregados. O controle da relação desses parâmetros com as características finais das amostras obtidas é fundamental para o sucesso da obtenção de amostras de  $\text{CeO}_2$  com atividade catalítica para emprego em processos de combustão. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a obtenção de cerâmicas celulares a partir de soluções coloidais de óxido de cério, obtidas a partir de acetilacetato de cério e nitrato de cério, elaboradas pela técnica *gelcasting* e sua posterior caracterização microestrutural e da atividade catalítica em reações de combustão do metano.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros relevantes referentes à produção das soluções coloidais via *gelcasting* e a sua influência nas características das soluções formadas;
- Caracterizar as amostras obtidas com respeito à morfologia e características funcionais;
- Avaliar a atividade catalítica dos tipos de amostras produzidas quando aplicadas para a combustão do metano em meio controlado.

### **3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- Durante a síntese do sistema polimérico precursor não foi levado em consideração o tempo de envelhecimento da solução nem a influência deste no processamento;
- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, devem-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Solução Coloidal

Coloides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com uma das fases na forma sólida, líquida ou gás, fase dispersa, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), denominada meio de dispersão.

O termo coloide, do grego, significa cola e na época referiu-se às soluções de goma arábica, substâncias com estrutura definida e de natureza viscosa hoje conhecida como macromolécula. A goma arábica (coloide) difundia mais lentamente que soluções de sais (cristaloide).

A Ciência dos Coloides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas coloides porque a dimensão das macromoléculas está no intervalo de tamanho coloidal e, como tal, apresentam as propriedades características dos coloides.

Sistemas coloidais estão presentes no cotidiano, por exemplo, na higiene pessoal (sabonetes, xampus, creme dental, espuma ou creme de barbear), na maquiagem, nos cosméticos, e no café da manhã (leite, café, manteiga, cremes vegetais, geleias de frutas). No caminho para o trabalho pode-se enfrentar neblina, poluição do ar ou ainda apreciar a cor azul do céu, parcialmente explicada pelo espalhamento Rayleigh da luz do Sol ao entrar na atmosfera contendo moléculas e partículas de poeira cósmica, atraídas pela Terra (WALKER, 1989). No almoço, temperos, cremes e maionese para saladas. No entardecer, ao saborear cerveja, refrigerante ou sorvete está-se ingerindo coloides. Os coloides ainda estão presentes em diversos processos de produção de bens de consumo, incluindo o da água potável, os processos de separação nas indústrias, de biotecnologia e do ambiente. São também muito importantes os coloides biológicos, tal como o sangue<sup>(9)</sup>.

#### 4.1.1 Propriedades dos coloides

Os princípios relacionados com os diferentes sistemas coloidais baseiam-se em propriedades comuns a todos os coloides: tamanho e elevada relação área/volume de partículas <sup>(11)</sup>. As partículas dispersas podem ter tamanhos diferentes e por isso o sistema coloidal é denominado polidisperso. Na prática, a maioria dos coloides obtidos pelo homem é polidispersa. Os sistemas com partículas de um mesmo tamanho são monodispersos, como as macromoléculas de proteínas sintetizadas biologicamente.

Como a área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as duas fases — dispersa e de dispersão — determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais. Em soluções verdadeiras de macromoléculas ou em dispersões coloidais de partículas finas, o solvente pode ser retido pela configuração da cadeia macromolecular ou das partículas. Quando todo o solvente é imobilizado nesse processo, o coloide enrijece e é chamado de gel. Esse modelo do sistema coloidal pressupõe muitos equilíbrios químicos nas fases, ocorrendo processos dependentes do tempo e que resultam na agregação de partículas de uma dispersão sólido-líquido ou na coalescência de gotas de uma emulsão. Essas unidades cinéticas (partículas/gotas) podem permanecer estáveis e constantes com o tempo devido à afinidade entre a superfície da partícula e o solvente.

Na Ciência dos Coloides, o sistema é classicamente denominado coloide liofílico (do grego *lyein* = solvente + *philein* = gostar de). No entanto, se as unidades cinéticas não permanecerem estáveis com o tempo devido às interações entre elas e vierem a agregar-se, formarão unidades maiores que se sedimentam sob a ação do campo gravitacional, separando assim a fase dispersa da contínua. Esse sistema é também classicamente conhecido como coloide liofóbico (repulsão ao solvente — *phobos* = repelir). Assim, existem coloides estáveis por muitos anos, enquanto em outros as fases constituintes separam-se em pouco tempo. Por exemplo, os sóis de ouro obtidos por Michael Faraday em 1864 permanecem estáveis até hoje e estão expostos na *Royal Society of Chemistry* em Londres. Já a poeira levantada pelo trânsito assenta rapidamente.

As dispersões coloidais aquosas são também sensíveis à presença de eletrólitos e de polieletrólitos (polímeros carregados de alta massa molecular).

As partículas coloidais podem agregar-se irreversivelmente na presença de eletrólitos e resultar em agregados grandes e compactos (coágulos) por um processo denominado coagulação, enquanto na presença de polieletrólitos pode haver a formação de agregados menos densos (flóculos), os quais podem ser facilmente rompidos e redispersos por agitação vigorosa (cisalhamento).

As diferentes interações entre as fases: dispersa (partículas) e a de dispersão (contínua), constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos coloides. As propriedades físicas e químicas de ambas as fases controlam essas interações. Tais interações da superfície incluem as coulombianas de repulsão eletrostática, as de atração de van der Waals, as de repulsão estérica e as de solvatação. Forças hidrodinâmicas (difusão) também atuam no sistema de multipartículas dispersas simultaneamente às interações de superfície. Portanto, esses sistemas de partículas coloidais precisam de um modelo sistematizado para explicar a influência das interações na estabilidade cinética e termodinâmica do coloide. Por exemplo, a produção de pó cerâmico ou de látex de polímero com partículas uniformes de igual tamanho requer o conhecimento idealizado para prever a reprodução das propriedades dos respectivos sistemas coloidais<sup>(12)</sup>.

#### 4.1.2 Interação entre partículas coloidais

As interações entre partículas coloidais governam as propriedades dos coloides e dependem da distância de separação e da quantidade de partículas coloidais dispersas. As forças externas devidas ao campo da gravidade ou ao cisalhamento também influenciam a interação e as colisões entre partículas. Essas forças de interação entre as superfícies das partículas coloidais advêm da natureza eletromagnética das interações entre a matéria. Nas dispersões coloidais aquosas pode haver:

- i) interação repulsiva de duplas camadas de cargas,
- ii) interação atrativa de van der Waals,

iii) interação estérica repulsiva de cadeias de polímeros adsorvidos nas partículas,

iv) interação atrativa de polímeros,

v) interação de moléculas de solvente (solvatação)

vi) interação hidrofóbica.

As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como: dissociação de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície. Por isso, o equilíbrio químico entre os prótons e a superfície de óxidos é relevante para compreender o comportamento de dispersões aquosas. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução na vizinhança, atraindo e repelindo íons circunvizinhos.

O potencial da interfase entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. Portanto, as propriedades elétricas dos colóides são governadas pelas interações repulsivas coulombianas. No entanto, essa energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das partículas dispersas. Por isso, na prática, dispersões coloidais podem agregar-se e os agregados sedimentam-se rapidamente, como, por exemplo, no caso da dispersão de argila em água.

As interações atrativas de curto alcance de van der Waals induzem à agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras. Essas forças de curto alcance são as mesmas provenientes da polarização de átomos e moléculas (dipolos) constituintes dos sólidos dispersos no meio polar que separa as partículas. Portanto, a energia total de interação (VT) é a soma resultante das energias de repulsão (VR) e de atração (VA). Esta é base da teoria DLVO, desenvolvida independentemente por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek, no final da década de 1940, para explicar a estabilidade cinética coloidal. A partir dos modelos e da formulação dessa teoria, o estudo dos colóides passou a ser considerado com maior rigor científico<sup>(13)</sup>.

### 4.1.3 Sistemas Coloidais

Sol é um coloide constituído de partículas sólidas finamente divididas dispersas em um meio de dispersão líquido. Outras denominações – hidrossol, organossol ou aerossol – são atribuídas segundo o meio de dispersão utilizado: água, solvente orgânico ou ar, respectivamente. Quanto à interação entre as moléculas da fase contínua e da fase dispersa, os sóis são classificados em liofílicos, que apresentam partículas dispersas com maior afinidade com o solvente, são mais estáveis e semelhantes à solução verdadeira, e liofóbicos, cujas partículas não atraem fortemente as moléculas de solvente e coagulam ou precipitam facilmente. Essas dispersões coloidais mais concentradas formam sistemas mais viscosos denominados pastas, utilizadas, por exemplo, na fabricação de creme dental.

Gel é um coloide no qual a interação do líquido com partículas muito finas induz o aumento da viscosidade, tornando-se uma massa com partículas organizadas no meio de dispersão formando uma rede de partículas enfileiradas como um colar. Esses coloides formam uma rede com natureza elástica e gelatinosa, tal como gelatina ou geleia de frutas, ou como um sólido rígido como sílica gel, muito usado em embalagens como agente secante. Géis podem contrair e eliminar o solvente, processo este denominado de *sinerise*.

Espuma é um sistema coloidal constituído de bolhas de gás muito pequenas dispersas em um meio líquido, como no caso da espuma de sabão, ou em um meio sólido, como a espuma de poli(estireno) conhecida como Isopor<sup>®</sup>. As bolhas podem coalescer, isto é, colidirem umas com as outras, e do encontro de duas formar uma bolha maior. Esse processo de coalescência causa a quebra da espuma, o que determina a instabilidade do sistema coloidal. É por isso que as espumas de combate a incêndio são feitas com bolhas de gás carbônico provenientes de carbonato de sódio e sulfato de alumínio e estabilizadas com proteínas (sangue seco, gomas) ou mais recentemente substâncias tensoativas, conhecidas como detergentes, que previnem a coalescência<sup>(14-16)</sup>.

Detergentes são substâncias sintéticas com propriedades tensoativas, isto é alteram a tensão interfacial quando dissolvidas em um solvente. A tensão interfacial está relacionada com o trabalho necessário para manter as moléculas de uma fase

na superfície ou interface, permitindo, por exemplo, que a libélula pouse sobre a superfície da água sem romper a película de água da superfície. Também denominados surfactantes (do inglês *surface active agents* = *surfactants*), detergentes não são obtidos da saponificação de óleo e gordura, tal como é o sabão.

As moléculas associam-se em solução, acima de uma determinada concentração crítica para cada detergente; por isso são também conhecidos como colóides de associação. Da associação das moléculas de detergente resultam as micelas, agregados moleculares na faixa de tamanhos colóides. Usados principalmente para limpeza na cozinha e para lavar roupas, os detergentes são aplicados também em meio orgânico em óleos lubrificantes de motores e em gasolina, prevenindo, respectivamente, o acúmulo de resíduos de carvão nos pistões e o crescimento de gomas (polímeros) no carburador <sup>(17, 19)</sup>.

Emulsão e micro emulsão são dispersões coloidais de um líquido em outro, geralmente estabilizadas por um terceiro componente tensoativo (emulsificante) que se localiza na interface entre as fases líquidas. Entre os emulsificantes mais usados podem-se citar proteínas (ovo, albumina, caseína), gomas (gelatina), sabões e detergentes, argilas e óxidos hidratados. Há dois tipos de emulsão, conforme a proporção das fases: água em óleo, com gotículas de água dispersas na fase contínua óleo, e óleo em água, gotículas de óleo dispersas em água. O termo óleo refere-se à fase orgânica e água à fase aquosa. Esse sistema coloidal é vastamente utilizado na apresentação de produtos farmacêuticos (cremes), alimentícios (maionese, margarina, leite), industriais (petróleo, lubrificantes, asfalto).

Além da proporção das fases aquosa e orgânica, a natureza hidrofóbica/hidrofílica do emulsificante determina a formação de emulsão água/óleo ou óleo/água. Diferentes fenômenos ocorrem em emulsão, tais como:

i) *cremeação (creaming)*, que resulta da flutuação das gotas dispersas para a superfície da emulsão;

ii) *coagulação das gotas*, que causa a formação de agregados constituídos de gotas individuais, processo este que também aumenta o creme;

iii) *coalescência das gotas individuais*, que formam gotas maiores até estender a fase finamente dispersa a ponto de quebrar a emulsão. Exemplo de

coalescência é a coagulação das gotas de gordura pela ação de ácido acético (vinagre) seguida de precipitação de caseína (proteínado leite) <sup>(19)</sup>.

A emulsão deve apresentar, inicialmente, uma viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida em um molde com a geometria desejada e, em seguida, deve sofrer uma drástica mudança em suas propriedades viscoelásticas, resultando em um corpo rígido com resistência mecânica suficiente para ser desmoldado e submetido às operações de secagem e eliminação da fase apolar previamente incorporada. Esta etapa é crítica e o material que constitui as paredes das células (suspensão cerâmica gelificada) deve apresentar rigidez suficiente para não sofrer grandes deformações à medida que a fase apolar é eliminada, o que pode causar o fechamento dos poros.

#### 4.1.4 Processo sol-gel em materiais cerâmicos

O processo de sol-gel é genericamente qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 1a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso, a gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 1b) <sup>(20)</sup>. A Figura 1a mostra agregação das partículas primárias e a Figura 1b mostra a interação entre cadeias poliméricas lineares.

O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente <sup>(22)</sup>. Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo <sup>(23-26)</sup>. As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco (o xerogel) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel.

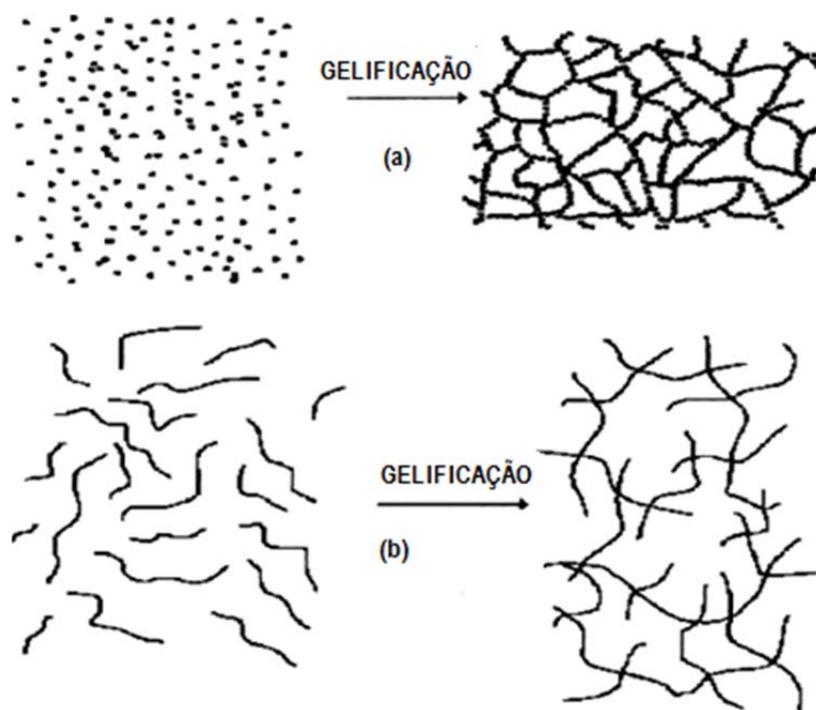


Figura 4.1. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico<sup>(20)</sup>.

A razão molar entre os componentes da solução, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, definem as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos<sup>(23-25, 27)</sup>.

Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos localizados nos monômeros ou no final de cadeias poliméricas, levando à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade<sup>(22-24, 26)</sup>.

Com outras técnicas, existe certa dificuldade de se combinar compostos orgânicos e inorgânicos, já que os componentes orgânicos não são estáveis nas altas temperaturas em que normalmente se trabalha com os componentes

inorgânicos. Para contornar este problemaos pesquisadores têm utilizado o processo de sol-gel e obtido ótimos resultados. Este processo, que tem como característica o processamento a baixas temperaturas, oferece a possibilidade de obtenção de materiais híbridos, uma vez que nestas temperaturas os componentes orgânicos não sofrem decomposição <sup>(27)</sup>.

As maneiras de incorporar materiais orgânicos em matrizes inorgânicas provenientes do processo de sol-gel podem ser convenientemente divididas em três grupos <sup>(28)</sup>. No primeiro grupo, a morfologia contínua do poro da matriz inorgânica é explorada para a impregnação de materiais orgânicos e, no segundo grupo, os componentes orgânicos são dispersos no sol e após a gelificação esses materiais orgânicos são presos dentro da matriz do óxido. Nestes dois métodos não existe a formação de ligações covalentes entre os óxidos e os componentes orgânicos. No terceiro grupo, um componente orgânico está ligado covalentemente ao precursor inorgânico, o qual formará uma rede rígida com o componente orgânico ligado quimicamente na estrutura inorgânica, tornando-se parte de uma rede integrada. Estes materiais são chamados de ORMOSIL (“*Organically Modified Silicates*”). Um ormosil é, portanto, um material híbrido inorgânico/orgânico em escala molecular, podendo ser considerado um nanocompósito. Esses mesmos materiais têm sido chamados também de “*ormocers*” ou de “*ceramers*” <sup>(29-31)</sup>.

Para formação de materiais heterogêneos, particularmente na escala nanoscópica, é necessário conhecer as velocidades das reações dos precursores utilizados na rota de sol-gel.

A tecnologia do sol-gel está provando ser uma ferramenta altamente eficiente na produção de materiais com as mais diversas características físico-químicas, para as mais diversas aplicações analíticas. A palavra chave que melhor descreve a tecnologia de sol-gel é a versatilidade, pois oferece métodos simples de manipulação da textura, estrutura, configuração, composição e características químicas dos materiais produzidos. A facilidade de manipulação da forma final do material e a capacidade de imobilizar moléculas biológicas mantendo as suas características funcionais fazem do processo de sol-gel uma tecnologia de futuro <sup>(32)</sup>.

## 4.2 Combustão

Combustão é uma reação química entre um combustível e um comburente. A reação é exotérmica, ou seja, libera energia na forma de luz ou calor. Os produtos da reação dependem do tipo de combustão que ocorre. Dentre as combustões existentes, destaca-se a combustão de hidrocarbonetos, a qual é amplamente utilizada como forma de produção de energia tanto térmica quanto elétrica. Essa combustão ocorre, convencionalmente, em queimadores produzindo chamas as quais são difíceis de controlar e podem chegar a 1800°C dependendo do tipo de combustível utilizado <sup>(33,34)</sup>.

Uma reação de combustão pode ser catalisada. Existem dois tipos de catálise: homogênea, na qual o catalisador se dissolve no meio em que ocorre a reação, e neste caso forma um reativo intermediário, que se rompe; e heterogênea, em que se produz a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; a catálise heterogênea é frequentemente bloqueada por impurezas denominadas "venenos" <sup>(35)</sup>. Apesar dos mais variados tipos de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, o que se pode destacar na grande maioria dos casos, é a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações. Nesse sentido, é importante destacar que os compostos lamelares apresentam grandes potencialidades, porque além dos cristais serem de dimensões reduzidas, nas lamelas individuais, os metais possuem as mesmas características estruturais que o cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de altíssima área superficial, permitindo a maximização da atuação dos metais, principalmente após processos de laminação e/ou esfoliação ou ainda fusão/reestruturação <sup>(36,37)</sup>.

As principais diferenças entre combustão homogênea (convencional) e a combustão catalítica podem ser resumidas em:

- a) Combustão convencional ocorre na presença de uma chama, enquanto a combustão catalítica não apresenta chama.
- b) Combustão catalítica geralmente procede a temperaturas mais baixas que a combustão convencional.
- c) Combustão catalítica apresenta baixa emissão de óxidos de nitrogênio.

- d) Combustão convencional, pode existir somente dentro de uma taxa combustível/ar bem definida, sabendo os limites de inflamabilidade. Combustão catalítica não é tão restritiva.
- e) Na combustão catalítica, o catalisador e os reagentes/produtos encontram-se em fases diferentes.
- f) Na combustão catalítica, a combustão acontece em lugares ativos da superfície do catalisador.
- g) Na combustão catalítica, os gases são adsorvidos na superfície do catalisador, formando ligações fracas com os átomos metálicos do catalisador.

Partindo dos pontos citados acima, quando um combustível queima usando a combustão convencional, a chama é geralmente visível, ocorrendo nessa chama, em altas temperaturas, a propagação dos radicais, e estes sendo limitados, somente, pela transferência de massa. Sobre o catalisador acontece o mesmo, porém o radical fica preso na superfície do catalisador: isso foi verificado experimentalmente utilizando platina <sup>(38)</sup>. Assim, a combustão catalítica pode ocorrer, estritamente, na superfície do sólido, e a reação tende a ocorrer em temperaturas inferiores à convencional. Isto acontece devido à facilidade de formação dos radicais citados anteriormente: a reação ocorrida é limitada pela cinética, guiada somente pelo comportamento de “Arrhenius” do processo. Assim sendo, as reações podem ocorrer em temperaturas muito baixas, desde que o catalisador seja suficientemente ativo, diferentemente do processo homogêneo, pois este depende da chama e, por conseguinte, de altas temperaturas. Com a presença do catalisador, somente um dos reagentes deve ser ativado, o que acontece, preferencialmente, com o oxigênio.

Então, na combustão catalítica o oxigênio molecular é dissociado, geralmente, em átomos que são tanto fortes oxidantes bem como fortes eletrófilos <sup>(39)</sup>. Sólidos capazes de fazer isto pertencem a duas classes:

- i) metais nobres <sup>(40-43)</sup> que possuem a habilidade de dissociar O<sub>2</sub> e ligações C–H em átomos mesmo em temperatura ambiente<sup>(43)</sup>;
- ii) óxidos de metais de transição <sup>(44-46)</sup>, capazes de desprender átomos de oxigênio em algumas temperaturas altas deixando sub-óxidos e/ou vacâncias de oxigênio.

Quanto mais covalente o óxido, mais forte é a ligação e menor a probabilidade de ocorrer o processo devido à característica do isolamento do óxido <sup>(47)</sup>.

Com o objetivo de se obter um bom catalisador feito de óxido, dois estados de valência iônica devem ocorrer com suficiente potencial eletroquímico (aspecto termodinâmico) e, a troca entre esses estados de valência deve ocorrer de maneira rápida (aspecto cinético). Muitos tipos de óxidos mistos ou simples possuem essas propriedades: CuO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tipo espinélio como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> <sup>(48)</sup>, ABO<sub>3</sub> tipo perovskita como LaMnO<sub>3</sub> <sup>(49-50)</sup>. Todos esses óxidos são semicondutores de ambos os tipos (*n* e *p*) <sup>(51)</sup>. Dentre todos os óxidos ativos cataliticamente, o CeO<sub>2</sub> aparece em destaque por suas propriedades excepcionais.

#### 4.2.1 Combustão catalítica

A utilização de catalisadores se faz importantíssima, pois, sabe-se que a energia gerada durante a combustão do gás natural, bem como de outros hidrocarbonetos gasosos, é e continuará sendo uma fonte econômica de produção de energia térmica e/ou elétrica para plantas industriais. Entretanto, a combustão convencional ocorre em temperaturas elevadas, o que gera uma grande quantidade de NO<sub>x</sub>. Para diminuir a geração deste poluente, grandes esforços estão sendo feitos com o intuito de desenvolver métodos que permitam a geração de energia em menores temperaturas.

Assim sendo, o emprego de materiais catalíticos se faz eficiente em misturas com baixo teor de combustível. Sendo assim, a adição de catalisadores, por exemplo, durante a combustão catalítica, permite a reação atingir uma ampla faixa de temperaturas, onde estas podem ser manipuladas pela potência do reator, o que depende da taxa combustível/ar e de condições operacionais. Características físicas e a atividade do catalisador utilizado pelo sistema também podem influenciar a temperatura de operação.

O efeito benéfico da taxa de combustão de alguns materiais tem sido conhecido pelos últimos dois séculos, e a combustão catalítica tem sido explorada em inúmeros processos incluindo geração de energia, por décadas. Nos últimos 20 anos, muitos esforços foram feitos para desenvolver adequadas tecnologias para

combustão catalítica, mesmo para sistemas de geração de alta potência os quais requerem operar em altas temperaturas <sup>(60-62)</sup>.

Recentemente, tem crescido o interesse na tecnologia de combustão a baixa temperatura do metano ( $\text{CH}_4$ ), a qual tem sido largamente utilizada para a geração de energia e tratamentos de gás de exaustão <sup>(60-67)</sup>. O metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre a temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ . Para a indústria, o  $\text{CH}_4$  é uma fonte de hidrogênio (tecnologia de células combustíveis) e um importante precursor do gás de síntese o qual pode ser usado para a produção de hidrocarbonetos (via síntese de Fischer-Tropsch). Para o ambiente, o  $\text{CH}_4$  é um grande poluente.

Os catalisadores de metal nobre suportados são muito ativos para a reação de oxidação total do metano, em especial a Pt e o Pd. Entretanto, além do alto custo desses metais nobres, eles não são adequados para combustão do metano a baixas temperaturas, porque requerem temperaturas razoáveis para atingir 100% da conversão do metano <sup>(68)</sup>. Outra desvantagem é que catalisadores Pd-suportados são fortemente inibidos pela presença de produtos de reação ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) segundo Ribeiro e coautores <sup>(69)</sup>. Além disso, eles geram produtos de oxidação parcial ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) em condições de redução.

Então, na busca de alternativas economicamente viáveis para os metais nobres, estudos sobre a atividade catalítica de metais de transição e seus óxidos têm sido relatados extensivamente. O interesse não só pelo catalisador, mas também pela técnica de seu preparo, está focado em novos materiais com nanopartículas, os quais têm propriedades típicas da alta área superficial e alta energia de ativação, para utilizá-los como catalisadores ou suporte de catalisadores.

### 4.3 Óxido de Cério

Óxidos de terras-raras têm sido amplamente estudados como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos catalisadores. Dentre os óxidos de elementos de terras-raras mais empregados na indústria de catalisadores, o  $\text{CeO}_2$  certamente é o mais importante <sup>(78)</sup>.

O cério é o único elemento lantanídeo, no estado tetravalente, estável em solução aquosa, porém, a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon  $\text{Ce}^{4+}$  sejam hidrolisados em soluções aquosas com grande facilidade e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas<sup>(79)</sup>.

Uma das aplicações do cério é em células a combustíveis. Estas células têm grande importância na atualidade, principalmente, na busca de alternativas para a geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente.

Faz-se o uso do cério, também, em catálise o que tem atraído considerável atenção nos últimos anos, especialmente por vasta gama de aplicações, tais como tratamento de emissões, onde cério tem apresentando grande potencial<sup>(80)</sup>. Existem também várias aplicações emergentes ou processos para os quais o óxido de cério está sendo ativamente investigado. Especificamente,  $\text{CeO}_2$  tem grande potencial para a remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, para a remoção de orgânicos de águas residuais (oxidação catalítica úmida), como um aditivo para catalisadores de combustão e processos, e em reações redox<sup>(81)</sup>.

As propriedades estruturais do  $\text{CeO}_2$  têm sido estudadas por vários autores fornecendo valiosas informações sobre as propriedades redox e mobilidade do oxigênio na rede cristalina do cério<sup>(82-84)</sup>.

O dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ , também chamado de céria) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) do grupo espacial  $Fm3m$ <sup>(85,86)</sup>. A célula unitária do cério é mostrada na Figura 4.2. Na estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cério, os íons  $\text{Ce}^{4+}$  formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons oxigênio enquanto os sítios octaédricos permanecem vazios<sup>(87)</sup>. Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , com cério trivalente (estrutura hexagonal). A célula unitária do cério pode ser considerada como cúbica simples, em que nas posições de face central e cantos são ocupadas por íons  $\text{Ce}^{4+}$ . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo-se o cubo em cubos menores. As posições centrais do corpo são ocupadas por íons oxigênio e os cantos alternados são ocupados por íons  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>(88)</sup>.

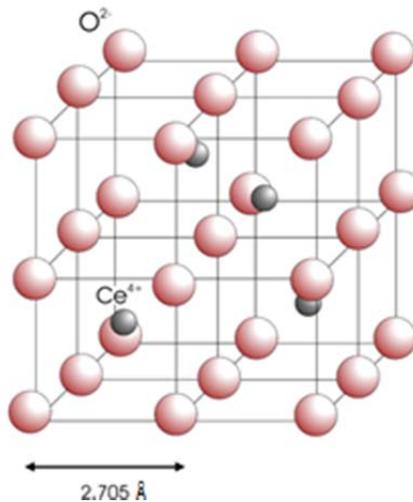


Figura 4.2. Estrutura fluorita do  $\text{CeO}_2$

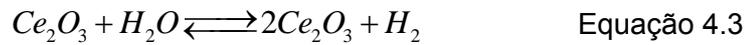
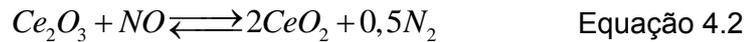
(<http://web.mse.uiuc.edu/courses/mse485/projects/2010/Oaks/html/node3.html> acessado em julho 2012).

O  $\text{CeO}_2$  pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou em meio que contenha oxigênio. O óxido de cério não estequiométrico,  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $x$  pode ser acima de 0,3), também pode ser obtido e neste caso, utilizam-se dopantes, tais como óxidos de outras terras-raras, como por exemplo, Y ou La. A introdução desses elementos na rede cristalina do dióxido de cério faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado <sup>(88,89-93)</sup>.

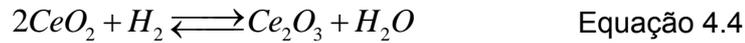
Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, principalmente devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre <sup>(93-104)</sup>.

Uma das melhores características do  $\text{CeO}_2$  é a sua habilidade de liberação e absorção de oxigênio durante as condições alternadas do processo redox. Durante o período de baixa concentração de combustível, a céria estoca o excesso de oxigênio e, o libera em condições de altas concentrações para a oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido a sua capacidade de troca entre os estados de oxidação  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ , dependendo da pressão parcial de oxigênio na exaustão da composição do gás. As reações que ocorrem durante o processo de absorção/liberação de oxigênio são apresentadas nas Equações 4.1 a 4.5.

Em condições de baixa concentração de oxigênio:



Em condições de alta concentração de oxigênio:



A capacidade da céria de ser facilmente reduzida a óxidos não-estequiométricos está vinculada às propriedades da sua estrutura fluorita com óxidos de valência mista que se desviam da estequiometria <sup>(105)</sup>. A redução do CeO<sub>2</sub> ocorre geralmente através de etapas, sendo a primeira a redução das camadas mais externas de Ce<sup>4+</sup> (redução de superfície), depois a redução das camadas mais internas de Ce<sup>4+</sup> (redução mássica) em altas temperaturas. Alguns mecanismos têm sido apresentados para descrever este comportamento que compreende as seguintes etapas:

- i) dissociação do hidrogênio quimiossorvido com formação de grupos OH<sup>-</sup>;
- ii) formação de vacâncias aniônicas com a dessorção de água pela recombinação dos grupos H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>;
- iii) difusão das vacâncias aniônicas superficiais para o interior <sup>(106,109)</sup>.

A propriedade redox e a mobilidade do oxigênio na rede cristalina do CeO<sub>2</sub> podem ser aumentadas quando usado em combinação com outros óxidos metálicos <sup>(110)</sup>, tais como: V, Mn, Ni, Co e Cu <sup>(109)</sup>. Várias transformações catalíticas tais como reforma de vapor <sup>(110-114)</sup>, adsorção oxidativa do NO <sup>(115)</sup>, oxidação do CO <sup>(118)</sup> oxidação total de hidrocarboneto <sup>(115)</sup> são promovidas pela presença de íons de metais de transição na rede do cério. A dopagem pode aumentar as propriedades de sinterização do cério, pela estabilização da sua área superficial e do tamanho do seu cristal. Dopando com dopantes bivalentes e trivalentes leva à formação de vacâncias de oxigênio, e modificam a mobilidade do oxigênio e a condutividade iônica <sup>(117)</sup>.

Por exemplo, a adição de íons lantânio, zircônio, bário e silício à estrutura do CeO<sub>2</sub> podem contribuir para aumentar a quantidade de defeitos na rede cristalina e proporcionar ao CeO<sub>2</sub> maior capacidade para armazenar oxigênio aumentando o

desempenho dos catalisadores heterogêneos de três vias <sup>(118-127)</sup>. Atualmente, o uso de CeO<sub>2</sub> neste tipo de catalisador é uma das principais aplicações tecnológicas deste elemento e tem consumido a maior parte do cério produzido mundialmente <sup>(129)</sup>. Soluções sólidas de Ce-Zn-O foram também consideravelmente estudadas recentemente por apresentarem comportamentos diferenciados de redução e alta capacidade de estocagem de oxigênio <sup>(129)</sup>.

#### 4.3.1 Catalisadores de céria aplicados em combustão

O óxido de cério é aplicado no controle das emissões gasosas e nas unidades de craqueamento catalítico fluido (CCF), onde compostos a base de cério têm sido utilizados para a remoção de SO<sub>x</sub> nesta etapa de refino de petróleo <sup>(132)</sup>. A céria promove a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> sendo que seus sítios básicos permitem a adsorção de SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> com formação de sulfatos, tornando muito mais fácil a dessorção redutiva de sulfatos a sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) sob condições redutivas.

Devido a sua alta atividade em reações redox e da sua capacidade de estocagem de O<sub>2</sub>, céria e materiais contendo céria têm atraído atenção como catalisador de oxidação. Min e coautores <sup>(133)</sup> relataram a influência da utilização de um suporte composto por Ce-Mg-O, para o FeO/Ce-Mg-O, na combustão do metano. Neste estudo, demonstraram que o uso individual de CeO ou de MgO para a combustão apresenta uma atividade catalítica muito baixa, enquanto que quando utilizado em conjunto Ce-Mg-O apresentam uma atividade mais favorável. Além disso, compararam a atividade entre os catalisadores FeO/Ce-Mg-O e PdO/Ce-Mg-O, e provaram que o FeO/Ce-Mg-O apresenta uma excelente performance na combustão do metano, indicando que a sua atividade catalítica é tão boa quanto a de catalisadores com metais nobres (PdO) no mesmo suporte.

Catalisadores à base de cério também são utilizados em técnicas de oxidação úmida catalítica (OUC) no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) provenientes de uma gama de processos produtivos industriais. Os COV são considerados poluentes tóxicos com potencial mutagênico, carcinogênico e teratogênico. Diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas para a destruição de COV, sendo a oxidação úmida catalítica uma das mais versáteis e eficientes, pois

consegue remover quantitativamente uma ampla variedade de COV. No processo COV o principal papel do CeO<sub>2</sub> é fornecer, transportar e ativar o oxigênio durante o processo de oxidação. Para essa finalidade, geralmente emprega-se CeO<sub>2</sub> dopado com metais de transição, pois busca-se aumentar a estabilidade térmica e a área superficial deste material, visando aumentar a transferência eletrônica durante os processos redox e a taxa de difusão do oxigênio <sup>(134-137)</sup>. O processo de OUC via CeO<sub>2</sub> também mostrou-se muito eficiente tanto para a diminuição na concentração de fenol quanto para a completa mineralização (oxidação em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) da matéria orgânica deste composto.

Lin e colaboradores <sup>(138)</sup> realizaram um estudo empregando diferentes concentrações iniciais de fenol (variando desde 400 até 5000 mg/L). Observaram que a mineralização da matéria orgânica foi superior a 90% para todas as concentrações de fenol, exceto para a concentração de 5000 mg/L, para a qual foi obtida uma máxima redução de 75%. Estes valores de degradação e mineralização foram obtidos empregando-se entre 1 e 2 g de CeO<sub>2</sub> para cada litro de solução de fenol; pressão parcial de O<sub>2</sub> de 1 a 1,5 MPa e temperatura de aproximadamente 180°C. As variações nas condições reacionais foram realizadas em função do mecanismo de atuação do catalisador no processo de OUC, onde a capacidade do cério em atuar como agente oxidante e redutor (balanço estequiométrico de oxigênio na matriz do CeO<sub>2</sub>) é dependente da concentração do O<sub>2</sub> no meio reacional.

Stephanopoulos e Kundakovic <sup>(139)</sup> estudaram a atividade catalítica da céria nanocristalina e da céria modificada com Cu e Ag para a completa oxidação do metano. La e Zr foram usados como dopantes para modificar o tamanho cristalino e as propriedades de sinterização da céria. Dopantes como La e Zn são mais reduzíveis que a céria pura, além disso, a presença desses dopantes diminui o tamanho do cristal e impede o crescimento do cristal em altas temperaturas, aumentando a atividade catalítica na oxidação do metano. A adição de metais de transição também auxilia na oxidação do metano, aumentando a redução do oxigênio na superfície da céria, bem como a sua absorção de oxigênio.

Em outro estudo <sup>(141)</sup>, verificou-se a influência da adição de óxidos de La, Ce, Sm, Nd e Tb em catalisadores do tipo Pd/zeólita HZSM-5 para a combustão do metano. Foi obtido que a adição de CeO<sub>2</sub> em Pd/HZSM-5 pode promover notavelmente a combustão em baixa temperatura apresentando atividade para total

conversão, enquanto que a presença dos demais óxidos diminui a sua atividade. A fraca ligação entre Pd-O juntamente com a alta capacidade do CeO<sub>2</sub> de estocar e suprir oxigênio pode explicar a melhora no catalisador Pd-Ce/ HZSM-5. Além disso, a introdução de CeO<sub>2</sub> suprime a desativação do Pd/HZSM-5 e aumenta a estabilidade térmica e hidrotérmica em comparação ao Pd/HZSM-5 sozinho.

A oxidação parcial do metano sobre catalisadores óxidos bimetálicos foi estudada por Branco e coautores <sup>(142)</sup>. Como resultados tiveram que o catalisador de cobre-céria (2CuO-CeO<sub>2</sub>) obtido pela rota intermetálica foi muito ativo e seletivo para a oxidação parcial do metano e para a produção de gás de síntese adequado para a síntese de metanol e Fischer-Tropsh a 750°C.

Wang e Li <sup>(143)</sup> estudaram o desempenho de catalisadores Ba-Hexaaluminatos dopados com nanopartículas de CeO<sub>2</sub> para combustão do metano. Obtiveram que com a adição das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> houve um aumento na atividade catalítica devido ao aumento na área superficial do catalisador. A introdução de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> deixa mais ativos os sítios de oxigênio, aumentando sua rede e, em consequência, sua atividade catalítica.

Além da combinação de vários tipos de metais de transição e suportes, há também a influência do método de preparação dos catalisadores a qual vem sendo relatada por vários pesquisadores. Vários métodos de preparação de catalisadores à base de cério são utilizados tais como combustão, decomposição térmica, co-precipitação, impregnação e sol-gel <sup>(144,145)</sup>.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

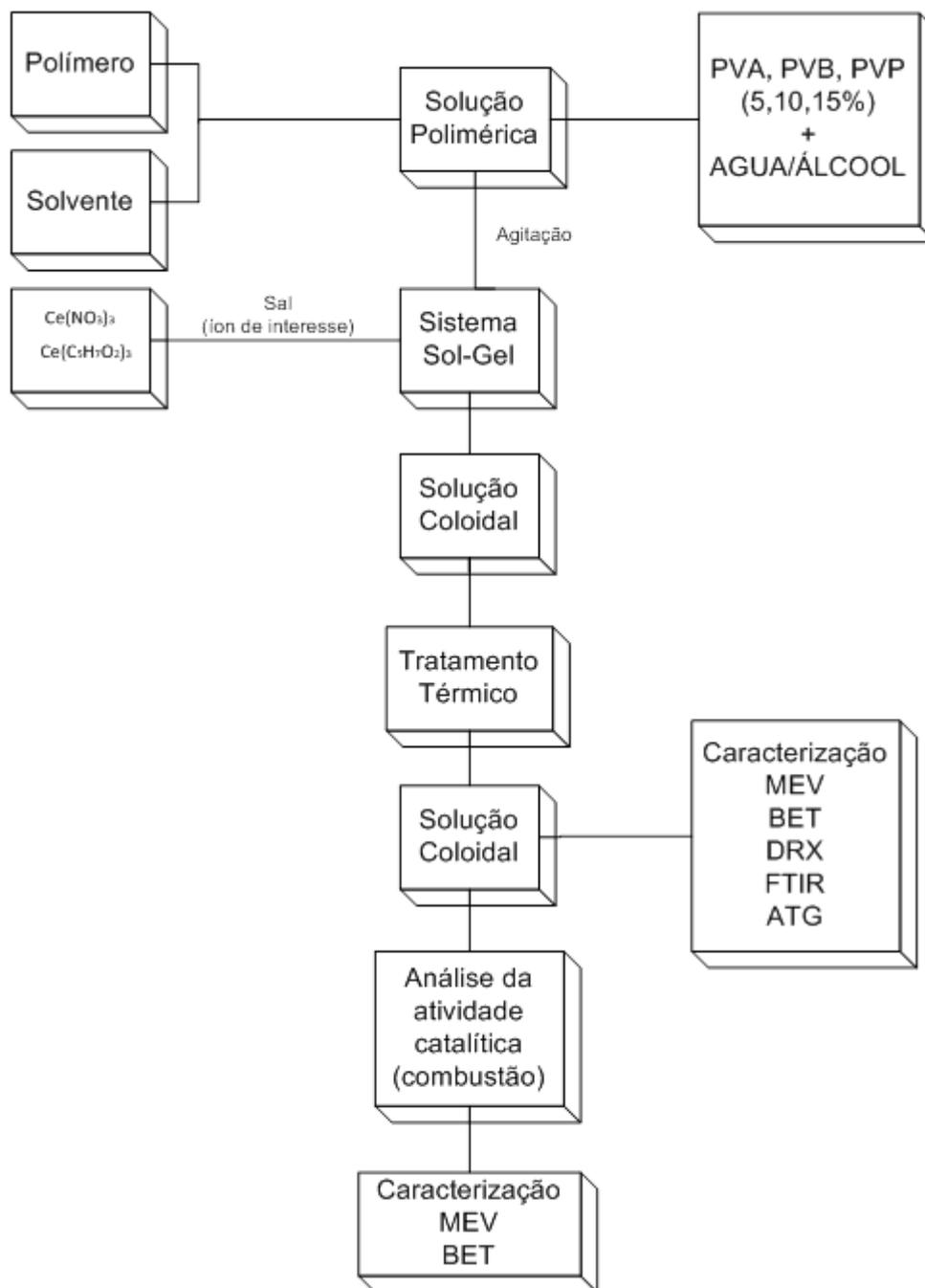


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

## 5.1 Materiais

As substâncias utilizadas neste trabalho estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Substâncias empregadas e suas funções.

Substâncias (pureza)	Fornecedor	Função
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Acetilacetato de cério (III)	Sigma-Aldrich	Precursor
Polivinilacetato (PVA)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polivinilbutiral (PVB)	Mowital	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Água destilada	LACER	Diluição
Álcool etílico anidro	Próton Química	Diluição

O nitrato decério (III) hexahidratado ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  – PM 434,23 g/mol) e o acetilacetato de cério (III) hidratado ( $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot H_2O$  – PM 437,44 g/mol) contêm o íon cério para a síntese do óxido de cério.

Os polímeros são os agentes formadores das partículas durante o processo de formação da solução coloidal. (PVA) Polivinilacetato, polivinilbutiral (PVB) e polivinilpirrolidona (PVP) foram utilizados tanto em solução alcoólica quanto em solução aquosa. A Tabela 5.2 apresenta o tipo de polímero, suas respectivas massas moleculares médias, os solventes e as concentrações utilizadas. A diluição foi realizada em meio alcoólico/aquoso com adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro e água destilada, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até dissolução completa do polímero.

Tabela 5.2. Soluções poliméricas utilizadas.

Polímero	Massa molecular média (g/mol)	Solvente	Concentração peso (%)
PVA	40.000	Álcool etílico anidro	5, 10, 15
PVB	33.000	Álcool etílico anidro	5, 10, 15
PVP	1.300.000	Álcool etílico anidro/água destilada	5, 10, 15

## 5.2 Metodologia

### 5.2.1 Obtenção das amostras

A metodologia utilizada para a obtenção das amostras envolveu as seguintes etapas:

- i) preparação de um sol contendo um veículo polimérico ;
- ii) tratamento térmico das soluções (eliminação do veículo orgânico e formação da fase cerâmica desejada).

O procedimento experimental para a obtenção do sol foi baseado na hidrólise de sais orgânicos ou inorgânicos, em presença de uma solução polimérica. Os sais inorgânicos precursores do íon de interesse (cério) foram pesados de modo a formar, após o tratamento térmico, um mol do correspondente óxido.

Primeiramente, os sais foram dissolvidos em mínima quantidade de álcool, suficiente para a sua dissolução completa, seguindo sob agitação por 15 minutos para melhor homogeneização e hidrólise do sal. Após dissolver os sais, adicionou-se a solução polimérica. As soluções coloidais foram preparadas com diferentes quantidades de polímero, 5, 10 e 20mL. O esquema de preparação segue conforme Figura 5.2.

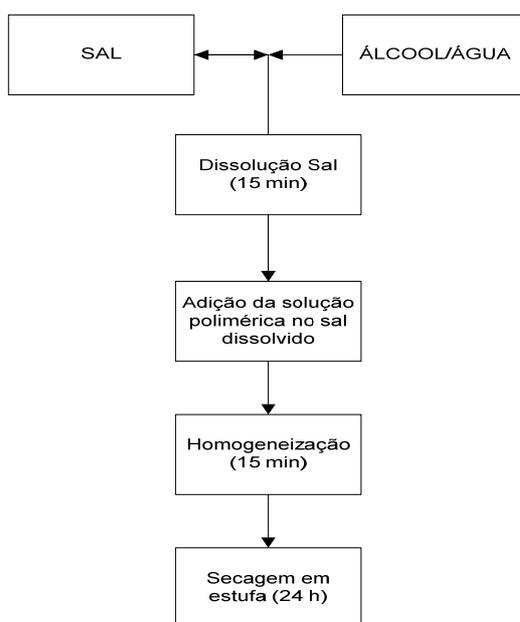


Figura 5.2. Esquema de preparação das formulações das soluções coloidais.

Para a produção de catalisadores de cério pelo método de soluções coloidais, tendo como veículo soluções poliméricas PVA, PVB e PVP, foram realizados pré-testes, com base em trabalhos que utilizaram soluções poliméricas PVA, PVB e PVP dissolvidas em água e, como precursor de CeO<sub>2</sub>, o nitrato de cério (II) <sup>(145-147)</sup>.

Para os pré-testes, houve uma variação tanto na concentração da solução polimérica quanto no volume a ser adicionado com o sal precursor para que houvesse formação da solução. Todas as soluções poliméricas foram preparadas tanto em meio alcoólico, como em meio aquoso com diferentes concentrações de polímero.

A combinação do precursor com a solução polimérica foi realizada de acordo com sua solubilidade no meio polimérico. Pode ser observado que, independente da concentração polimérica, não houve uma boa dissolução entre o óxido de cério e a solução alcoólica de PVP. Isso pode ser resultado da diferença de polarização entre as soluções, uma vez que o PVP apresenta elevado peso molecular, dificultando a homogeneização da solução final.

Desta forma, a combinação dos precursores com as soluções poliméricas foi definida de acordo com a compatibilidade mútua.

Após obtenção e secagem em estufa por 24 horas, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico para remoção de resíduos do solvente e o conteúdo orgânico. Esta etapa foi realizada em forno elétrico tipo mufla. A taxa de incremento de temperatura foi de 2°C/minuto até atingir a temperatura de 650°C, onde permaneceu por 30 minutos.

As amostras escolhidas para caracterização mais detalhada foram as que formaram melhores soluções durante o preparo, bem como uma maior área superficial de acordo com o polímero e concentração utilizada.

## 5.2.2 Métodos de caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por análise térmica, quanto a sua morfologia, área superficial, presença de grupos funcionais, cristalinidade e atividade catalítica. Aqui, cabe ser dito que as amostras analisadas apresentavam-se na forma

de aglomerados para todas as análises exceto para a análise da atividade catalítica, pois, nesta análise, as amostras estavam na forma de cerâmica celular.

#### *5.2.2.1 Análise térmica*

Para a obtenção de análise termogravimétrica (ATG), utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. As amostras foram aquecidas até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

#### *5.2.2.2 Morfologia*

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos produtos obtidos, antes e após atividade catalítica. O equipamento utilizado foi Hitachi modelo TM 3000.

#### *5.2.2.3 Área superficial*

Para a determinação da área superficial específica (ASE) das amostras obtidas, foram utilizadas técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET)<sup>(148)</sup>. O equipamento utilizado para esta análise foi o Quantachrome, modelo Nova 1000. As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 200°C por 2 horas.

A determinação da ASE foi realizada antes e depois da análise da atividade catalítica (combustão).

#### *5.2.2.4 Presença de grupos funcionais*

A presença de grupos funcionais foi determinada após o tratamento térmico, através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Utilizou-se o equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100. Esta análise é feita por ATR (*attenuated total reflectance*), e para a análise a amostra é prensada contra um

diamante. O intervalo de leitura da análise foi de  $650\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Com taxa de incremento igual a um (1).

Para a execução desta análise, foram feitas, em prensa hidráulica, pastilhas do material. Esta pastilha foi colocada em um suporte próprio para fazer a leitura no equipamento.

#### 5.2.2.5 *Cristalinidade*

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA, com radiação padrão. A análise foi realizada a uma taxa de  $0,05^\circ/\text{min}$ , com um passo de 1 segundo em uma faixa de 5 a  $75^\circ$ . Para esta análise foi utilizada a base de dados JCPDS.

#### 5.2.2.6 *Determinação da atividade catalítica*

A atividade catalítica das amostras foi medida através de ensaios de combustão, sendo realizados em um reator de quartzo utilizando uma massa aproximada de 200 mg de catalisador em uma mistura gasosa contendo 10% metano e 90% de ar sintético (100 mL/min de  $\text{CH}_4$  e 900 mL/min de ar sintético). O metano apresenta pureza de 99,999% e o ar sintético é super seco tendo como composição 20% ( $\pm 5\%$ ) de  $\text{O}_2$  em  $\text{N}_2$ , apresentando 7ppm THC e umidade máxima de 3 ppm. Durante o processo, a quantificação dos gases foi realizada através do equipamento analisador de gases ECOLINE 4000.

O reator de quartzo contém, em uma de suas extremidades, um termopar do tipo K, que está diretamente em contato com o catalisador no interior do reator, tendo como finalidade acompanhar as variações de temperatura do catalisador em função da taxa de aquecimento do forno. O forno elétrico do tipo mufla foi projetado especialmente para envolver o reator de quartzo, atingindo  $600^\circ\text{C}$  em aproximadamente 1 hora, mantendo-se nesta temperatura durante 5 minutos.

A Figura 5.3 apresenta esquematicamente o equipamento de avaliação da atividade catalítica das amostras.

Primeiramente, foi realizado um ensaio sem catalisador, apenas submetendo a mistura gasosa ao aquecimento programado. As quantidades dos gases  $C_xH_y$  e  $O_2$  se mantiveram constantes. Não foi detectada a formação de  $CO_2$  ou  $CO$  durante o aquecimento dos gases na ausência do catalisador. Contudo as quantidades de  $NO$  e  $NO_x$  durante este ensaio atingiram níveis elevados, em torno de 30 ppm de  $NO$  e 50 ppm de  $NO_x$ . Tal fato é esperado, pois com o aquecimento ocorre a oxidação no nitrogênio presente no ar.

Nos ensaios contendo catalisador, a análise da atividade catalítica foi determinada pelo consumo de metano em função das variações de temperatura no interior do reator. A determinação da conversão segue de acordo com a Equação 5.1.

$$\text{Conversão} = \frac{C_{xH_y \text{ inicial}} - C_{xH_y \text{ final}}}{C_{xH_y \text{ inicial}}} \quad \text{Equação 5.1}$$



Figura 5.3. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica.

Os procedimentos e parâmetros praticados para a análise da atividade catalítica foram:

- mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de ar sintético (100 mL/min CH<sub>4</sub> e 900 mL/min ar sintético);
- purga de 10 minutos com ar sintético antes de iniciar o aquecimento do forno;
- 200 mg de catalisador;
- taxa de aquecimento do forno ajustada em aproximadamente 9,6°C/min, de maneira a se atingir, a partir da temperatura ambiente, a temperatura de 600°C no período de 60 minutos.
- patamar de 5 minutos na temperatura de 600°C para estabilização da reação.

Para todos os ensaios, analisou-se a quantidade de metano e oxigênio, e a quantidade dos gases produzidos (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>) e a temperatura de ignição da combustão.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras que foram escolhidas para uma análise mais completa foram as que apresentaram uma melhor homogeneização durante a formação da solução coloidal bem como uma maior área superficial de acordo com o polímero, concentração e solvente utilizado.

### 6.1 Obtenção e caracterização microestrutural

Os produtos obtidos na síntese de  $\text{CeO}_2$  a partir das soluções poliméricas de nitrato de cério e acetilacetonato de cério, após tratamento térmico, são apresentadas na Figura 6.1 à Figura 6.5, em imagens por MEV. São indicadas na legenda de cada imagem as áreas superficiais correspondentes. Estas amostras foram escolhidas por apresentarem maiores áreas superficiais.

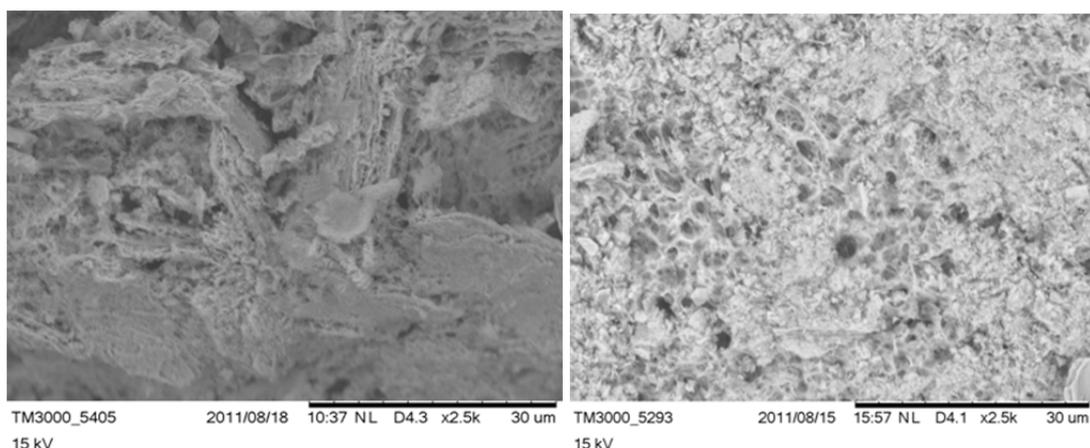


Figura 6.1. Imagens por MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de acetilacetonato de cério PVB (5%, 5ml) e PVP (5%, 10 ml) após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. Com áreas  $128 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

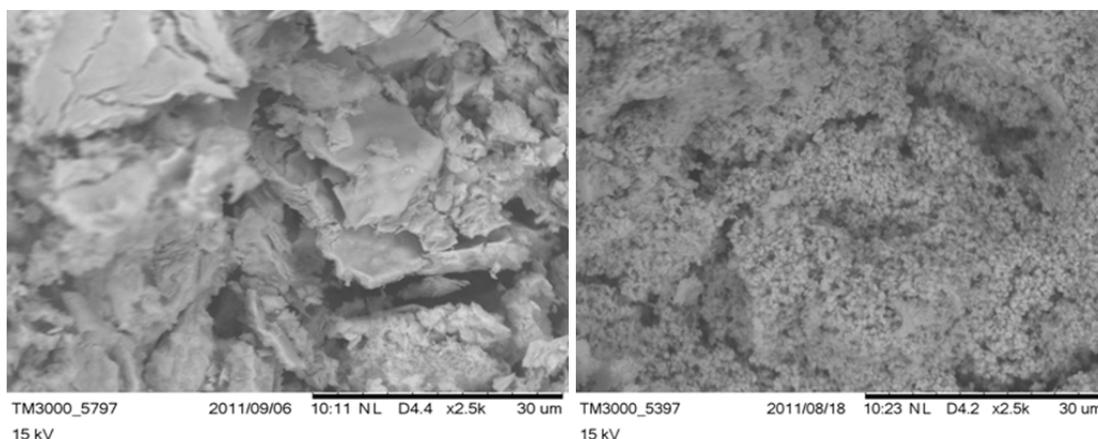


Figura 6.2. Imagens por MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de acetilacetonato de cério e PVB (10%, 20 ml) e e PVP (10%, 20 ml), após tratamento

térmico. Ampliação de 2500 vezes com áreas 98,2 m<sup>2</sup>/g e 103,5 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

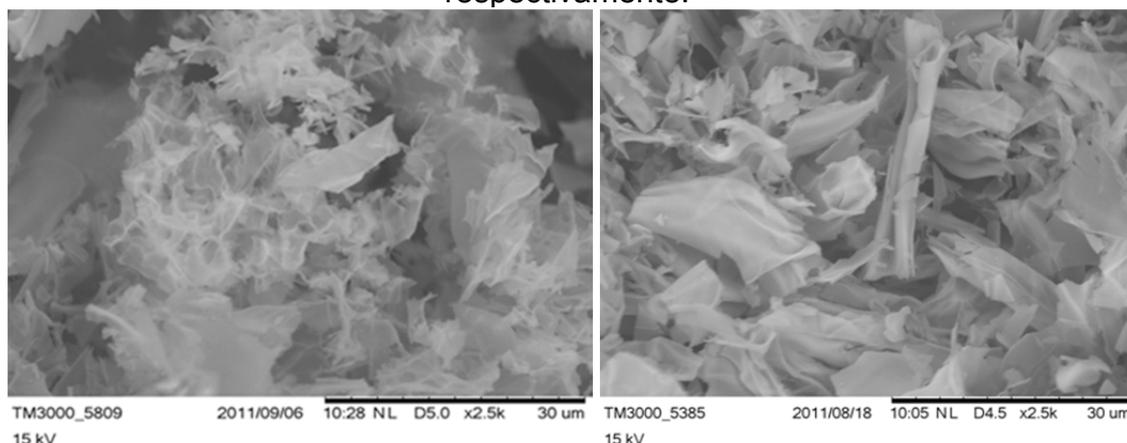


Figura 6.1. Imagens por MEV de amostras de CeO<sub>2</sub>, obtidas a partir de nitrato de cério aquoso PVP (10%, 20 ml) e a partir de nitrato de cério PVP (15%, 20 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. Com áreas 81,2 m<sup>2</sup>/g e 96,3 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

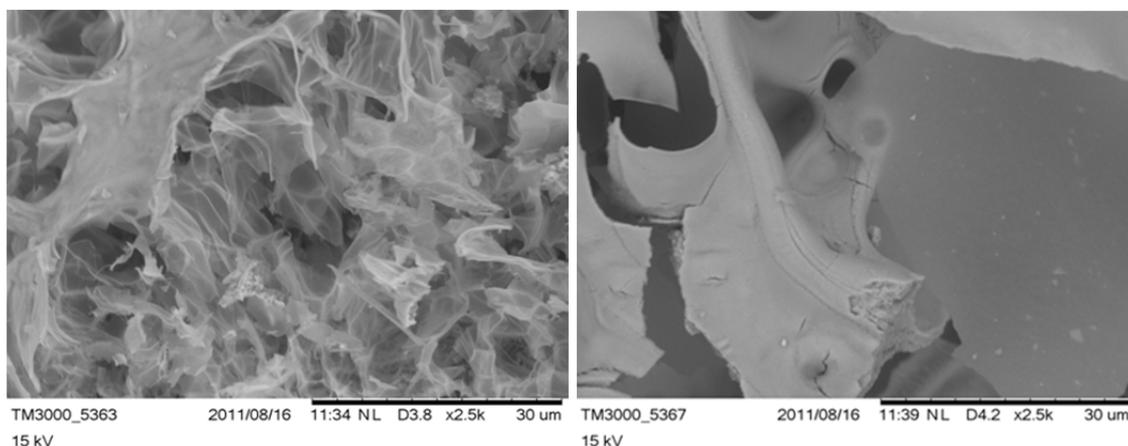


Figura 6.2. Imagens por MEV de amostras de CeO<sub>2</sub>, obtidas a partir de nitrato de cério, PVP (15%, 5 ml) e a partir de nitrato de cério aquoso PVB (5%, 5 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. Com áreas superficiais 44,5 m<sup>2</sup>/g e 51,4 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

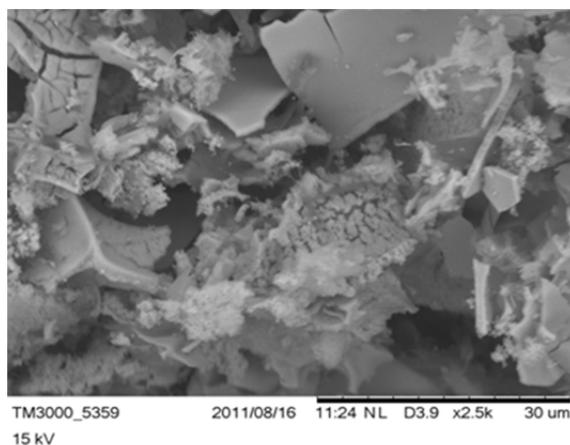


Figura 6.3. Imagem por MEV de amostras de CeO<sub>2</sub>, obtida a partir de nitrato de cério PVA (15%, 20 ml), após tratamento térmico. Ampliação de 2500 vezes. Com área superficial 20,54 m<sup>2</sup>/g.

Uma primeira análise das imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas, após tratadas termicamente, indica que tanto o tipo de precursor, quanto a concentração da solução influenciam na microestrutura formada.

O polímero que resultou em uma maior área superficial foi o PVB na concentração de 5% (sendo adicionado 5 mL deste na formação da solução coloidal). Isto pode ser atribuído a fatores como peso molecular, polaridade, grau de acetilação e viscosidade da solução. Essas características são citadas na literatura como importantes na determinação da agregação das partículas durante a síntese (150).

A obtenção de  $\text{CeO}_2$  ocorreu após tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$ . Até essa temperatura, a perda de massa é inicialmente bastante significativa, decaindo em seguida, conforme é possível verificarmos nas curvas da análise termogravimétrica apresentadas na Figura 6.6. Estas curvas são típicas dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério e, foram selecionadas em função da área superficial mais elevada em relação à totalidade de produtos sintetizados.

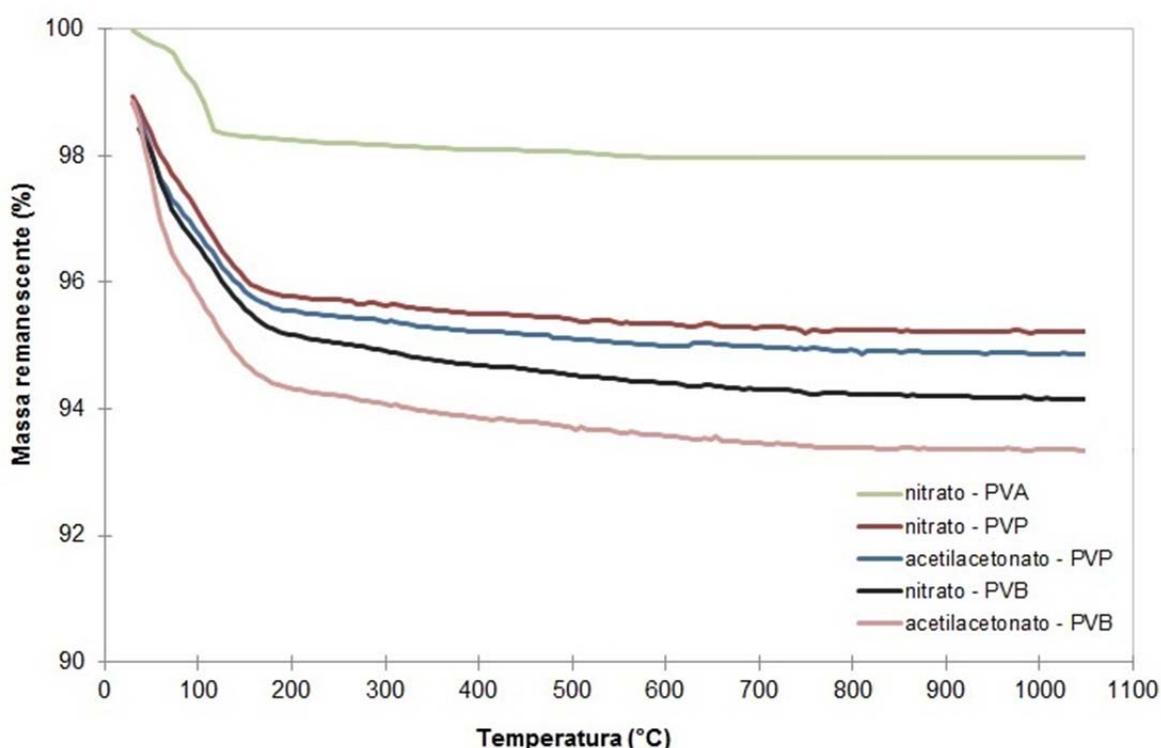


Figura 6.4. Análise térmica dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial).

De acordo com a Figura 6.6, nota-se que há uma contínua perda de massa até, aproximadamente, 150°C. Essa perda inicial ocorre provavelmente pela perda dos solventes (água e/ou etanol) presentes nas amostras.

Acima da temperatura de 400°C, não há perdas significativas de massa. Desta maneira, é seguro afirmar que um tratamento térmico realizado a 650°C seria suficiente para eliminar a grande maioria dos compostos orgânicos e voláteis presentes nas amostras.

No entanto, com base nos espectros de infravermelho (FTIR) dos diferentes produtos sintetizados após tratamento térmico a 650°C, pode-se verificar resquícios desses compostos no CeO<sub>2</sub> formado. A Figura 6.7 apresenta os respectivos espectros dos mesmos produtos sintetizados cuja análise térmica foi apresentada anteriormente. Pelas curvas obtidas, há uma nítida indicação da presença de diferentes grupos funcionais.

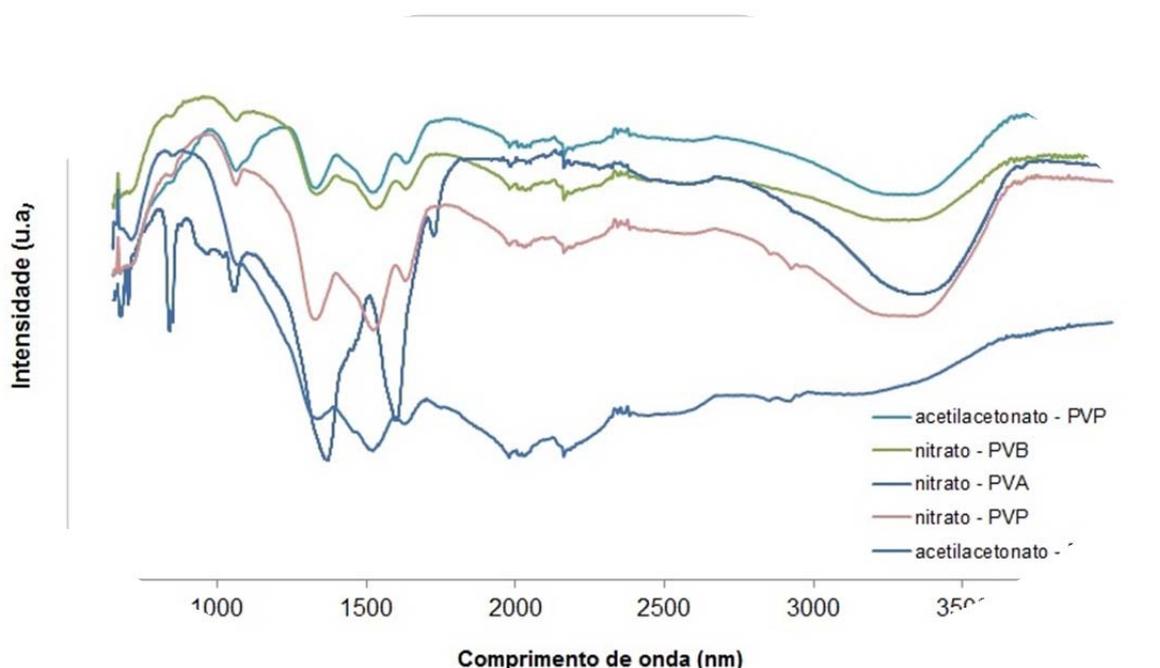


Figura 6.5. Espectros de FTIR dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial), após tratamento térmico.

De fato, analisando-se os espectros, observam-se estiramentos em aproximadamente 3400, 1700, 1450, e vários estiramentos abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup>. De acordo com Qizhengeta<sup>(152)</sup>, o estiramento em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído

a ligações do tipo O–H, o estiramento em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a ligações do tipo C=O, os estiramentos em torno de  $1450\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a ligações do tipo C–H e os estiramentos abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às ligações Ce–O.

Através desta análise, verifica-se a presença de grupos  $\text{OH}^-$ , provavelmente presentes devido à absorção de água pelo material, que é de natureza higroscópica. Os grupos C=O e C-H, presentes de maneira mais evidente nos espectros de  $\text{CeO}_2$ , são provavelmente resíduos dos compostos orgânicos não completamente eliminados pelo tratamento térmico. Isso sugere então a formação de compostos contendo as ligações Ce–O, oriundas do óxido de cério formado após o tratamento térmico.

Embora haja a constatação da presença desses grupos funcionais no  $\text{CeO}_2$  mesmo após tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$ , a análise por difração de raios X (DRX) não identificou a formação de estruturas cristalinas (em quantidade suficiente para serem detectadas na difração de raios X), além de  $\text{CeO}_2$ . O resultado da análise por difração de raio X é apresentado na Figura 6.8, para os produtos da síntese, selecionados por sua elevada área superficial.

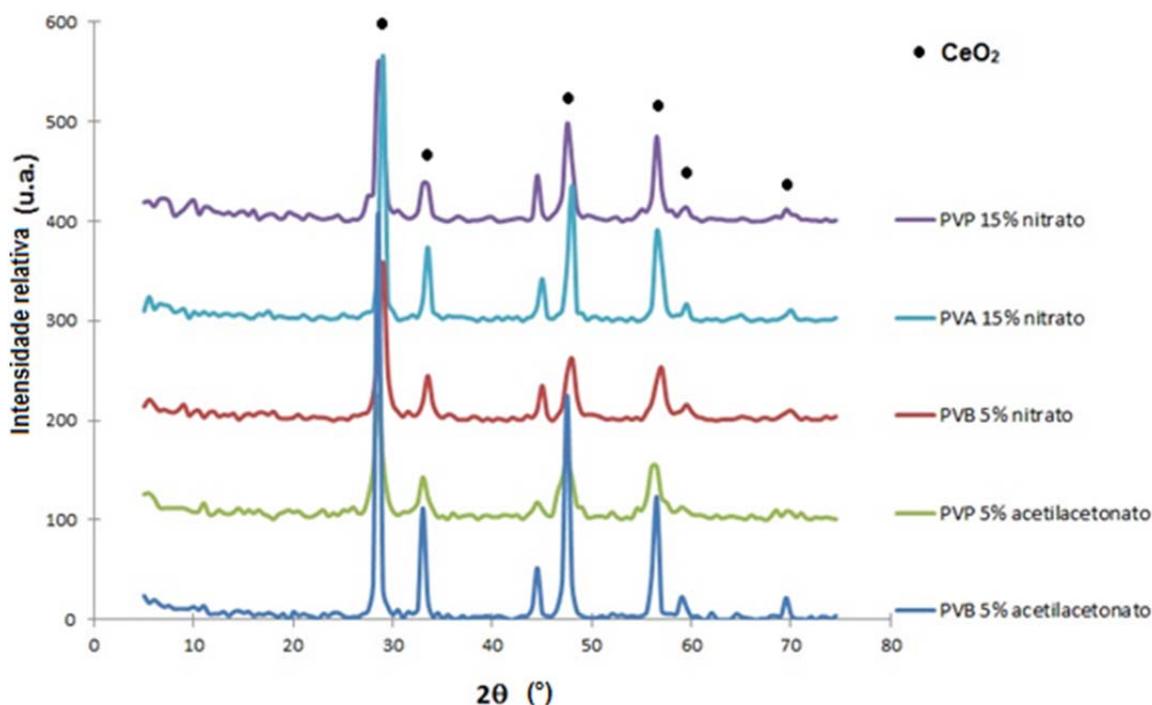


Figura 6.6. Difratoograma de raios X dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetato de cério (produtos com maior área superficial), após tratamento térmico.

Através da Figura 6.8, pode-se também verificar que a amostra de PVB 5% de acetilacetato de cério foi a que apresentou picos de maior intensidade, ou seja, picos com melhor orientação cristalina do óxido de cério. Isto pode ter ocorrido devido a uma maior homogeneização dessa solução, observada durante a preparação da amostra.

Em se tratando de catalisadores, a análise superficial específica (ASE) do catalisador é de extrema importância, uma vez que as reações ocorrem sobre a sua superfície. Uma relação entre os parâmetros de síntese e a área superficial após tratamento térmico não pode ser definida claramente. Os resultados de área superficial das amostras após tratamento térmico a 650°C estão apresentados nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11.

A área superficial de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. A magnitude desta área determina se um catalisador irá promover satisfatoriamente a reação química. A maioria das partículas tem superfícies bastante irregulares. Estas irregularidades podem ir de escala atômica até escala macroscópica, como por exemplo, os poros<sup>(154)</sup>. A partir dessa consideração, pode-se explicar porque a amostra que apresentou um maior valor de área superficial foi a amostra de acetilacetato de cério, PVB 5%, 5ml, pois esta apresentou, visualmente, menor tamanho de poro (Figura 6.4).

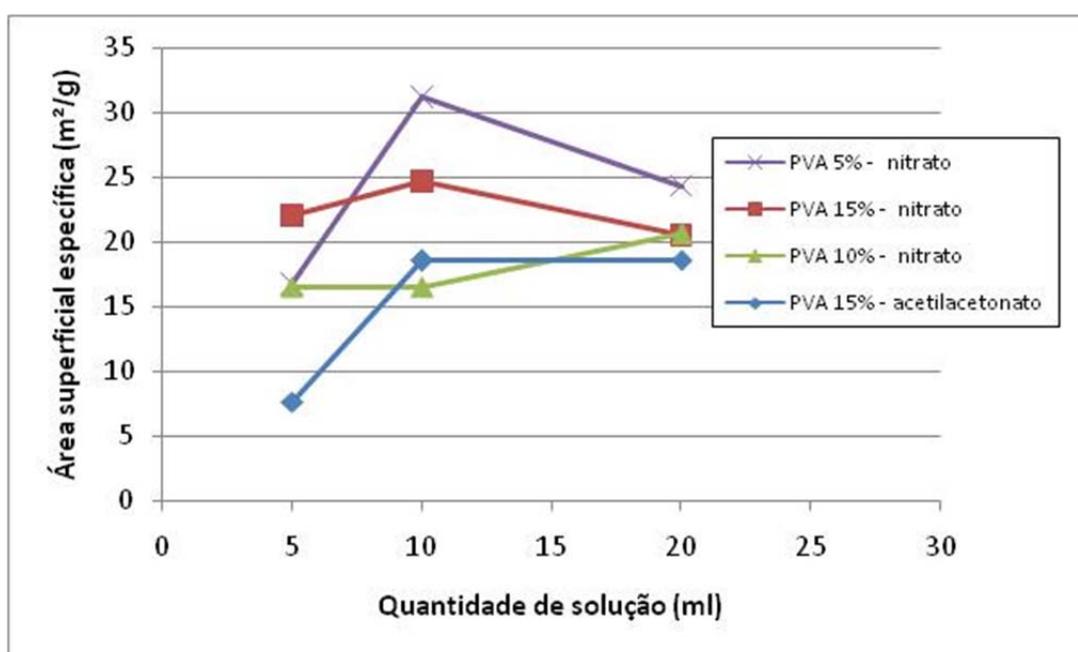


Figura 6.7. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVA a partir de acetilacetato de cério e nitrato de cério.

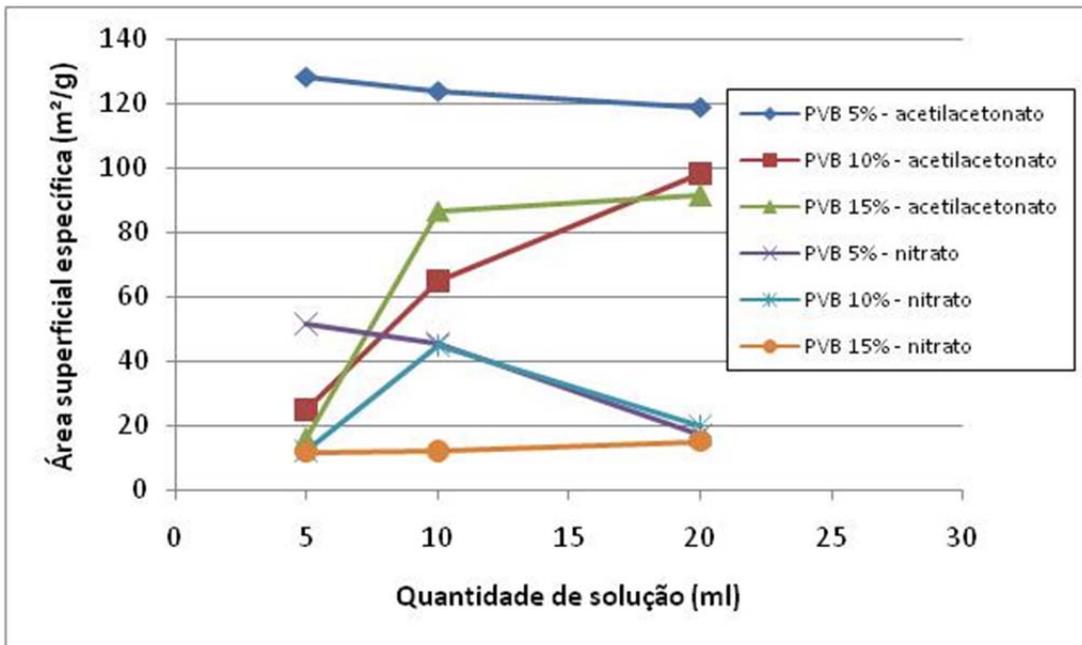


Figura 6.8. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVB: a partir de acetilacetato de cério e a partir de nitrato de cério.

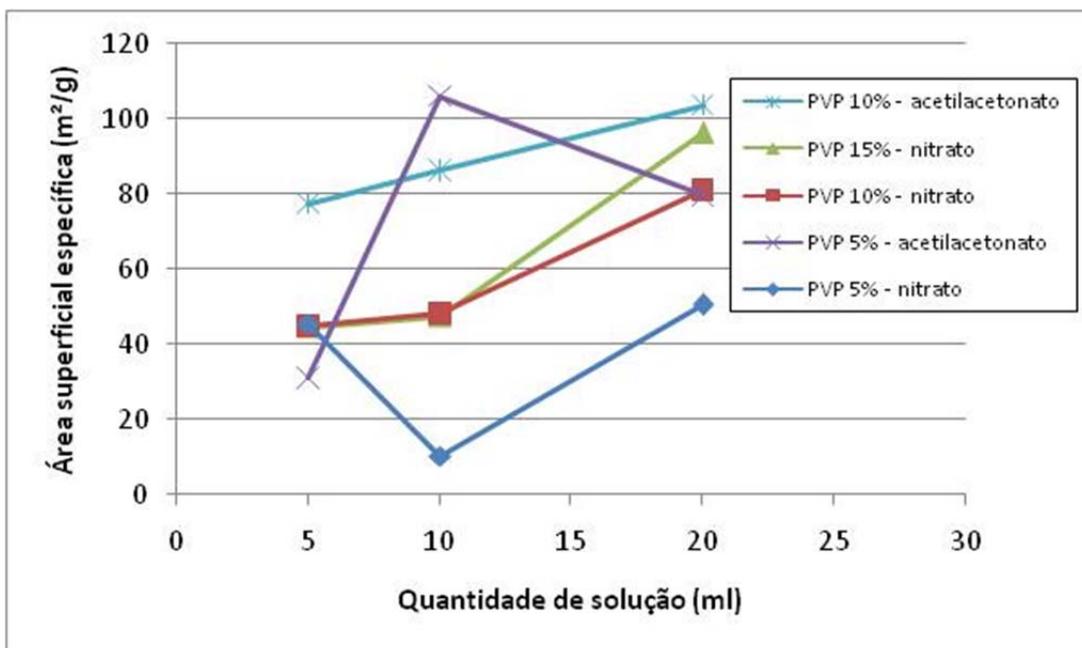


Figura 6.9. Área superficial específica das amostras sintetizadas com PVP: a partir de acetilacetato de cério e a partir de nitrato de cério.

A definição da área superficial pode ter origem no tipo de empacotamento das partículas do pó durante a síntese. Após tratamento térmico, ficam evidenciadas essas características iniciais do pó (tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho de partículas). No tratamento térmico, toma lugar a sinterização das partículas do corpo compactado, formando uma estrutura mais

sólida. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união entre partículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, geralmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão, preenchendo a região de contato entre as partículas (poros). Por essa lógica, os precursores, ao determinarem as características iniciais do produto sintetizado, influenciam nas propriedades finais do produto obtido <sup>(151)</sup>.

Assim, a homogeneidade da solução coloidal durante a síntese apresentada pela solução contendo PVB na concentração de 5% (sendo adicionado 5 mL deste na formação da solução coloidal) pode ser uma eventual explicação para sua maior área superficial entre todos os produtos obtidos. Agregados e aglomerados contribuem para formação de uma solução não-homogênea, o que muda o comportamento da amostra durante a sinterização, influenciando, assim, nas propriedades finais, incluindo uma menor área superficial.

Ainda, pode-se explicar a diferença de magnitude entre as áreas das amostras preparadas com diferentes polímeros pela interação entre os componentes das amostras durante a preparação, pois, a quantidade total adsorvida, normalmente, varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%. O tamanho e o peso da molécula, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato (líquido) no solvente utilizado podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente <sup>(156)</sup>.

A diferença entre os valores das áreas superficiais para amostras de um mesmo polímero, onde se variou a concentração utilizada, pode ser explicada pela tensão superficial. Este é um fenômeno que ocorre na superfície da solução devido à descompensação entre as forças que atuam nas moléculas da superfície e no interior da solução. A dissolução de hidrocarbonetos saturados, entre outras moléculas, é entropicamente desfavorável. Os átomos de hidrogênio tendem a formar uma conformação rígida, segregando o soluto para a superfície de modo a reduzir a área total de contato. Quando a camada superficial fica enriquecida em soluto, diz-se que este adsorve positivamente na interface, pois diminui a tensão superficial do solvente. Quanto o soluto tem tendência para ficar no seio da solução, aumenta a tensão superficial e diz-se que adsorve negativamente <sup>(157)</sup>. Então, quanto mais concentrada a solução, mais enrijecida a solução fica, maior é a área superficial, pois a adsorção é maior.

No entanto, essa não foi a regra geral observada na síntese investigada neste trabalho. A Figura 6.12 apresenta a relação entre quantidade de polímero adicionada e a área superficial específica dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetonato de cério, após tratamento térmico. Conforme os dados apresentados, a quantidade adicionada de polímero (em massa) não teve uma evidente correspondência na magnitude da área superficial específica.

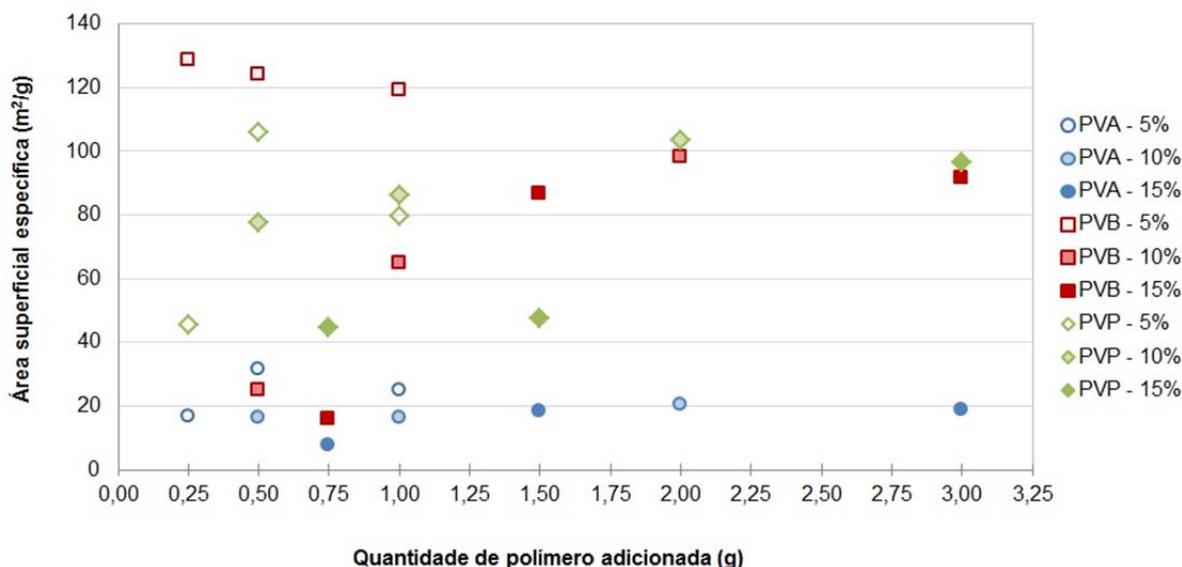


Figura 6.10. Relação entre quantidade de polímero adicionada e a área superficial específica dos produtos da síntese a partir de solução coloidal contendo nitrato de cério e acetilacetonato de cério, após tratamento térmico.

## 6.2 Caracterização da atividade catalítica

A atividade catalítica do  $\text{CeO}_2$ , obtido a partir de nitrato e acetilacetonato de cério é apresentada nos gráficos das Figuras 6.13 a 6.21. Os gráficos relacionam as concentrações (em %) dos principais reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão, empregando o  $\text{CeO}_2$  sintetizado como catalisador da queima de metano, em função da solução coloidal precursora, concentração e solventes utilizados. A Tabela 6.1 lista os valores de conversão e temperatura de ignição de cada reação de combustão catalítica de metano investigada.

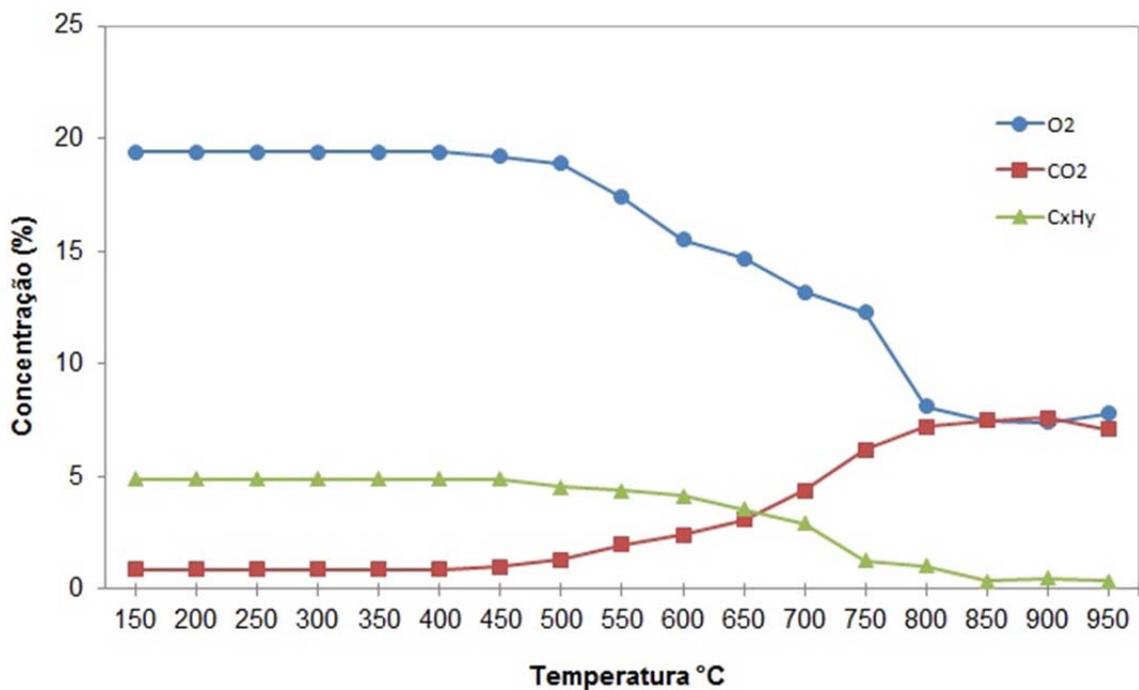


Figura 6.11. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de CeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 15% e 5 ml, em meio alcoólico.

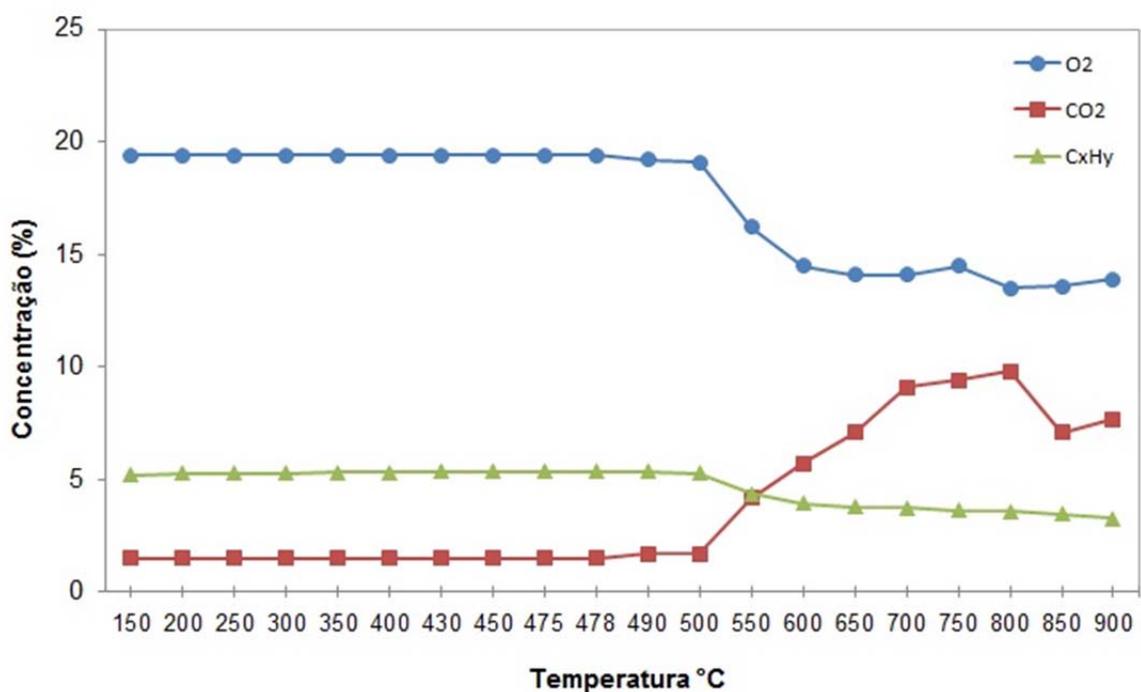


Figura 6.12. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de CeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVB 5% e 5 ml, em meio alcoólico.

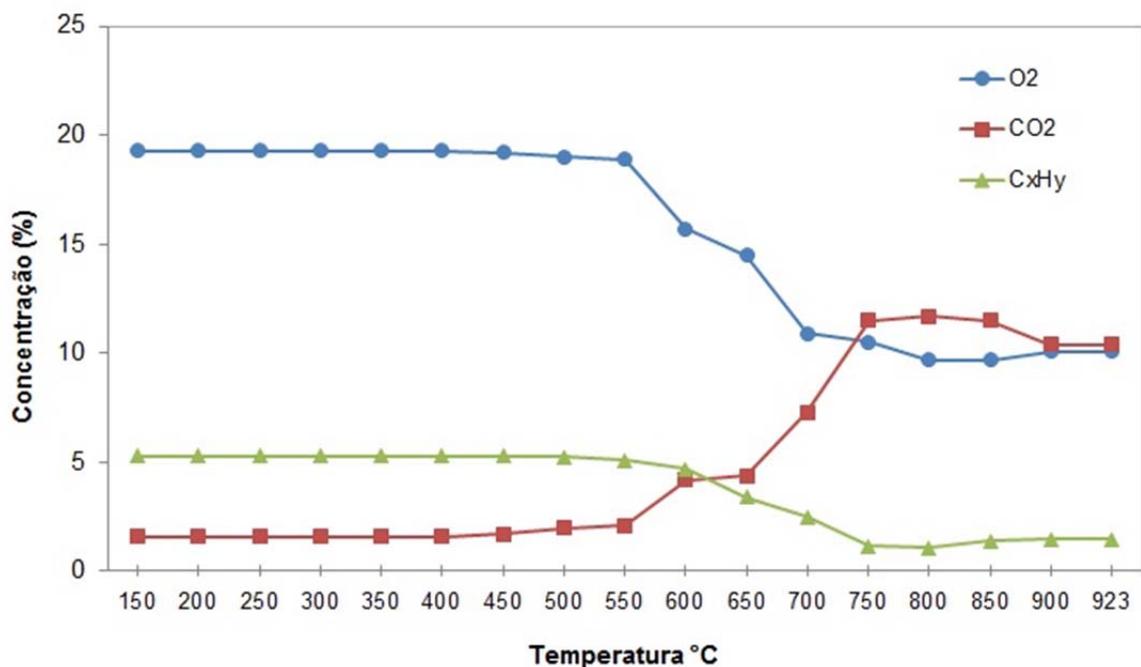


Figura 6.13. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de acetilacetionato de cério, PVB 5% e 5 ml, em meio alcoólico.

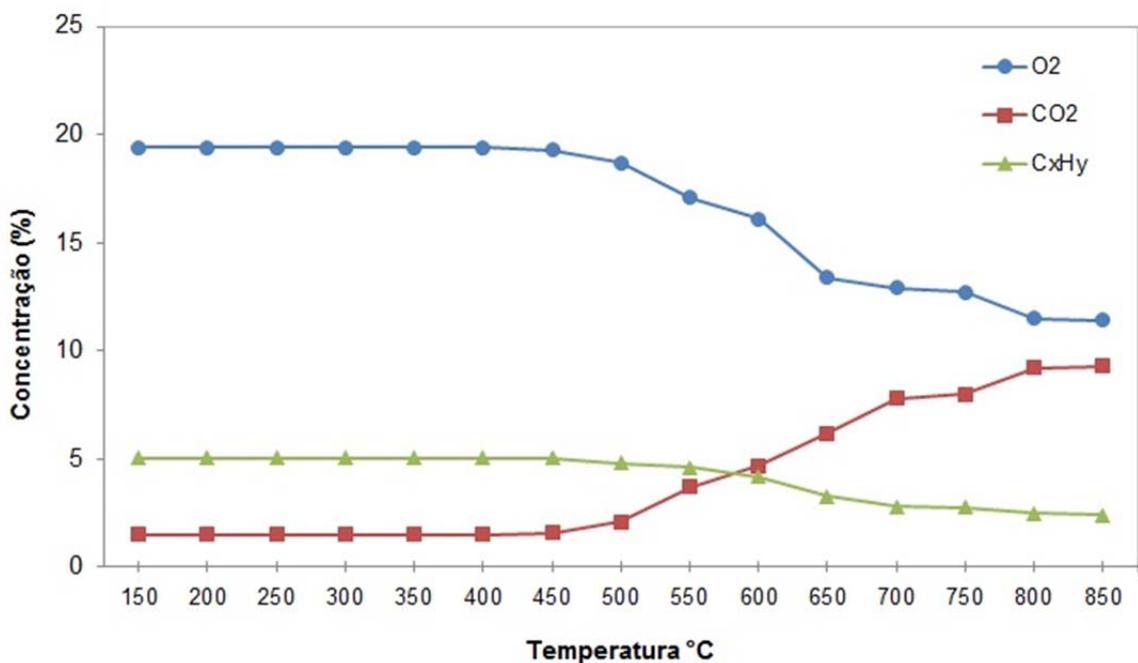


Figura 6.14. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de acetilacetionato de cério, PVP 5% e 10 ml, em meio alcoólico.

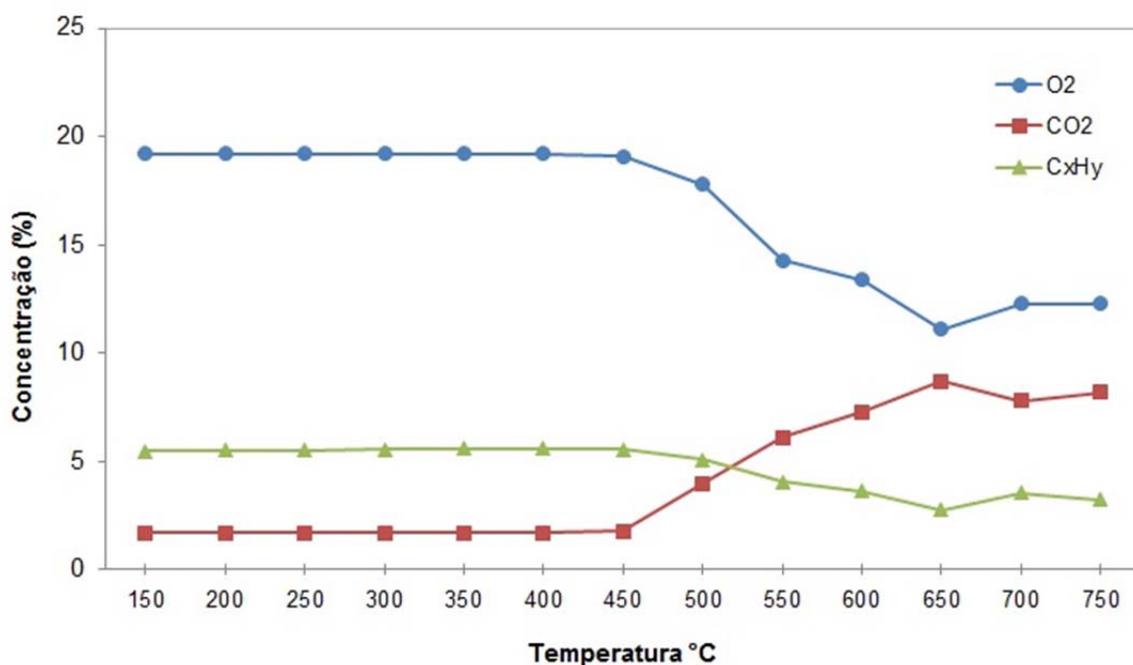


Figura 6.15. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 10% e 20 ml, em meio aquoso.

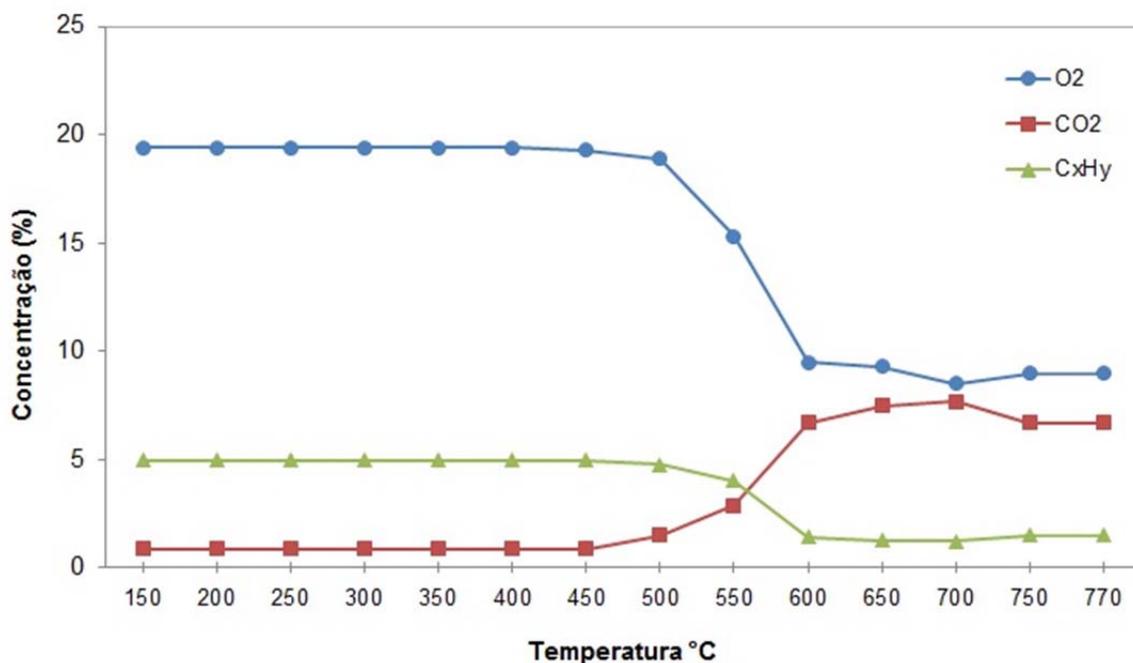


Figura 6.16. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVB 10% e 20 ml, em meio alcoólico.

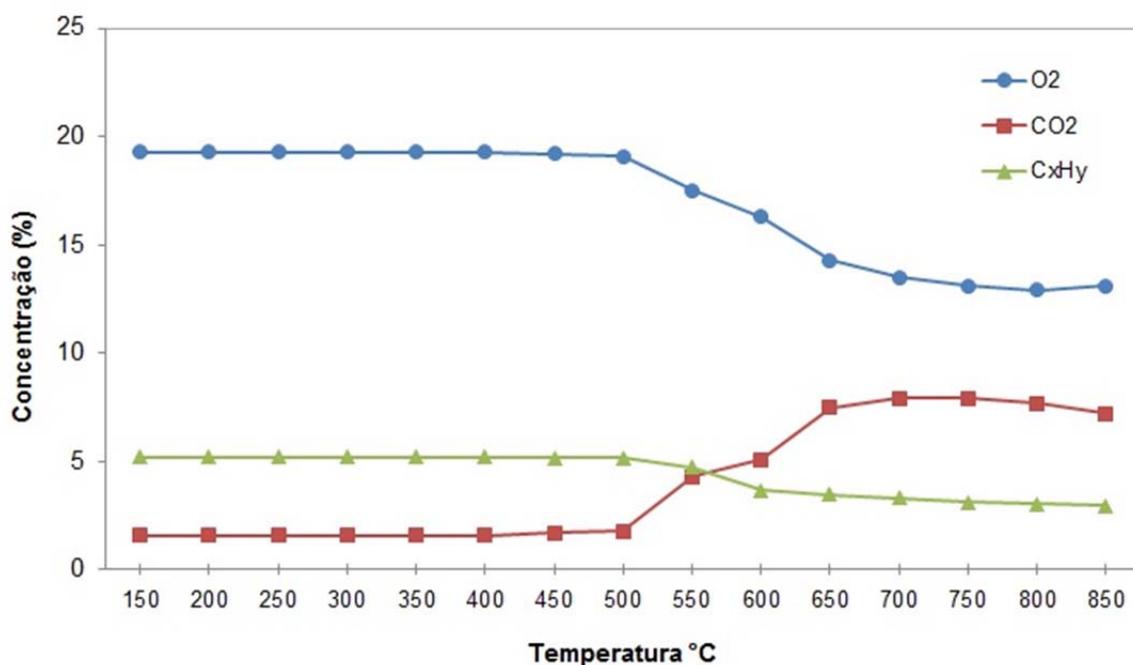


Figura 6.17. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVP 15% e 20 ml, em meio aquoso.

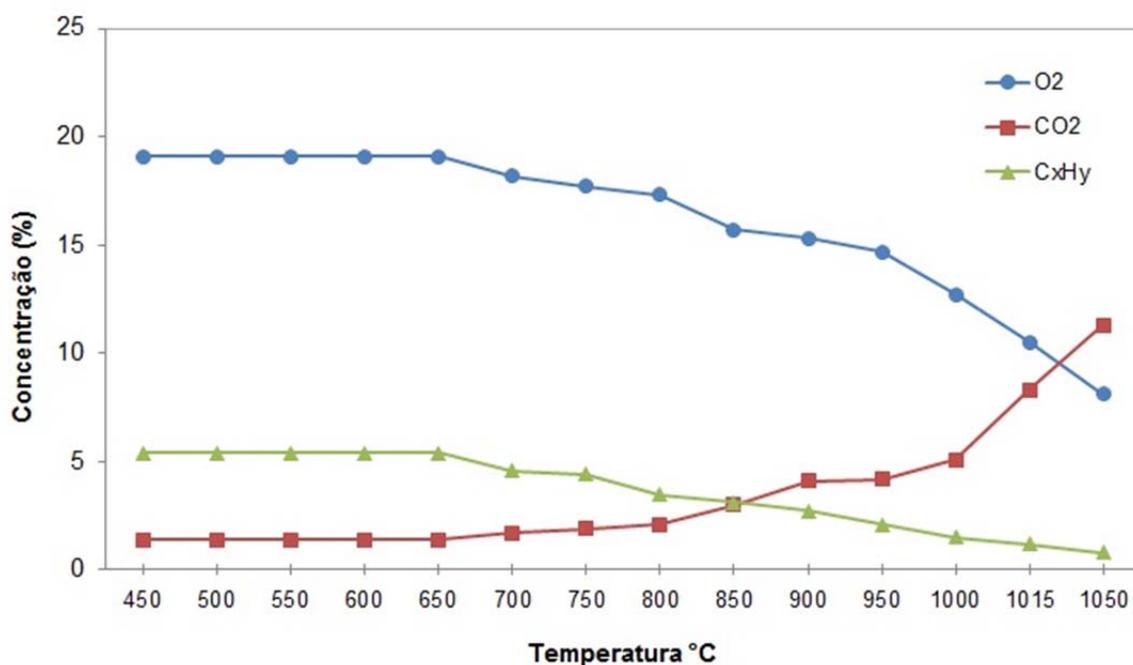


Figura 6.18. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra deCeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de acetilacetato de cério, PVP 10% e 20 ml, em meio alcohólico.

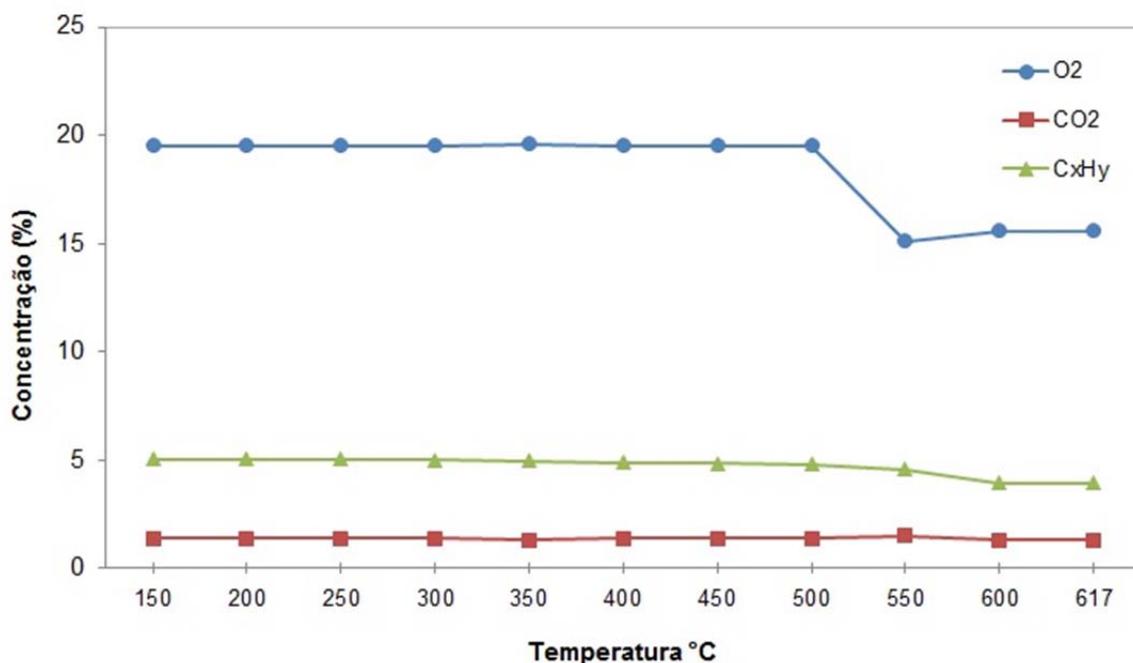


Figura 6.19. Consumo dos gases reagentes (O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na combustão do metano utilizando como catalisador amostra de CeO<sub>2</sub>, obtida a partir de solução coloidal de nitrato de cério, PVA 15% e 20 ml, meio alcoólico.

Tabela 6.1. Valores de conversão e temperatura de ignição de cada reação de combustão catalítica de metano investigada.

Nitrato de Cério (III)	T ignição (°C)	Conversão C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (%)	Max T atingida (°C)
PVP 15% 5mL – nitrato	500	92,63	950
PVB 5% 5mL – nitrato	500	37,92	900
PVB 5% 5mL – acetilacetato	520	79,96	923
PVP 5% 10mL – acetilacetato	497	54,75	850
PVP 10% 20mL – acetilacetato	517	40,97	750
PVB 10% 20mL – acetilacetato	483	75,2	770
PVP 15% 20mL – nitrato	504	43,7	850
PVP 10% 20mL – acetilacetato	480	75,29	1050
PVA 15% 20mL – nitrato	603	20,8	617

De acordo com os gráficos obtidos, nota-se que o solvente utilizado na preparação do catalisador influencia na temperatura do forno na qual se inicia a combustão do metano. De fato, as menores temperaturas do forno (diferindo em 5°C) durante a reação foram obtidas com CeO<sub>2</sub> que teve como precursor

acetilacetato de cério com PVP 10%, 20ml, diluído em álcool etílico e a de mesmo precursor, na mesma concentração diferindo no solvente (água destilada) e no óxido (nitrito de cério). Também, com base na Tabela 6.1, pode-se observar que o polímero precursor, o solvente e a concentração da amostra influenciam a temperatura máxima atingida durante a reação.

A máxima conversão e a máxima temperatura atingida pelo processo de combustão são itens de extrema importância a serem observados, uma vez que o metano é utilizado para a geração de energia (quanto maior a temperatura atingida pela combustão, maior será a eficiência do processo, ou seja, uma maior liberação de energia). Da mesma maneira se comporta a conversão. Os produtos gerados pela combustão são causadores de grandes prejuízos para o meio ambiente.

Conforme observado, as amostras de  $CeO_2$ , obtidas tanto a partir de nitrito de cério quanto obtidas a partir de acetilacetato de cério, apresentam comportamentos diferenciados durante a queima, pois a concentração da solução, o tipo de polímero e a concentração deste na solução coloidal precursora, influenciam nos teores de componentes nitrogenados liberados. As amostras que mais formaram compostos nitrogenados foram: nitrito de cério, PVP 10%, 20mL em meio aquoso e acetilacetato de cério, PVP 5%, 10 mL em meio alcoólico, (20 e 13 ppm respectivamente). A formação destes produtos ocorre logo após a combustão atingir sua conversão máxima, restando pouco metano no reator e muito oxigênio.

Pela análise dos gráficos obtidos, pode se constatar o consumo do metano e do oxigênio resultando na formação do  $CO_2$ . As temperaturas de ignição variam de acordo com a composição da amostra, porém em nenhuma das reações houve 100% de conversão.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.2, observa-se que houve uma redução significativa da ASE dos catalisadores após a reação de combustão. Essa redução está diretamente ligada com a temperatura máxima obtida durante a combustão do metano, uma vez que essa reação atinge temperaturas superiores a  $900^{\circ}C$ , favorecendo o processo de sinterização do óxido de cério e, conseqüentemente, redução de sua área superficial. Tanto as amostras de  $CeO_2$ , obtidas a partir de nitrito de cério, quanto as amostras de  $CeO_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, tiveram as suas áreas reduzidas após o processo de combustão.

De acordo com estudos <sup>(153)</sup> sobre catalisadores de óxido de cério para a oxidação do metano, foi constatado que os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área superficial do catalisador através da sinterização, entretanto a redução da área não afeta a natureza nem a densidade dos sítios ativos. De fato, comparando com os resultados da ASE das amostras de CeO<sub>2</sub> obtidas, a redução da área superficial não afetou o desempenho no processo de combustão, conforme pode ser verificado pelos dados da Tabela 6.2. Comparando-se os dados da Tabela 6.1 com a Tabela 6.2, pode-se, também, inferir que a reação catalítica teve maior eficiência para as amostras que sofreram uma maior redução em suas áreas superficiais.

Tabela 6.2. Área superficial específica das amostras antes e depois da reação de combustão.

	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	
	Antes	Depois
PVP 15% 5mL – nitrato	44,459	7,278
PVB 5% 5mL – nitrato	51,426	4,952
PVB 5% 5mL – acetilacetonato	128,633	8,707
PVP 5% 10mL – acetilacetonato	106,022	8,612
PVP 10% 20mL – acetilacetonato	81,128	10,925
PVB 10% 20mL – acetilacetonato	98,212	13,382
PVP 15% 20mL – nitrato	96,367	5,630
PVP 10% 20mL – acetilacetonato	103,570	12,558
PVA 15% 20mL – nitrato	20,547	14,116

As Figuras 6.22 a 6.26 apresentam imagens por MEV das amostras, com maiores áreas superficiais, obtidas a partir das soluções poliméricas de nitrato de cério e acetilacetonato de cério, após reação de combustão do metano. Através dessas imagens, após a reação de combustão catalítica, comparadas com as apresentadas nas Figuras 6.1 a 6.5, constata-se uma estrutura mais fragmentada, possivelmente pela intensa fluidodinâmica dos gases no processo de combustão.

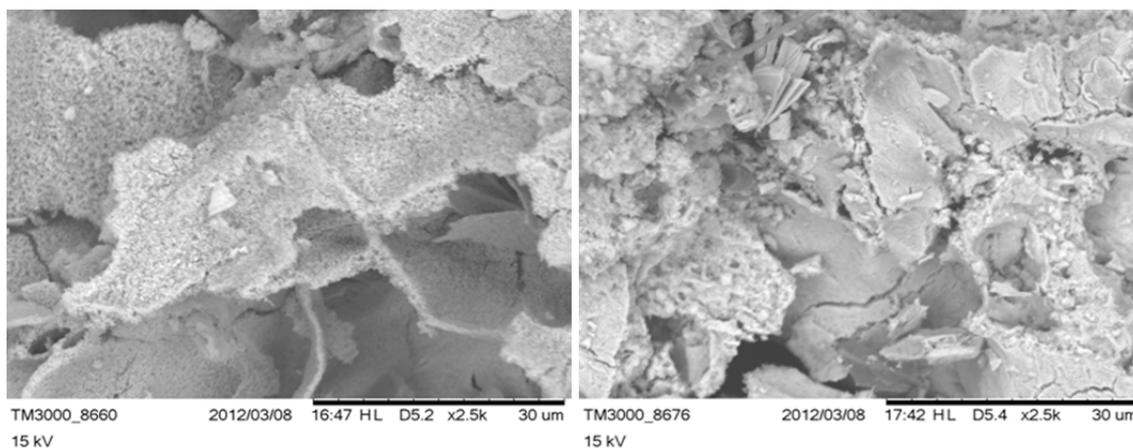


Figura 6.20. Imagem de MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério com PVB (5%, 5 ml) e PVP (5%, 10 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. Com áreas superficiais de  $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

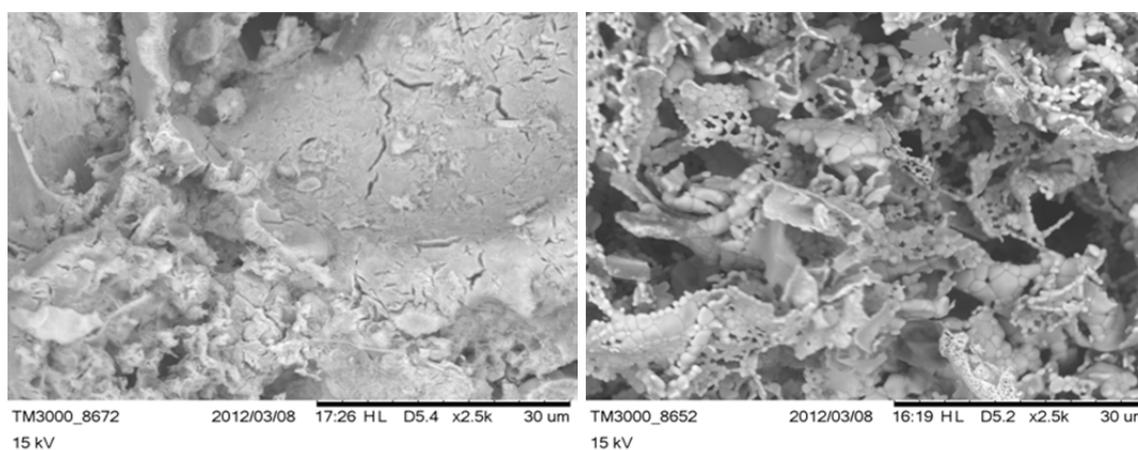


Figura 6.21. Imagem de MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério com PVB (10%, 20 ml) e PVP (10%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. Com áreas superficiais de  $13,82 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $10,9 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

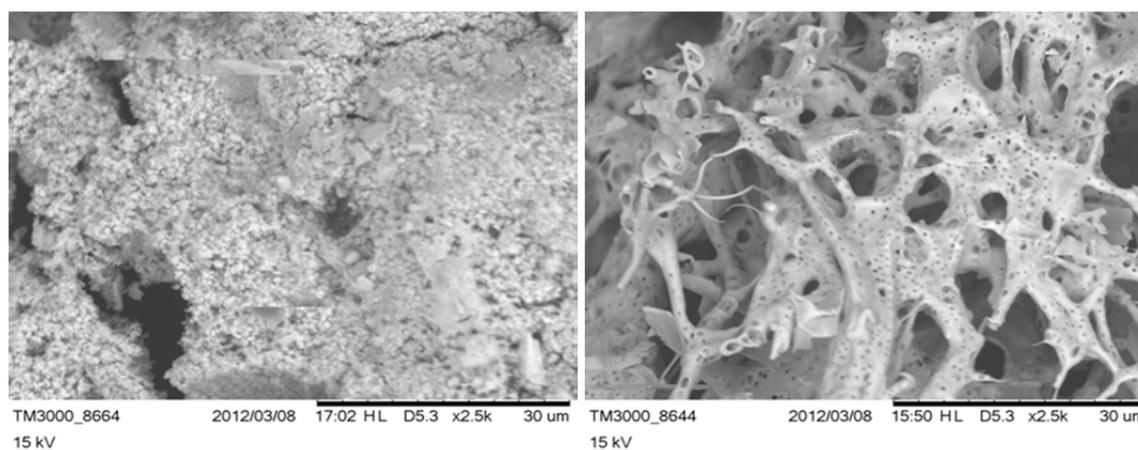


Figura 6.22. Imagem de MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de acetilacetato de cério com PVP (10%, 20 ml) e nitrato de cério com PVP (15%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. Com áreas superficiais  $12,55 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $5,6 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente

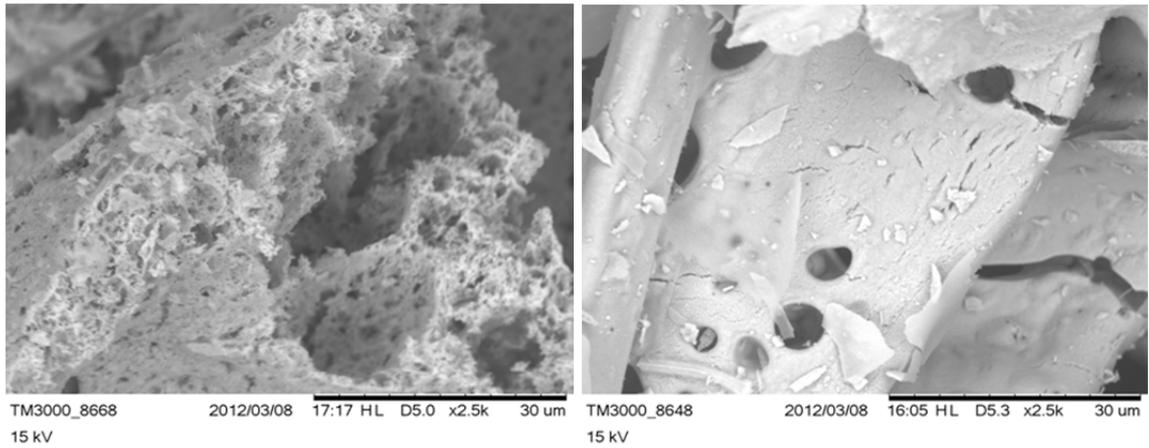


Figura 6.23. Imagem de MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de nitrato de cério com PVP (15%, 20 ml) e PVB (5%, 5 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. Com áreas superficiais  $7,2 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

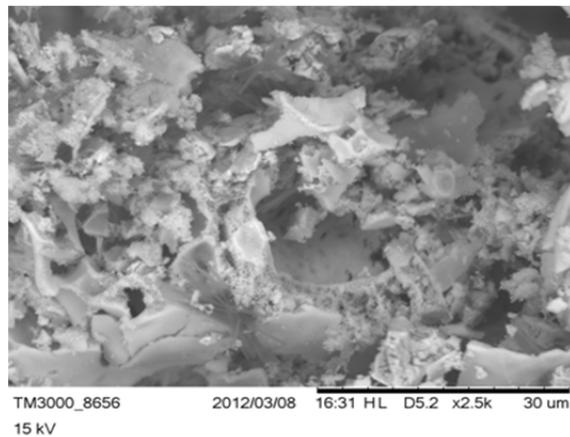


Figura 6.24. Imagem de MEV de amostras de  $\text{CeO}_2$ , obtidas a partir de nitrato de cério com PVA (15%, 20 ml), após a reação de combustão catalítica com o metano. Com área superficial de  $14,16 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 7 CONCLUSÃO

A partir da realização do trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

### 7.1 Quanto à obtenção das soluções coloidais:

Foi possível obter amostras de óxido de cério via processo de *gelcasting* utilizando os precursores e soluções poliméricas investigadas, e tratamento térmico. Os pré-testes definiram a melhor concentração da solução polimérica para os precursores utilizados.

A partir de tratamento térmico a 650°C para a eliminação do veículo polimérico, a fase formada foi CeO<sub>2</sub>. A área superficial específica variou de 20 a 96 m<sup>2</sup>/g e 98 a 128 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, para as amostras obtidas a partir de nitrato de cério e as obtidas a partir de acetilacetato de cério.

Também, pode ser constatado que a amostra de acetilacetato de cério com PVB (5%, 5ml) foi a amostra que melhor homogeneidade apresentou após a formação da solução coloidal.

### 7.2 Quanto à atividade catalítica:

As amostras de CeO<sub>2</sub> obtidas a partir de acetilacetato de cério mostraram-se mais reativas que as obtidas a partir de nitrato de cério uma vez que apresentaram maiores conversões, em média, o que é de extrema importância para a combustão catalítica. Além disso, a amostra de acetilacetato de cério, PVP 10%, 20 ml foi a que maior temperatura atingiu durante a reação estudada.

Apesar disto, a amostra de nitrato de cério, PVP 15%, 5 ml apresentou a maior conversão e atingiu uma temperatura bastante elevada durante a reação catalítica, o que contribui de maneira benéfica para reações catalíticas.

Além disso, com exceção das amostras de CeO<sub>2</sub> de PVP 5% e 10%, 10 ml e 20 ml aq., obtidas de acetilacetato e nitrato de cério, as demais amostras liberaram

pequenas quantidades de compostos nitrogenados o que também é de grande interesse para o processo de combustão catalítica.

## 8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do trabalho experimental é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Avaliar a funcionalidade do catalisador em função do tempo de exposição ao calor de reação;
- Recuperação/reaproveitamento do catalisador.
- Com as mesmas formulações, utilizar um metal de transição para fazer a dopagem, com isso verificar se o desempenho das amostras é melhorado.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.rc.unesp.br/ib/bioquimica/aula8solucoes.pdf>, acessado em 26 de janeiro de 2012 às 12 horas e 35 minutos.
2. Sousa E.; Ortega F. S. ; Pandolfelli V. C.: Cerâmica print version issn 0366-6913, ceramica vol.55 número 334 São Paulo Apr/June 2009, “produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo *gelcasting* sem controle atmosférico”.
3. Zeschky J., Goetz F.- Naunhoeffer, Neubauer J., Jason Lo S. H., Kummer B., Scheffler M., Greil P., “composit science and technology”63, 2003, 2361-2370.
4. Freitas N. L., Maniero M. G., Coury J. R., projeções 21/22, 2003/2004, 29-28.
5. De Salazar J. M. G., Barrena M. I. , Morales G., Matesanz L., Merino N., “Materials Letters”60, 2006, 1687-1692.
6. Sharafat S., et al. Breeder foam: an innovative low porosity solid breeder material. FusionEngineeringand Design, v. 81, p. 455-460, 2006.
7. Gouveia D., Savaglia Neto W. A., Capocchi J. D. T., cerâmica 45, 295 -1999-150-154.
8. Shustorovich V., Shustorovich E., Actual relationship between load and deflection for cellular ceramic substrates: effective moduli of substrates and materials. Journalof the European Ceramic Society, v. 23, p. 1715-1722, 2003.14.
9. Licínio, P. e Delaye, M. Da catarata aos colóides, *Ciência Hoje*, v. 6, n. 33, jul/1987, p. 13.
10. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST108/colóides.pdf>, acessado em 3 de fevereiro de 2012, as 11 horas.
11. Shaw, D.J. *Introdução à química de colóides e de superfícies*. Trad. DeMaar J. H. São Paulo: EdgardBlucher/Edusp, 1975.
12. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST108/colóides.pdf>, acessado em 13 de fevereiro de 2012, as 11 horas e 30 minutos.
13. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST108/colóides.pdf>, acessado em 19 de fevereiro de 2012, as 9 horas e 14 minutos.
14. FIGUEREDO, R.C.R.; RIBEIRO, F.A.L. e SABADINI, E. Ciência de espumas- aplicação na extinção de incêndios. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 126-130, 1999.
15. FERREIRA, A.M. A ciência da bolha de sabão, *Ciência Hoje das Crianças*, n. 88, p. 8-11, jan/fev 1999.
16. KETTLE, P.A. [www.foaman.com](http://www.foaman.com), livro sobre espumas, maio 1999, acessado em 3 de abril de 2012, as 19 horas.
17. HUIBERS, P. [www.surfactants.net](http://www.surfactants.net), Instituto de Tecnologia de Massachusetts, Departamento de Química, maio 1999. Acessado em 3 de abril de 2012 as 20 horas.
18. Soap And Detergent Association, [www.sdahq.org](http://www.sdahq.org), maio 1999. Acessado em 3 de abril de 2012, às 21 horas e 14 minutos.

19. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST108/colóides.pdf>, acessado em 4 de abril de 2012 às 8 horas e 23 minutos.
20. Hiratsuka, R. S.; Santili, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* 1995, 18, 171.
21. Química Nova, Print version ISSN 0100-4042 Quím. Nova vol.25 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2002 <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020> Divulgação A Utilização De Materiais Obtidos Pelo Processo De Sol-Gel Na Construção De Biossensores, acessado em 4 de abril às 12 horas.
22. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
23. Brinker, C. J.; *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 100, 31.
24. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* 1990, 90, 33.
25. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 1996, 35, 1420.
26. Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 599.
27. Wen, J.; Wilkes, G. L.; *Chem. Mater.* 1996, 8, 1667
28. Mackenzie, J. D.; Chung, Y. J.; Hu, Y.; *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147-148, 271.
29. Mackenzie, J. D.; Chung, Y. J.; Hu, Y.; *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147-148, 271. Li, X.;
30. King, T. A.; *J. Non-Cryst. Solids* 1996, 204, 235. Ou,
31. D. L.; Seddon, A. B.; *J. Non-Cryst. Solids* 1997, 210, 187.
32. <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11415.pdf>, acessado em 5 de abril de 2012 às 13 horas e 45 minutos.
33. <http://cfq9.wikispaces.com/Combust%C3%A3o+dos+hidrocarbonetos>, acessado em 5 de abril de 2012 às 13 horas e 56 minutos.
34. Zwiinckels, M.F.L.; Järas, S.G.; Menon, P.G. *Catal Ver. Sc. Eng.* 1993. Vol 35, 319-358.
35. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Catalise>, acessado em 5 de abril de 2012 às 23 horas e 03 minutos.
36. Lapuerta, M.; Armas, O.; Ballesteros, R.; Fernández, J. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel*, 84, 773-780, 2005.
37. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa* (5ª ed), Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1999.
38. Berlowitz, P.; Driscoll, D.J.; Lunsford, J.H.; Butt, J.B.; Kung, H.H. *Comb.Sci.Tech.* 40, 1984, 317-321.
39. Bielanski, A.; Haber, J. *Oxygen in Catalysis*, Chemical Industries Vol. 43 Marcel Dekker, 1991, 132-139.
40. Hicks, R.F.; Qi, H.; Young, M.L; Lee, R.G. *J. Catal.* 1990. Vol 220. 280-294.
41. Baldwin, T.R.; Burch, R. *Catal Letters*, 1990. Vol. 6, 131-138.
42. Farrauto, R.J.; Hobson, M.C.; Kenelly, T.; Waterman, E.M. *Appl. Catal. A General*, 1994. Vol. 81, 227-237.
43. Garbowski, E.; Feumi-Jantou, C.; Mouadibb, N.; Promet, M. *Appl. Catal. A General* 1995. Vol. 133, 227-291.
44. Prasad, R.; Kennedy, L.A.; Ruckenstein, E. *Catal. Ver. Sc. Eng.*, 26 (1), 1984, 1-58.
45. Ismagilov, Z.R.; Kerzhentsev, M.A. *Catal. Ver. Sc. Eng.* 32 (1-2). 1990, 51-103.

46. Spivey, J.J. *Catalysis Today* Vol8, A Specialist Periodic Report, Bond G.C. and Webb G. Eds. 1989, 157-203
47. Marion, M.C. PhD Thesis N° 90-02, *Université Claude Bernard Lyon 1*, 1990.
48. Masel, R.I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley Series in Chemical Engineering, 1996, 769-776.
49. Masel, R.I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley Series in Chemical Engineering, 1996, 769-776.
50. Golodest, G.I. *Heterogeneous Catalytic Reactions involving Molecular Oxygen Studies in Surface and Catalysis*, Vol. 15. Elsevier Amsterdam, 1991, 437-469.
51. Voorhoeve, R.J. H. in *Advanced Material in Catalysis*. Burton J.J and Garten R.L. Eds. Academic Press, New York 1977, 129-180.
52. Voorhoeve, R.J. H. in *Advanced Material in Catalysis*. Burton J.J and Garten R.L. Eds. Academic Press, New York 1977, 129-180.
53. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature (London)* 1972, 238, 37.72 *Química Nova*, 21(1) (1998).
54. Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* 1993, 93, 341. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* 1995, 95, 69.
55. Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* 1993, 93, 341.
56. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem.* 995, 95, 69.
57. Kamat, P. V.; *Chem. Rev.* 1993, 93, 267.
58. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* 1993, 93, 671.
59. Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr.; *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 7626.
60. Krylov, O. *Catalysis by nonmetals, Rules for catalysit selection. Physical Chemistry*, Vol. 17.
61. Academic Press New York, 1970, 168-185.
62. Kirchnerová, J. *Korean. J. Chem. Eng.* 16 (4), 1999, 427-433.
63. Bell, A.T.; Manzer, L.E.; Chen, N.Y.; Weekman, V.W.; Hegedus, L.L.; Pereira, C.J. *Chem. Eng. Proc.* 1995, 32-35.
64. Carstens, J.N.; Su, S.C.; Bell, A.T. *Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO<sub>2</sub> for the combustion of methane*. *J. Catal.* 1998. 176, 136-142.
65. Kalantar, N.A.; Lindfors, L.E. *Catalytic clean-up of emissions from small-scale combustion of biofuels. Fuel* 1998. 77, 1727-1734.
66. Epling, W.S.; Hoflund, G.B. *Catalytic oxidation of methane over ZnO<sub>2</sub>-supported Pd catalysts*. *J. Catal* 1999. 182, 5-12.
67. Lyubovsky, M.; Pfefferle L. *Methane combustion over the  $\alpha$ -alumina supported Pd catalyst: activity of the mixed Pd/PdO state*. *Appl. Catal A*. 1998. 173, 107-119.
68. Trimm, D. L.; Lam, C. W. *Chem. Eng. Sci.* 1980, Vol. 35, 1405.
69. Ribeiro, F. H.; Chow, M.; Dalla-Betta, R.A. *J. Catal* 1994. Vol. 146, 537.
70. Zhang, Y.; Xu, H.; Xu, Y.; Zhang, H.; Wang, Y.; *J. Photochem. Photobiol., A* 2005, 170, 279.
71. Zhang, Y.; Zhang, H.; Xu, Y.; Wang, Y.; *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 3490.

72. Xie, Y.; Yuan, C.; Li, X.; Mater.Sci. Eng., B 2005, 117, 325.
73. Oppenlander, T.; Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
74. Henderson, M. A.; Surf.Sci. Rep. 2002, 46, 1.
75. Shapovalov, V.; Stefanovich, E. V.; Truong, T. N.; Surf.Sci. 2002, 498, L103.
76. Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art, S.; Yoshikawa, S.; J. Solid State Chem. 2005, 178, 128.
77. Liu, B.; Zhao, X.; Zhang, N.; Zhao, Q.; He, X.; Feng, J.; Surf.Sci. 2005, 595, 203.
78. Trovarelli, C.; Leitenburg, M.; Boaro, G. Catal Today. 1999. Vol. 50, 353.
79. Kilbourn, B. T.; A Lanthanide Lanthology, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
80. Bernal, S.; Kaspar, J.; Trovarelli, A.Recent progress in catalysis by ceria and related compounds.Catal Today. 1999. Vol. 50 (2), 173-443.
81. Trovarelli, C.; Leitenburg, M.; Boaro, G. Catal Today. 1999. Vol. 50, 353.
82. Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Frety, R.; Tournayan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90.773.
83. Ricken, M.; Nolting, J.; Riess, I. J Solid State Chem. 1984. Vol. 54, 89.
84. Korner, R.; Ricken, M.; Riess, I. J Solid State Chem. 1989.Vol. 78, 136.
85. Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
86. Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
87. Rao, G.R.; Mishra, B.G. Bulletin of the Catalysis Society of India 2003. Vol. 2, 122-134.
88. Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
89. Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*,Pergamon Press: Great Britain, 1984.
90. Szabadvary, F. *EmHandbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*;Gschneidner Jr., K. A.; Eyring, L., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988, vol. 11.
91. Puche, R. S.; Caro, P.; *RareEarths - Cursos de Verano de El Escorial*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
92. Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
93. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 111.
94. Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*,Pergamon Press: Great Britain, 1984. Szabadvary, F. *EmHandbook on the Physics and*

- Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K. A.; Eyring, L., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988, vol. 11.
95. Puche, R. S.; Caro, P.; *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
  96. Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* 2005, 28, 111.
  97. Carrijo, R. M. C.; Romero, J. R.; *Quim. Nova* 2000, 23, 331.
  98. Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Carvalho, L. R. F.; *Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
  99. Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro 1994.
  100. Smektala, F.; Melscoest, I.; Fonteneau, G.; Lucas, J.; *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 239, 156.
  101. Paul, A.; *Phys. Chem. Glasses* 1976, 17, 7.
  102. Fang, B.; Iwasa, S.; Wei, Y.; Arai, T.; Kumagai, M.; *Electrochim. Acta* 2002, 47, 3971.
  103. Kostova, I.; Manolov, I.; Momekov, G.; Tzanova, T.; Konstantinov, S.; Karaivanova, M.; *Eur. J. Med. Chem.* 2005, 40, 1246.
  104. Garner, J. P.; Heppell, P. S. J.; *Burns* 2005, 31, 539.
  105. Boaro, M.; Vicario, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *Catal. Today*. 2003. Vol. 77, 407.
  106. Fallah, J.E.; Boujana, S.; Dexpert, H.; Kiennemann, A.; Majerus, J.; Touret, O.; Villain, F.; Le Normand, F. *J. Phys. Chem.* 1994. Vol 98, 5522.
  107. Bernal, S.; Calvino, J.J.; Cifredo, G.A.; Rodriguez-Isquierdo. *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99, 11794.
  108. Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J. Effects of trivalent dopants on the redox properties of CeO<sub>2</sub>.6ZrO<sub>2</sub>. *Chem Eng. J.* 2008. Vol. 171, 160-168.
  109. Rao, G.R.; Mishra, B.G. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2003. Vol 2, 122-134.
  110. Rao, G.R.; Mishra, B.G. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2003. Vol. 2, 122-134.
  111. Boaro, M.; Vicario, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *Catal. Today*. 2003. Vol. 77, 407.
  112. Fallah, J.E.; Boujana, S.; Dexpert, H.; Kiennemann, A.; Majerus, J.; Touret, O.; Villain, F.; Le Normand, F. *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, 5522.

113. Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J. Effects of trivalent dopants on the redox properties of CeO<sub>3</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>. Chem Eng. J. 2008.Vol 171, 160-168.
114. Trovarelli, A. Catal Rev. Sci. Eng. 1996.Vol. 38, 439.
115. Rao, G.R.; Mishra, B.G. Bulletin of the Catalysis Society of India 2003. Vol. 2, 122-134.
116. Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Chem. Eng. J. 2000. Vol 64, 283.
117. Inaba, H.; Tagawa, H. Solid State Ionics. 1996, 83,1.
118. Leitenburg, D. G. C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; J. Alloys Compd. 2006, 408-412, 1136.
119. Aneggi, E.; Boaro, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; J. Alloys Compd. 2006, 408-412, 1096.
120. Shinjoh, H.; J. Alloys Compd. 2006, 408-412, 1061. Larachi, F.; Top. Catal. 2005, 33, 109.
121. Gorte, R. J.; Zhao, S.; Catal. Today 2005, 104, 18.
122. Hilaire, S.; Sharma, S.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; Jen, H.-W.; Catal. Lett. 2000, 70, 131.
123. Matsumoto, S.; Catal. Today 2004, 90, 183. Coronado, J. M.; Maira, A. J.; Martínez-Arias, A.; Conesa, J. C.; Soria, J.; J. Photochem. Photobiol., A 2002, 150, 213.
124. Sugiura, M.; Catal. Surv. Asia 2003, 7, 77.
125. Bueno-Lopez, A.; Krishna, K.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; J. Catal. 2005, 230, 237.
126. Di Monte, R.; Kaspar, J.; Catal. Today 2005, 100, 27.
127. Chane-Ching, J. Y.; Airiau, M.; Sahibed-dine, A.; Daturi, M.; Brendle, E.; Ozil, F.; Thorel, A.; Corma, A.; Langmuir 2005, 21, 1568.
128. Puche, R. S.; Caro, P.; RareEarths - Cursos de Verano de El Escorial, Editorial Complutense: Madrid, 1998. Martins, T. S.; Isolani, P. C.; Quim. Nova 2005, 28, 111.
129. Fornasiero, D.; Di Monte, R.; Ranga Rao, G.; Kaspar, L.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. J Catal. 1993. Vol 139, 561.
130. Oppenlander, T.; Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
131. Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art, S.; Yoshikawa, S.; J. Solid State Chem. 2005, 178, 128.
132. Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; Catal. Today 1999, 50, 353.
133. Min, C.; Liping, F.; Xiaoming, Z. J. of Rare Earths.2006. Vol. 24, 447-450.
134. Coronado, J. M.; Maira, A. J.; Martínez-Arias, A.; Conesa, J. C.; Soria, J.; J. Photochem. Photobiol., A 2002, 150, 213.
135. Gutiérrez-Ortiz, J. I.; de Rivas, B.; López-Fonseca, R.; González-Velasco, J. R.; Appl. Catal., B 2006, 65, 191.
136. Leitenburg, D. G. C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; J. Alloys Compd. 2006, 408-412, 1136.

137. Silva, A. M. T.; Marques, R. R. N.; Quinta-Ferreira, R. M.; Appl. Catal., B 2004, 47, 269
138. Lin, S. S.; Chang, D. J.; Wang, C.H.; Chen, C. C.; Water Res. 2003, 37, 793.
139. Kundakovic, L.; Flytzani-Stephanopoulos, M. J. Catal. 1998. Vol. 179, 203-221
140. Hernandez-Alonso, M. D.; Hungria, A. B.; Martinez-Arias, A.; Fernandez-Garcia, M.; Coronado, J. M.; Conesa, J. C.; Soria, J.; Appl. Catal., B 2004, 50, 167.
141. Liu, C.J.; Yu, K.; Zhang, Y.P.; Zhu, X.; He, F.; Eliasson, B. Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion. ApplCatal B, 2004. Vol 47, 95-100.
142. Branco, J.; Ferreira, A.C.; Ferraria, A.M.; Botelho do Rego, A.M.; Gonçalves, A.P.; Violeta Girão, A.; Correia, R.; Almeida Gasche, T. J. Mol. Catal. A: Chemical. 2010. Vol. 320, 47-55.
143. Wang, X.; Li, S. Catal. Comm. 2007. Vol 8, 410-415.
144. Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. Appl. Catal. A. 2003. Vol. 244, 155-167. Braos-Garcia, P.; Meireles-Torres, P.;Rodirguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. J. Mol. Catal. A. 2003. Vol. 193. 185-196.
145. Luo, M.F.; Zhong, Y.J.; Yuan, X.X.; Zheng, X.M. Appl. Catal 1995. Vol. 162, 121-131.
146. Shao, C.; Yang, X.; Liu, Y.; Mu, R.; Guan, H. Thin Solid Films. 2005. Vol. 478, 228-231.
147. Wang, X.; Li, S. Catal. Comm. 2007. Vol 8, 410-415.
148. Qizheng, C.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Mei, L. Journal of Rare Earths. 2008. Vol. 26, p. 664.
149. Inaba, H.; Tagawa, H. Solid State Ionics. 1996, 83,1.
150. <http://www.ovidroplano.com.br/vidroaaz.asp>, acessado em 12 de fevereiro de 2012 às 15 horas e 23 minutos.
151. [http://teses.ufrj.br/COPPE\\_D/MonicaZachariasJorge.pdf](http://teses.ufrj.br/COPPE_D/MonicaZachariasJorge.pdf), acessado em 16 de fevereiro de 2012, às 17horas e 41minutos.
152. Qizheng, C.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Mei, L. Journal of Rare Earths. 2008. Vol. 26, p. 664.
153. Bozo, C. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1 (2000).
154. Juszczak, L.; Fortuna, T.; Wodnicka, K.; *J. Food Eng.* **2002**, 54, 103.
155. Gomide, R. Operações Unitárias, Edição do autor, São Paulo, 1980.
156. László, K.; Podloscielny, P.; Dabrowski, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueoussolutions. Applied Surface Science v.252 p.5752 – 5762, Setembro 2005.
157. [nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/1951/1](http://nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/1951/1), acessado em 11 de junho de 2012 às 20 horas e 26 minutos.